

A. ALTUNTEPE, 2019

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR
ÜNİVERSİTESİ



T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KATKILI GRAFEN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ALİ ALTUNTEPE

Haziran 2019

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KATKILI GRAFEN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ALİ ALTUNTEPE

Yüksek Lisans Tezi

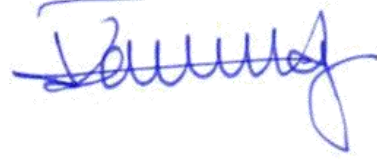
Danışman
Doç. Dr. SELAHATTİN ÇELİK

İkinci Danışman
Doç. Dr. RECEP ZAN

Haziran 2019

Ali ALTUNTEPE tarafından Doç. Dr. Selahattin ÇELİK ve Doç. Dr. Recep ZAN danışmanlığında hazırlanan “Katkılı Grafen Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Kemal ALDAŞ, Aksaray Üniversitesi



Üye : Doç. Dr. Recep ZAN, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi



Üye : Doç. Dr. Selahattin ÇELİK, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi



Üye : Doç. Dr. Bora TİMURKUTLUK, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi



Üye : Dr. Öğretim Üyesi Ali CELEN, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi



ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Doç. Dr. Murat BARUT
MÜDÜR V.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içerisindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ali ALTUNTEPE



ÖZET

KATKILI GRAFEN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ALTUNTEPE, Ali

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Selahattin ÇELİK

İkinci Danışman : Doç. Dr. Recep ZAN

Haziran 2019, 62 sayfa

Grafen grafit tabakasının en ince halidir ve bu malzeme yüksek dayanım, yüksek ışık geçirgenliği, yüksek elektriksel iletkenlik gibi birçok üstün özelliğe sahiptir. Üstün özelliklere sahip bu malzeme tabaka direnci gibi bazı istenmeyen özelliklere sahiptir. Katkılama ile bu istenmeyen özelliklerin üstesinden gelinmektedir, bu nedenle piridin, amonyak gibi nitrojen kaynağı kullanılarak kalıcı katkılama işlemi bu tez kapsamında gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, nitrojen katkılı grafen başarıyla sentezlenmiş ve Raman spektroskopisi, EDS ve XPS analizi ile doğrulanmıştır. Grafen tabakasının n tipi ve p tipi katkılamasının, sadece amonyak ile yapılan katkılı grafen sentezi ile karşılaştırıldığında hem karbon hem de azot kaynağı kullanılan piridinin tabakadaki nitrojen miktarı açısından çok daha başarılı olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte nitrojen katkılı tek katmanlı grafen az miktarda metan ile birlikte piridin kullanılarak başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Grafen filmin tabaka direncinin, katkısız grafene kıyasla azaldığı belirlenmiştir. Tabaka direncini azaltmak, optoelektronik cihazlarda, özellikle güneş hücrelerinde kullanılacak grafen için önemli bir gelişmedir.

Anahtar Sözcükler: Grafen, katkılama, Raman spektroskopisi, XPS

SUMMARY

SYNTHESIS of DOPED GRAPHENE and CHARACTERIZATION

ALTUNTEPE, Ali

Niğde Ömer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Selahattin ÇELİK

Co-Supervisor : Assoc. Prof. Recep ZAN

June 2019, 62 Pages

Graphene, a single sheet of graphite and it has high conductivity, high durability and high transparency but that has some handicaps such as high sheet resistance. Doping can be overcome this issue so, in situ doping was performed using nitrogen sources like ammonia and pyridin. Based on the conducted experiments that nitrogen doped graphene was successfully synthesized and this was confirmed by Raman spectroscopy, EDS and XPS analysis. n-type and p-type doping of the graphene layer was found to be much more successful in terms of nitrogen amount in the sheet by using pyridine that was used both carbon and nitrogen source in comparison to the doping with only ammonia. However, nitrogen-doped single layer graphene was only successfully synthesized using pyridine along with small amount of methane. It was found that the sheet resistance of the graphene film was decreased with the doping in comparison to the pristine graphene. Reducing the sheet resistance is a quiet important development for the graphene to be employed in the optoelectronic devices, in particular in solar cells.

Keywords: graphene, doping, Raman spectroscopy, XPS

ÖN SÖZ

Grafen son yılların en gözde malzemesi arasında yer almaktadır. Üstün özelliklere sahip bu malzeme birçok uygulama alanı için eşsiz malzemedir. Uluslararası anlamda birçok araştırmacı grafen adına ciddi çalışmalar yürütmektedir. Özellikle grafenin istenmeyen özelliklerinin de ortadan kaldırılarak her alanda uygulanabilirliğini sağlayabilmek adına çalışmalar yürütülmektedir. Çalışılan alanlardan biri de katkılı grafen sentezi sağlanarak grafenin elektronik uygulamalarda kullanılabilirliğini sağlamaktır.

Gerçekleştirilen tez kapsamında öncelikle tek katmanlı homojen grafen sentezi sağlanmıştır. Daha sonra başarılı bir şekilde grafen katkılanması gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar ülkemizde henüz katkılı grafen sentezi adına sunulmuş bir tez çalışması bulunmamasından dolayı önem arz etmektedir. Gerçekleştirilen çalışma ile ülkemizin belirtilen alanda yol alması adına önemli bir çalışma başarıyla sonuçlandırılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda katkılı ve katkısız grafen sentezi için önemli bilgi birikimi ve deneyim elde edilmiştir. Bu doğrultuda yapılacak bir sonraki çalışmalar için araştırmacılara ve bize ışık kaynağı olacaktır.

Yüksek lisans tez çalışmamın yürütülmesi esnasında, çalışmalarına yön veren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan danışman hocalarım Sayın Doç. Dr. Selahattin ÇELİK ve Sayın Doç. Dr. Recep ZAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans tez çalışmam esnasında tecrübelerine başvurduğum, bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen Dr. Öğretim Üyesi Ayşe SEYHAN, Dr. Öğretim Üyesi Mehmet Ali Olğar, Dr. Öğretim Üyesi Filiz KELEŞ ve Dr. Öğretim Üyesi Yavuz ATASOY ve bu tezin hazırlanması esnasında sık sık yardımlarına başvurduğum kıymetli arkadaşlarım YL Öğrencisi Emre KARTAL, Ömer Can ECER ve YL öğrencisi Meryem BOZKAYA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim ve eğitim hayatım boyunca emeklerini deneyimlerini esirgemeyen her zorlukta yanı başımda olan sevgili annem Hatice ALTUNTEPE sevgili babam Muharrem ALTUNTEPE, sevgili kardeşim Ümit ALTUNTEPE'ye ve sevgili abim Yıldırım ALTUNTEPE'ye çok teşekkür ederim.

Hayatıma dokunan sevgili öğretmenlerim Nihan Tartı, Sonnur Katırcı ve sevgili abim Serkan Katırcı'ya teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma 117M401 numaralı "Katkılı Katkısız Grafen Sentezi ve Güneş Hücresi Uygulamaları" isimli TÜBİTAK projesinden üretilmiş olup, projeye destek sağlayan Türkiye Bilimsel Araştırma ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na katkılarından dolayı teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	iv
ÖN SÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
FOTOĞRAFLAR V.B. MALZEMELER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	iv
BÖLÜM I GİRİŞ	1
1.1 Grafen	2
1.2 Grafit.....	3
1.3 Karbon Nanotüp.....	3
1.4 Fulleren	4
BÖLÜM II GRAFEN SENTEZLEME YÖTEMLERİ VE GRAFEN KATKILAMA YÖNTEMİ	5
2.1 Grafen Sentezleme Yöntemleri.....	5
2.1.1 Mekanik ayrıştırma yöntemi	6
2.1.2 Epitaksiyel büyütme.....	6
2.1.3 Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi	7
2.1.3.1 Sıcaklık	8
2.1.3.2 Zaman	8
2.1.3.3 Kullanılan gazlar ve kullanılan gazların saflığı	9
2.1.3.4 Alt-taş	9
2.2 Grafen Katkılama Yöntemleri	9
2.2.1 Üretim sırasında gerçekleşen grafen katkılama yöntemleri	12
2.2.2 Üretim sonrasında gerçekleşen grafen katkılama yöntemleri	14
2.3 Grafen Uygulama Alanları.....	15
2.3.1 Güneş hücreleri	15
2.3.2 Yakıt pilleri	16
2.3.3 Bataryalar	16

2.3.4 Süperkapasitörler.....	17
2.3.5 Diğer uygulamalar.....	17
BÖLÜM III MATERYAL METOD.....	18
3.1 Grafen Karakterizasyon Yöntemleri.....	18
3.1.1 Raman spektroskopisi	18
3.1.2 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	20
3.1.2 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	21
3.1.2 Dört nokta ölçüm cihazı (Four Point Probe)	23
3.2 Metod.....	24
3.2.1 Alt-taş temizlenmesi.....	25
3.2.2 Grafen sentezi.....	26
3.2.3 Katkılı grafen sentezi	28
3.2.3.1 Amonyak ile katkılı grafen sentezi	28
3.2.3.2 Piridin (C ₅ H ₅ N) ile katkılı grafen sentezi	30
3.2.3.3 %95 Nitrojen ve %5 amonyak karışımı gaz ile katkılı grafen sentezi	31
3.2.4 Grafen transfer adımları	31
BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA	33
4.1 Tek Katmanlı Grafen Sentezi	33
4.2 NH ₃ Katkılı Grafen Sentezi	34
4.3 C ₅ H ₅ N Katkılı Grafen Sentezi.....	46
4.4 Diboran (B ₂ H ₆) Katkılı Grafen Sentezi	51
BÖLÜM V SONUÇLAR.....	54
KAYNAKLAR	56
ÖZ GEÇMİŞ.....	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Katkılı grafen sentezleme yöntemleri ve nitrojen katkı oranları	15
Çizelge 3.1. Amonyak katkılı grafen sentezi parametreleri	29
Çizelge 3.2. Büyütme süreleri optimizasyonu	29
Çizelge 4.1. Katkılı grafene ait Raman spektroskopisi pik pozisyonları.....	36
Çizelge 4.2. Katkılı grafene ait Raman spektroskopisi pik pozisyonları.....	41
Çizelge 4.3. Katkılı grafene ait Raman spektroskopisi pik pozisyonları.....	44



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Grafen bant yapısı	3
Şekil 1.2. Karbon nanotüp yapısı gösterimi	4
Şekil 2.1. Grafen yapısının gösterimi	5
Şekil 2.2. SiC üzerine ısı uygulandıktan sonra meydana gelen grafen yapısı	7
Şekil 2.3. Alt-taş üzerinde grafen yapısının oluşumu.....	8
Şekil 2.4. Grafenin bant yapısının şematik gösterimi (a) ilk haldeki sıfır bant yapısına sahip grafen (b) p-katkılı ve (c) n-katkılı grafenin bant yapısını göstermektedir, E_f valans ve iletim bandını temsil etmektedir yapısını göstermektedir, E_f valans ve iletim bandını temsil etmektedir	11
Şekil 2.5. N-katkılı grafen yapısı.....	12
Şekil 3.1. Dört nokta ölçüm cihazı çalışma yöntemi	24
Şekil 3.2. Grafen sentezleme işlemleri	25
Şekil 3.3. Ön temizleme işlemleri sonucunda sentezlenen grafene ait Raman sonuçları	26
Şekil 3.4. Grafen sentez süreci	29
Şekil 3.5. Grafen transfer adımları	32
Şekil 4.1. Tek katmanlı grafene ait Raman spektroskopisi	34
Şekil 4.2. NH_3 artışı ile grafen kalitesini gösteren Raman spektroskopisi	35
Şekil 4.3. 5 sccm NH_3 için SEM-EDS.....	36
Şekil 4.4. 10 sccm NH_3 için SEM-EDS.....	37
Şekil 4.5. 10 sccm NH_3 için SEM-EDS	38
Şekil 4.6. C1s için elde edilen XPS sonucu.....	39
Şekil 4.7. N1s için elde edilen XPS sonucu	40
Şekil 4.8. Büyütme sürelerinin değişimi ile grafen kalitesini gösteren Raman spektroskopisi.....	41
Şekil 4.9. Büyütme sürelerinin parçalı değişimi ile grafen kalitesinin değişimini gösteren Raman spektroskopisi	43
Şekil 4.10. Nitrojen gaz karışımı katkılı ve katkısız grafenin Raman spektrumları.....	45
Şekil 4.11. C_5H_5N ile yapılan grafen sentezine ait Raman spektrumu.....	46
Şekil 4.12. Piridin ile sentezlenen katkılı grafene ait EDS-SEM sonuçları	47

Şekil 4.13. Piridin için elde edilen XPS sonucu	48
Şekil 4.14. C1s için elde edilen XPS sonucu.....	48
Şekil 4.15. Katkılı ve katkısız grafene ait Raman spektrumları	49
Şekil 4.16. Katkılama işlemi yapılmış grafene ait SEM ve EDXS sonuçları.....	50
Şekil 4.17. Piridin ve CH ₄ için elde edilen XPS sonucu.....	50
Şekil 4.18. C1s için elde edilen XPS sonucu.....	51
Şekil 4.19. B ₂ H ₆ katkılı grafene ait Raman spektroskopisi sonuçları	52
Şekil 4.20. B ₂ H ₆ katkılı grafene ait SEM ve EDS sonuçları	53



FOTOĞRAFLAR V.B. MALZEMELER DİZİNİ

Fotoğraf 3.1. Grafen karakterizasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği Raman spektroskopisi cihazı.	20
Fotoğraf 3.2. Atomik kuvvet mikroskobu	22
Fotoğraf 3.3. Grafen sentezi için kullanılan CVD sistemi.....	27
Fotoğraf 3.4. C ₅ H ₅ N'in sisteme gönderilebilmesi için tasarlanan sistem.....	30



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
$^{\circ}\text{A}$	Angstrom
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
μm	Miktometre
cm	Santimetre
$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	Elektron hareketliliği
eV	Elektron volt
k Ω	Kiloohm
m	Metre
m^2	Metrekare
m^2/g	Metrekare bölü gram
mTorr	Mili Tor
nm	Nanometre
R_s	Direnç
Rpm	Dakikadaki devir sayısı
W	Watt
$\text{W}/\text{m}^2\text{K}$	Isı iletim katsayısı
Ω	Ohm
Ω/\square	Kare başına düşen akım
ρ	Direnç
π	Pi

Kısaltmalar	Açıklama
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
B_2H_6	Diboran
C	Karbon
CCl_4	Karbon Tetra Klorür
CH_4	Metan

CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
C ₂ H ₅ N	Piridin
dk	Dakika
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
FET	Alan Etkili Transistör
FWHM	Maksimum Yarı Tam Geçirgenlik
FeCl ₃	Demir Klorür
Gofs	Grafen Oksit Köpük
H ₂	Hidrojen
h-BN	Hegzagonal Boron Nitrit
HF	Hidroflorik Asit
HNO ₃	Nitrik Asit
Li	Lityum
Li ₃ N	Lityum Nitrür
MFC	Kütle Akış Kontrolcü
MOS ₂	Molibden Disülfid
N	Nitrojen
NH ₃	Amonyak
N ₂ H ₄	Hidrazin
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Amonyum Persülfat
PMMA	Polimetil Metakrilat
RCA	Amerika Radyo Şirketi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Si	Silisyum
SiO	Silisyum Oksit
SiO ₂	Silisyum Dioksit
SiC	Silisyum Karbür
sccm	Dakikada Standart Kübik Santimetre
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi

BÖLÜM I

GİRİŞ

Grafen son zamanların en ilgi çekici yarı iletken malzemeleri arasında yer almaktadır. Birkaç atom kalınlığına sahip bu malzemeyi ilgi çekici yapan özellikleri ise; yüksek dayanımı, yüksek elektrik iletkenliği, yüksek optik geçirgenliği gibi özellikleridir. Üstün özelliklere sahip olması bu malzemeyi birçok kullanım alanında önemli bir malzeme haline getirmektedir. Grafen, güneş hücreleri, transistörler, sensörler, yakıt pilleri gibi birçok alanda uygulamalara sahiptir (Novoselov vd., 2004).

Üstün özelliklere sahip bu yarı iletkeni temel anlamda sınırlayıcı özellikleri de bulunmaktadır; sıfır bant aralığı ve yüksek tabaka direnci (sheet resistance) gibi eksiklikleri bulunmaktadır. Bu sorunlar grafenin elektronik uygulamalarını sınırlamakta ve hatta bazı uygulamalarda kullanılamamaktadır. Bu tez kapsamında grafenin sınırlayıcı özellikleri olan yüksek tabaka direncinin azaltılması için grafene katkılama (doping) işlemi uygulanmıştır ve grafenin farklı kullanım alanlarda uygulanabilirliğini arttırmaya yönelik çalışılmıştır (Bae vd., 2010).

Grafen yapısı itibariyle altıgen bal peteği (hegzagonal) örgüsüne sahip bir atom kalınlığında ($\sim 1\text{Å}$) iki boyutlu bir atomik kristaldir. Grafen karbonun iki boyutlu formu olup fulleren, karbon nanotüp ve grafit gibi diğer karbon allotroplarının temel yapı taşı oluşturmaktadır. Grafen ilk olarak 2004 yılında Andrei Geim ve Konstantin Novoselov tarafından izole edilmiştir, grafenin izole edilmesinin ardından bu iki boyutlu malzemeye olan ilgi oldukça artmıştır. 2010 yılında ise grafenin izole edilmesine katkısı olan bilim insanları Adrei Geim ve Konstantin Novoselov'a Nobel fizik ödülü verilmiştir (Katsnelson, 2007; Geim ve Novoselov, 2010).

Grafen henüz çok yeni bir malzeme olması, geniş uygulama alanlarına sahip olması ve üstün özelliklere sahip olmasından dolayı birçok araştırmacının dikkatini çekmektedir. Bunun yanı sıra grafen birçok üstün özelliklere sahip olmasına karşın grafenin bant aralığına sahip olmayışı ve yüksek tabaka direnci gibi bazı problemleri içinde

barındırmaktadır (Kim vd., 2009). Tez kapsamında görece ucuz ve geniş alanda grafen sentezine imkan vermesinden dolayı kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak tek katlı homojen grafen tabakaları sentezlenmiştir. Sentezlenen grafen için kimyasal katkılama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Katkılama işleminin başarılı bir şekilde elde edildiğini ortaya koymak amacıyla karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır. Uygulanan karakterizasyon işlemleri sonucunda grafen katkılama başarısı derecesi tespit edilmiştir ve böylece grafenin kalitesinde bahsedilen sorunlar için çözüm oluşturularak iyileştirme sağlanmıştır. Grafen üzerine ulusal anlamda çok az tez çalışması olmasına karşın literatürde grafene katkılama yapılması kapsamında herhangi bir çalışmaya rastlanamamıştır. Bu tez kapsamında gerçekleştirilecek grafen sentezi ve katkılama işlemlerinin ardından grafen için güneş hücreleri dahil birçok alanda uygulama imkanı sağlanmış olacaktır.

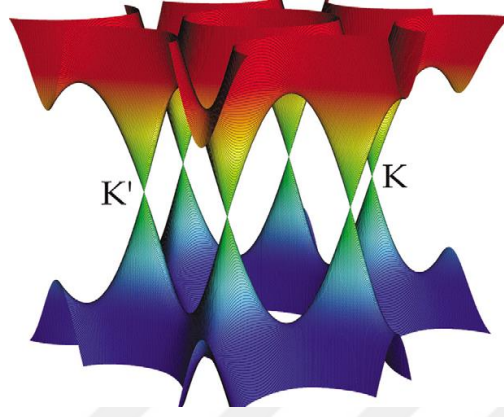
Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde gerçekleştirilmiştir.

1.1 Grafen

En temel anlamda grafen altıgen bal peteği örgüsüne ve sp^2 hibritleşmesine sahip malzeme olarak tanımlanabilmektedir. sp^2 hibritleşmesi olarak adlandırılan hibritleşme ise valans elektronik durumların karışımı olarak özetlenebilmektedir. Karbon altı elektrona sahiptir; iki elektron 1s durumunda ve 4 elektron ise 2s 2p orbitallerini dolduran valans elektronudur. 1s orbitalleri yaklaşık $E = -285$ eV civarındadır ve 1s elektronundaki bu iki elektron çekirdek elektronlar olarak adlandırılmaktadır. Bu çekirdek elektronlar atom çekirdeği ile çok güçlü bağa sahiptir fakat atomik bağlara katılmazlar. Bu nedenle karbon temelli malzemelerin fiziksel özelliklerine çok küçük etkileri vardır. C-C bağları boyunca 2s ve 2p orbitali arasındaki enerji farkı daha düşük değere sahiptir. sp^2 konfigürasyonunda 2s, p_x , ve p_y orbitalleri x ve y düzleminde 120° açı yapacak şekilde birbirlerine üç kovalent bağıyla bağlıdır. Her karbon atomu üç komşu atoma sahiptir ve hegzagonal ağ örgüsü böylece meydana gelmektedir (Katsnelson, 2007; Guo vd., 2011).

Grafen elektronik yapısı bakımından incelendiğinde ise en yakın komşu atomlar sıkı bağ ile bağlıdır. Grafen her bir hücrede 2 atoma sahiptir ve sonuç olarak 2 konik nokta oluşmaktadır her Brillouin bölgesinde. Bunun yanı sıra Brillouin bölgesinde Şekil 1.1’de

gösterildiği gibi K ve K' olarak adlandırılan bant geçiş noktaları oluşmaktadır. Bu geçiş bölgesine yakın noktalarda elektron enerjisi lineer bir şekilde dalga vektörüne bağlıdır. Brillouin bölgesinde meydana gelen spektrum ise Dirac spektrumları ile çok yakın benzerlik göstermektedir (Katsnelson, 2007).



Şekil 1.1.Grafen bant yapısı (Katsnelson, 2007)

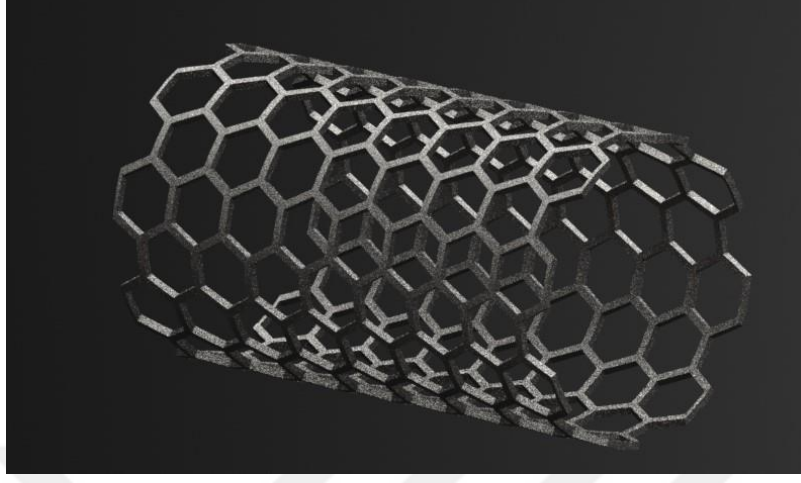
1.2 Grafit

Grafit, karbonun bir allotrobu olmakla beraber grafen yığınları anlamına da gelebilmektedir. Yumuşak, kaygan elektriksel iletkenliği yüksek bu malzeme birçok uygulama alanına sahiptir. Grafit atomları kuvvetli bağlar arasında yer almayan Van der Waals bağlarıyla birbirlerine bağlıdır. Bu nedenle ince atom katmanları birbirinde kolayca ayrılabilme yeteneğine sahiptir. Günlük hayatta kullandığımız kurşun kalem en güzel örnektir grafit için. Grafit en temel anlamda tanımlandığında ise üst üste yığılmış grafen tabakalarıdır. Grafit tabakalarının birbirlerinden ayrışmaları sonucunda ise en temel grafen yapısı elde edilebilmektedir. Grafitte tıpkı grafen gibi iyi elektriksel ve ısı iletkenliğinden dolayı birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Kelly, 1981).

1.3 Karbon Nanotüp

Karbon nanotüp yapısı altıgen bal peteği örgüsüne sahip grafen katmanlarının tüp şeklini almasıyla meydana gelmektedir, Şekil 1.2'de ise bu yapı gösterilmektedir. Karbon nanotüplerde elektriği iyi iletme, yüksek dayanıklılık gibi üstün özelliklere sahiptir. Karbon nanotüplerin yüzey alanları çok geniş olduğunda dolayı (1 gramları 500 m² yer kaplar) ve yüzeyde tutma (adsorpsiyon) özelliği yüksek olduğu için ayrıştırma

işlemlerinde ideal bir şekilde kullanılabilir. Karbon nanotüpler de grafen gibi birçok alanda uygulanabilmektedir (Tans vd., 1998).



Şekil 1.2. Karbon nanotüp yapısı gösterimi

1.4 Fulleren

İlk defa 1984 yılında R.E. Smalley ve arkadaşları tarafından grafitin lazerle buharlaştırılması sonucunda karbon atomlarının küre şeklini alması sağlanmıştır. Küre şeklinde olan bu yapı kapalı kafes yapısı olarak tanımlanmaktadır. En iyi bilinen fulleren yapısı ise C60 olarak bilinmektedir. Fullerenler de tıpkı karbon nanotüp gibi geniş uygulama alanlarına sahiptir (Thompson ve Fréchet, 2008).

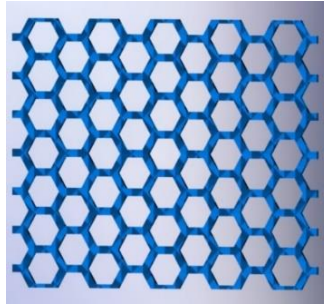
BÖLÜM II

GRAFEN SENTEZLEME YÖTEMLERİ VE GRAFEN KATKILAMA YÖNTEMLERİ

2.1 Grafen Sentezleme Yöntemleri

Grafen Şekil 2.1'de gösterildiği gibi altıgen bal peteği örgüsüne sahip karbon atomlarından meydana gelen malzeme olarak temel anlamda ifade edilebilir. Grafen 2630 m²/g yüzey alanına, yaklaşık ~5000 W/mK termal iletkenlik değerine, yaklaşık ~200 000 cm² V⁻¹ s⁻¹ taşıyıcı hareketine sahip olması birçok alan için grafeni uygulanabilir ve eşsiz bir malzeme haline getirmektedir (Allen vd., 2009; Solís-Fernández vd., 2017).

Grafen de bulunan karbon atomları aralarında sp² hibritleşmesi yapmaktadır. Aynı zamanda, karbon atomlarının üçü sigma bağı oluşturmaktadır sahip olduğu p orbitallerinde 2pz orbitali ile de π bağı oluşturmaktadır. Pz orbitallerinde yer alan elektronlar elektronegativiteden kaynaklanan, sigma bağı üzerinden yük akışı etkisinin meydana gelmesi ile grafene elektriksel özellik kazandırmaktadır. Grafenin yüksek dayanımlı olma özelliğine sahip olmasının başlıca nedeni ise karbon-karbon bağları arasındaki bağı uzaklığının yaklaşık olarak 1,42 Å olmasından dolayıdır. Grafit ise temel anlamda grafen katmanlarının üst üste yığılmasıyla oluşan bir malzemedir; bu katmanlar ise birbirine zayıf Van der Waals kuvvetleriyle bağlıdır. Van der Waals kuvvetleriyle birbirine bağlı olmasından dolayı katmanlar birbirinden çok kolay bir şekilde ayrılabilir (Kopelevich ve Esquinazi, 2007; Aoki ve Dresselhaus, 2013).



Şekil 2.1. Grafen yapısının gösterimi

Grafen kalitesini arttırabilmek amacıyla grafenin ilk sentezlendiği günden bu yana çeşitli üretim yöntemleri geliştirilmiştir. Özellikle 2004 yılında Novoselov ve arkadaşları tarafından grafenin başarılı bir şekilde elde edilip optik ve elektriksel özelliklerinin ortaya çıkarılmasından sonra bu alanda ciddi çalışmalar yapılmıştır. Bu yöntemler temel anlamda mekanik ayrıştırma, epitaksiyel büyütme, kimyasal buhar biriktirme ve kimyasal ayrıştırma olarak dört farklı yöntemden oluşmaktadır (Wang vd., 2012).

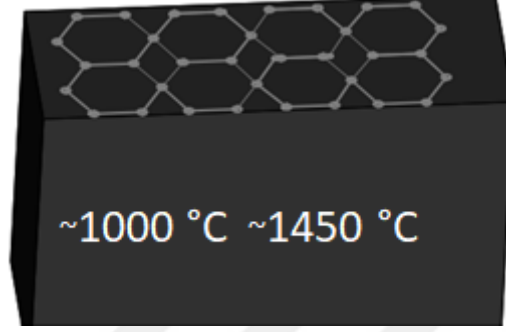
2.1.1 Mekanik ayrıştırma yöntemi

Grafit, birçok grafen katmanının yığılmış halidir. Zayıf Van der Waals kuvveti bulunmasından dolayı, yüksek saflıkta grafitten grafen üretmek mümkündür. Grafit tabakayı ayırmak için mekanik ve kimyasal yöntemler kullanılabilir. Grafit tabakadan selo bant kullanılarak grafen tabakaları ayırma işlemi bu yöntem için kullanılabilir. Başlıca işlemler arasında yer almaktadır. Mekanik ayrıştırma yöntemi yüksek kalitede grafen elde etmek için kullanılan en iyi yöntemdir. Novoselov ve arkadaşları grafen eldesini ilk olarak bu yöntemin kullanımı ile gerçekleştirmişlerdir. Mekanik ayrıştırma yöntemi yüksek kalitede grafen elde etmek için bilinen en iyi yöntem olmasına karşın geniş alanda grafen sentezine imkan vermemesi ve elde edilen grafen tabakalarında homojen yapının zor olması başlıca dezavantajlarıdır (Yi ve Shen, 2015).

2.1.2 Epitaksiyel büyütme

Bu yöntem silisyum karbür (SiC) yöntemi olarak da bilinmektedir. Termal ayrıştırma yöntemi kullanılarak yüksek sıcaklık (~1150 °C ~2180 °C) SiC alt-taşa uygulanır silisyum atomlarının buharlaştırılması ile kalan karbon tabakası ile grafen sentezi gerçekleştirilmektedir. Grafen katmanları genellikle tek kristalli 6H-SiC üzerinde büyütülmektedir. SiC yüzeye, kısa bir süre (1 ile 20 dakika), 1250 °C ile 1450 °C uygulanarak 1 katmanlı ya da çok katmanlı grafen sentezlenebilmektedir. Grafene ait katman sayısını belirleyen en önemli parametre ise sıcaklıktır. Benzer bir işlemde, Rollings ve ark. bir atom kalınlığı kadar düşük grafen filmler üretmişlerdir. Epitaksiyel olarak grafen sentezlemenin en önemli problemi ise sentezlenecek olan grafen katmanlarının kontrolüdür. Tek katmanlı grafen sentezi epitaksiyel yöntem ile daha zor bir durumdur. Ayrıca geniş alanda grafen sentezi sağlama da bu yöntem için problem oluşturmasına karşın nikel üzerine SiC kaplanması ile epitaksiyel olarak geniş alanda

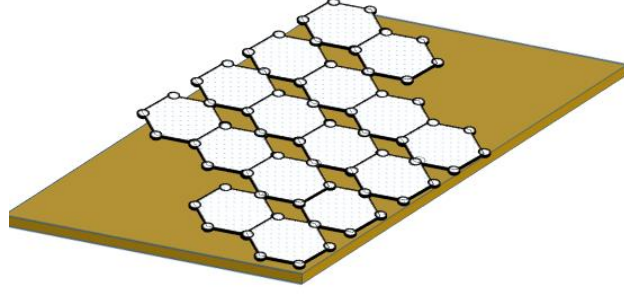
grafen sentezi gerçekleştirilmiştir bunun yanı sıra epitaksiyel büyüme için de çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Şekil 2.2.'de siyah blok ısıtma işlemi uygulanan SiC yapısını temsil etmektedir. Yüzeyde bulunan altıgen bal peteği yapı ise silisyumun yüksek sıcaklıkta buharlaşmasından sonra geriye kalan grafen yapısını temsil etmektedir (Hass vd., 2008).



Şekil 2.2. SiC üzerine ısı uygulandıktan sonra meydana gelen grafen yapısı

2.1.3 Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi grafen sentezi için bilinen en iyi yöntemlerden biridir. Bu durumun başlıca nedeni geniş alanda homojen ve düşük maliyette grafen yapısının oluşmasına imkan vermesinden dolayıdır (Solís-Fernández vd., 2017). Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ise temel olarak aşağıdan yukarıya malzeme sentezleme yöntemleri arasında yer almaktadır. Metal bir katalist üzerine kaynak olarak ve ayrıştırıcı olarak kullanılacak olan gazların belli bir sıcaklık, basınç, zaman altında uygulanması ile malzeme sentezi gerçekleştirilmektedir. Grafen için bu durum şu şekilde açıklanabilir; benzen, etilen, asetilen, metan gibi karbon kaynaklarından herhangi birinin kullanımı belirlendikten sonra bakır, nikel gibi uygun görülen alttaş üzerine karbon kaynağı ile birlikte ayrıştırıcı gaz gönderilir ve böylece CVD yöntemi ile grafen sentezi gerçekleştirilmiş olur Şekil 2.3'de bu durum gösterilmektedir. CVD ile grafen sentezi problem oluşturan durumlardan biri ise birden fazla parametrenin aynı anda optimize edilmesi gerekmektedir. Bu yöntem ile sentezlenecek olan grafen için sıcaklık, zaman, kullanılan gazlar, kullanılan gazların saflığı, alt-taş, basınç ve soğutma hızı başlıca etkili parametreler arasında yer almaktadır (Allen vd., 2009; Kim vd., 2009).



Şekil 2.3. Alt-taş üzerinde grafen yapısının oluşumu

2.1.3.1 Sıcaklık

Grafen sentezi belirlenen sıcaklık, istenilen kalitede grafen elde etmek için önemli adımların başında gelmektedir. Genellikle 1000 °C optimum sıcaklık kabul edilmektedir; fakat belirlenen bu sıcaklık alt-taşa göre değişiklik göstermektedir. Alt-taş olarak tercih edilen metal katalistin erime noktası göz önünde bulundurularak uygun sıcaklık belirlenmektedir (Li vd., 2010b).

2.1.3.2 Zaman

Yüksek kalitede grafen sentezi için önemli parametrelerden bir diğeri zamandır. Grafen sentezi için genel anlamda zaman ölçütleri ısıtma süresi, tavlama süresi ve büyütme süresi olarak üç ana bölüme ayrılabilir. Tavlama süresi içerisinde belirlenen sıcaklık altında alt-taş üzerinde büyüme noktalarının oluşması için kullanılan alt-taş yüzeyinin karbon difüzyonuna hazırlama adımı olarak görülebilir. Büyütme süresi ise; bu adımda ise karbon kaynağı olarak belirlenen gaz ve bununla birlikte ayrıştırıcı olarak kullanılan gazı aynı anda sisteme dahil edilir ve böylece karbon atomlarının alt-taş yüzeyine difüzyonu ile grafen katmanları elde edilmektedir. Kullanılan alt-taş bu durum içinde zaman ölçütünü belirlemek için önemli bir adım oluşturmaktadır. Bundan dolayı grafen üzerine büyüme noktaları adı verilen noktaların oluşup büyütme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleşebilmesi için doğru zamanı belirlemek önemli bir parametre oluşturmaktadır (Solís-Fernández vd., 2017).

2.1.3.3 Kullanılan gazlar ve kullanılan gazların saflığı

Grafen sentezi için karbon kaynağı olarak benzen, etilen, metan gibi çeşitli gazlar kullanılabilir. Belirlenen karbon kaynağı kullanımını da grafen kalitesini doğrudan etkileyebilmektedir. Aynı zamanda kullanılan gazların saflığı da grafen kalitesini etkileyen parametreler arasında yer almaktadır. Bu kapsamda yüksek saflık derecesine sahip gazların kullanımını ile grafen kalitesi belli bir ölçüde iyileştirilebilmektedir.

2.1.3.4 Alt-taş

Grafene sentezi için bakır, nikel, platin, iridyum gibi birçok katalist kullanılabilir. Kullanılan alt-taş grafen sentezi için belirlenecek olan sıcaklık ve süre için de önemli bir adım oluşturmaktadır. Genellikle bakır ve nikel alt-taşlar diğer parametrelerde (ucuzluk, homojenite, karbon çözünürlüğü, tek katmalı yapı vb.) göz önünde bulundurulduğunda grafen sentezlemek için yaygın olarak tercih edilmektedir. Bakırın düşük karbon çözünürlüğüne sahip olması tek katmanlı grafen yapısının oluşumuna daha rahat imkan vermektedir. Nikelin karbon çözünürlüğü yüksek olması ise nikel üzerinde daha çok, çok katmanlı grafen yapısının oluşmasına imkan vermektedir. Belirtilen durumlar gibi diğer durumlarda farklı katalistler için de göz önünde bulundurularak uygun alt-taş seçimi yapılmaktadır.

2.2 Grafen Katkılama Yöntemleri

Birçok üstün özelliği bünyesinde bulunduran grafen yasak enerji aralığı olmadığından genellikle sıfır-aralıklı yarı iletken olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca üstün özelliklere sahip bu malzemenin yüksek tabaka direncine sahip olması da grafenin kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Bant aralığının olmayışı grafenin elektronik uygulamalarda kullanılmasını sınırlamaktadır, çünkü bu durum grafen tabanlı elektronik devrelerin kapatılmasını imkansız hale getirmektedir. Bu nedenle grafen de bant aralığı yaratmaya çalışmak ve tabaka direncini düşürmek grafen elektroniğinde temel çalışma alanı haline gelmiştir. Araştırmacılar grafeni modifiye edip bant aralığı açmak için boyut azaltma (nanoribbon ve quantum dots gibi) kusur oluşturma, katkılama (gaz, yabancı atom ve moleküllere maruz bırakmak) ve iki tabakalı grafen için elektrik alanı uygulamak gibi teknikler geliştirmişlerdir. Bunun yanında araştırmacılar grafenin elektronik

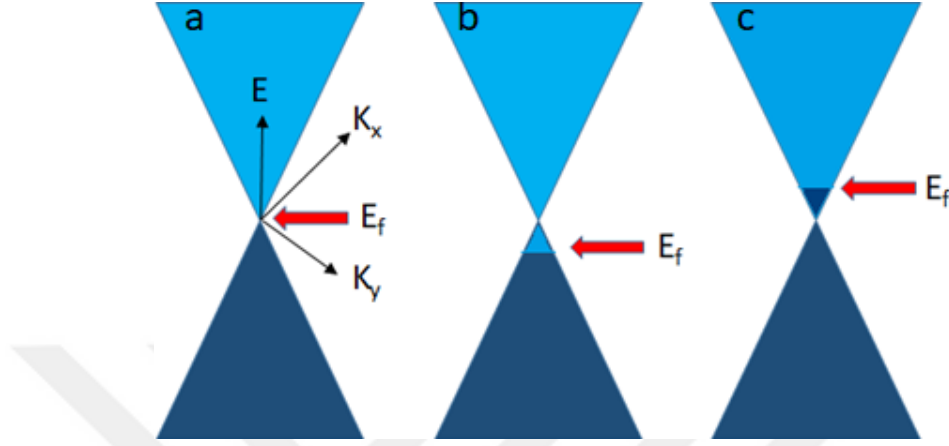
uygulamalarda kullanımı için bant aralığının yanı sıra üzerine yerleştirildiği zeminin de çok büyük etkiye sahip olduğunu gösterdi. Özellikle yüksek kaliteye sahip grafenin üretildiği (mekaniksel ayrıştırma) SiO₂ zeminlerin homojen olmayan yüzeyi ve yüklü safsızlıklardan dolayı grafenin sahip olduğu gerçek iletkenlik seviyesine ulaşamamıştır. Bu nedenle farklı yüzey/zemin arayışlarının sonucu olarak hegzagonal boron-nitrit (h-BN) ve son dönemlerde dichalcogenides (MoS₂, WS₂) gibi diğer iki boyutlu malzemeler kullanılmaya başlanmıştır. Bu yüzeyler grafenin elektriksel özelliklerini iyileştirmekle birlikte grafenin bu malzemeler ile kombinasyonu (heterostructures) kapasitör ve alan etkili transistör olarak kullanılabilen yeni yapılar elde edilmesini de sağlamıştır (Panchakarla vd., 2009; Solís-Fernández vd., 2017).

Bu nedenlerle elektronik özellikleri kontrol edilebilen yüksek kaliteli ve büyük ölçeklerde üretim yapabilmek grafenin endüstriyel uygulamaları için oldukça büyük öneme sahiptir. Çünkü grafenin bazı optik ve elektronik özellikleri bant aralığı ile direkt ilişkili olup, yokluğunda grafenin kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Bu amaçla (yarı iletken teknolojisinde) uygulanabilecek en basit ve yaygın olarak kullanılan yöntem katkılamadır. Katkılama, grafenin bant yapısını değiştirerek yasak enerji aralığının oluşumu ve tabaka direncini düşürmek gibi elektronik özelliklerin kontrolünü sağlamanın yanı sıra fiziksel ve kimyasal özellikleri de farklılaştırmakta ve böylece grafenin istenilen uygulamalarda kullanılmasını mümkün hale getirmektedir.

Katkılama, bir malzemenin elektronik, kimyasal, optik ve manyetik özelliklerini iyileştirmek için bilinen en etkin yöntemlerden biri olup, yarı iletken teknolojisinde oldukça yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Bu anlamda katkılama üstün özellikleri ile öne çıkan grafenin birçok uygulamadaki performansını arttırmak ve özellikle önemli eksikliği olarak görülen yasak enerji aralığı oluşturabilmek için gereklidir (Agnoli ve Favaro, 2016).

Grafenin ve diğer karbon malzemelerin katkılanması amacıyla birçok farklı yabancı atom (dopant) kullanılabilmesine rağmen daha çok nitrojen ve bor tercih edilmektedir. Bunun temel sebepleri arasında nitrojen ve borun atomik boyut ve ağırlıklarının karbon atomuna yakın değerlerde olması ve valans bandında nitrojen ve bor için sırasıyla beş ve üç elektrona sahip olması bulunmaktadır. Bu valans elektronları karbon atomları ile bağ kurarak Fermi seviyesini değiştirerek katkılama sağlamaktadır. Çünkü grafen de Fermi

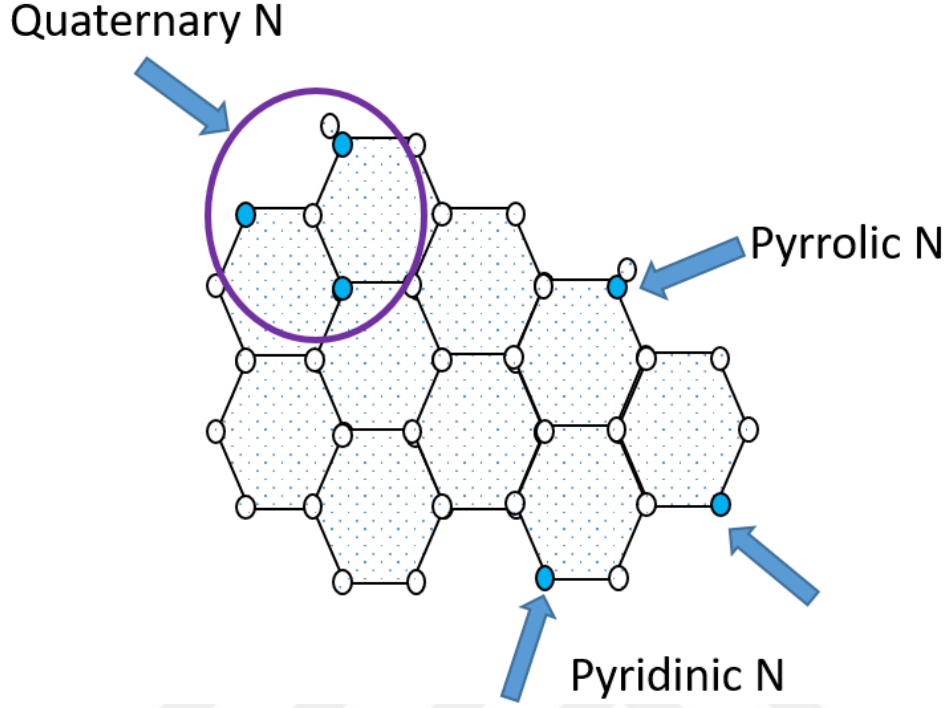
seviyesi Dirac noktasına denk gelmektedir, ancak bu seviye nitrojen katkılması ile Dirac noktasının üstüne çıkarak n-tipi davranışı, bor katkısı ile de Fermi seviyesi Dirac noktasının altına inerek p-tipi davranışı sağlamaktadır. Bu durum Şekil 2.4'te gösterilmiştir (Yadav ve Dixit, 2017).



Şekil 2.4. Grafenin bant yapısının şematik gösterimi (a) ilk haldeki sıfır bant yapısına sahip grafen (b) p-katkılı ve (c) n-katkılı grafenin bant yapısını göstermektedir, E_f valans ve iletim bandını temsil etmektedir

Grafen katkılama işlemi ise en genel anlamda p-katkılı grafen ve n-katkılı grafen olmak üzere iki ana başlık altında toplanabilmektedir. Grafen yapısına nitrojen katkılması ile karbon kafes yapısında üç ortak bağ konfigürasyonu görülmektedir. Karbon kafes yapısında görülen bu konfigürasyonlar ise “quaternary N” veya “grafitik N”, “pyridinic N” ve “pyrrolic N” olarak adlandırılmaktadır. Genel olarak pyridinic N 2 karbon atomuyla birlikte kenarlarda veya kusurlarda gözlemlenir, bir p elektronu π sistemine katkıda bulunmaktadır. Pyrrolic N’de ise bu durum N atomları 2 p elektronu ile π sistemine katkıda bulunmaktadır. Quaternary N yapısında N atomları karbon atomları ile yer değiştirmektedir hegzagonal halka içerisinde. Bu durum şekil 2.5’de karbon halkaları üzerinde temsili olarak ifade edilmektedir (Guo vd., 2011; Yadav ve Dixit, 2017). Katkılı grafen için kalıcı katkılamanın başarılı olup olmadığının en etkili tespiti ise Quaternary N olarak adlandırılan yapının oluşmasına bağlıdır. Pyridinic N ise daha çok kenar bölgelerde ve kusurlarda oluşan yapı olarak tanımlanabilmektedir. Katkılanmış grafen yapısında ortaya çıkan N tiplerinin belirlenmesi işleminin en etkili yolu XPS karakterizasyonu yapılmasıdır. Her N tipinin gösterdiği bağ enerjisine göre N tipleri hakkında yorumlama net bir şekilde yapılabilmektedir. Ayrıca belirtilen yöntem ile

katkılamanın başarılı olup olmadığı ve başarılı ise katkılama yüzdesinin ne kadar olduğu belirlenebilmektedir.



Şekil 2.5. N-katkılı grafen yapısı

p-katkılı grafen ve n-katkılı grafen sentezi için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemleri ise en genel anlamda üretim sırasında gerçekleşen katkılama yöntemleri ve üretim sonrasında gerçekleşen katkılama yöntemleri olarak ayrılabilir.

Üretim sırasında yapılan kimyasal grafen katkılama için arc-discharge, CVD ve solvothermal gibi standart grafen üretiminde kullanılan birçok farklı teknik kullanılmakta iken üretim sonrasında yapılan katkılama için asit, metal-cloride, organik malzeme, metal buharlaştırma, plazma ve elektrostatik alan uygulama gibi teknikler kullanılmaktadır.

2.2.1 Üretim sırasında gerçekleşen grafen katkılama yöntemleri

Üretim sırasında yapılan katkılama, üretim sonrası yapılan katkılamaya kıyasla daha homojen ve kalıcı olmaktadır, çünkü katkılama atomları (nitrojen ve bor) grafen örgüsüne (bal peteği örgüsü) karbon atomları ile yer değiştirerek (substitutional) girmektedir. Aksi durumda katkılama zaman içinde azalmakta ve kararlılığını yitirmektedir, bu da üretilen n-

tipi veya p-tipi grafenin endüstriyel uygulamalarda kullanımını sınırlamakta ve zorlamaktadır. Özellikle de endüstriyel uygulamalar için malzeme kararlılığı ve devamlılığı güvenilirlik için vazgeçilmez özelliklerden olduğundan katkılamının kalıcılığı çok önemlidir.

CVD yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi en gelişmiş sentez tekniklerinin başında gelmektedir. Bor katkılı grafen, nitrojen katkılı grafen, karbon nanofiber gibi çeşitli karbon nano malzemeler sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal buhar biriktirme yöntemin nitrojen katkılı ve bor katkılı grafen sentezinde başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. CVD yöntemi katkılama için, bir metal katalizör alt-taş olarak kullanılır, nitrojen içeren bir gazla karıştırılmış bir karbon kaynağı gazı veya yalnızca nitrojen kaynağına sahip gaz, yüksek sıcaklıkta sisteme gönderilir ve kullanılan ayrıştırıcı gazlar ile N- ya da B- atomları metal katalist yüzeyine çökme yoluyla difüze olur ve böylece n-katkılı ya da p-katkılı grafen elde edilmektedir. Gaz karışımı dışında n-katkılı grafen elde etmek için sıvı organik öncüler de kullanılır. Çeşitli öncüllerin karşılaştırmalı incelemesi, sıvının hassas iskelet bağlarının kesin olduğunu göstermektedir. CVD tekniği ile n-tipi katkılama için; sisteme karbon kaynağına ek olarak, amonyak, nitrojen gazı veya üre nitrojen kaynağı olarak eklenmektedir. Bu yaklaşımla birlikte karbon ve nitrojen kaynağı olarak tek bir malzeme (triazine, pyridine, monoethanolamine) kullanılarak grafen katkılaması gerçekleştirmek mümkündür. Benzer şekilde p-tipi katkılama için de karbon kaynağına ek olarak bor kaynağı olarak, bor tozu, boric asit, diborane veya boron trichloride kullanılmaktadır (Wei vd., 2009; Zhang vd., 2011).

Arc-discharge yöntem

Arc-discharge yöntemi, bir karbon kaynağını, genellikle grafiti yüksek sıcaklıkta buharlaştırmak suretiyle karbon nanotüp ve katkılı karbon nanotüp elde etmek için uygulanan başka bir sentez tekniğidir. Bu yöntemde her iki elektrot grafit çubuklara bağlanır daha sonra akım altında tutulur. Çubuklarla birlikte discharge ortaya çıkar sonuç olarak plazma meydana gelir. Anot kısmına amonyak karışımı gaz veya saf nitrojen buharlaştırılarak n-katkılı grafen sentezi gerçekleştirilmiş olur. Geniş alanda n-katkılı grafen sentezi için saf grafitte doğru akım uygulanmasıyla birlikte çok katmanlı grafen

yapısı elde edilir. Bu yöntemle sentezlenen grafen için homojen yapı oluşturulması ve tek katmanlı grafen yapısı elde etmek diğer yöntemlere göre daha zor olmaktadır (Li vd., 2010a).

Solvotermal yöntem

Solvotermal yöntem n-katlı grafen sentezi için uygulanan yeni yöntemler arasında yer almaktadır. Yaygın olarak kullanılan yöntemi ise tetraklormethan (CCl_4) ve lityum nitrit (Li_3N) karıştırılır argon akışı altında paslanmaz çelik otoklav içerisinde bu işlem gerçekleştirilmektedir. Buna benzer olarak birkaç farklı işlemde bu yöntem için geliştirilmiştir (Deng vd., 2011).

2.2.2 Üretim sonrasında gerçekleşen grafen katkılama yöntemleri

Grafen katkılama işlemi için en önemli dikkat edilecek noktalardan bir diğeri ise kalıcı katkılama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş olmasıdır. Üretim sonrasında gerçekleşen grafen katkılama yöntemleri, üretim sırasında gerçekleşen grafen katkılama yöntemleri ile kıyaslandığında katkılama işleminin kalıcılığı üretim sonrasında gerçekleşen grafen katkılama yöntemlerinde daha başarılı olduğu görülmektedir (Guo vd., 2011).

Termal iyileştirme yöntemi

Termal iyileştirme metodolojisi yüksek sıcaklıkta n-katlı grafen elde etmeye dayanmaktadır. Bu yöntemde grafen oksit yapısı yüksek sıcaklıkta tavlanır amonyak akışı altında. Grafen oksitin tavlanması yerine üre de kullanılabilir. Bu yöntemle elde edilen n- katkılması sınırlı derecede kalmaktadır (Yadav ve Dixit, 2017).

Plazma iyileştirme yöntemi

Nitrojen plazma atmosferi altında gerçekleşmektedir. Nitrojen plazma atmosferi sırasında nitrojen atomları kısmen karbon atomları arasına yerleşebilmektedir. İlk olarak bu yöntem karbon nanotüpler için uygulanmıştır daha sonra grafen için de uygulamaları geliştirilmiştir. Bu yöntemde elde edilecek olan nitrojen katkılama oranını plazmanın

uygulanacağı süre belli bir noktaya kadar etkileyebilmektedir (Yadav ve Dixit, 2017; Xu vd., 2018).

Hidrazin hidrat (N₂H₄) yöntemi

Hidrazin hidrat yöntemi grafen oksitten grafen sentezleme işlemi için yaygın olarak kullanılmaktadır. N-katkılı grafen sentezi için bu yöntemde indirgenmiş grafen amonyak ve hidrazin karışımı içerisinde katkılanmaktadır. Bu yöntemle gerçekleştirilen katkılama işleminde yüksek oranda nitrojen katkılanması sağlanabilmektedir. Verilen tüm katkılı sentezleme yöntemleri için literatürde mevcut çalışmalar bulunmaktadır. Çizelge 2.1’de bu uygulanan yöntemler ve grafen katkılama oranları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Katkılı grafen sentezleme yöntemleri ve nitrojen katkı oranları

Sentezleme Yöntemleri	Nitrojen içeriği (%)		Uygulama Alanları
Arc discharge	-		(Panchakarla vd., 2009)
CVD	1.2-8.9		Alan etkili transistör (Wang vd., 2012)
Plazma iyileştirme	8.5		Elektrokimyasal (Shao vd., 2010)
Termal İyileştirme	2.8		Lityum iyon bataryalar (Li vd., 2011)
Pyrolysis	7.86		Elektrot (Lin vd., 2012)
Donmuş-kuru grafen tavlama	7.6		Güneş Hücreleri (Kim vd., 2009)
Grafen oksit köpük (GOFs) Solvotermal yöntem	-		Hücre ve doku görüntüleme (Liu vd., 2013)
Co-polymerization (B, N) co-katkılı	N 9,17	B 13,47	Bataryalar (Cai vd., 2016)

2.3 Grafen Uygulama Alanları

Katkılı grafen geniş kullanım alanlarına sahip olan grafenin kullanım alanlarını geliştirmeye katkı sağlamaktadır. Genel anlamda grafen güneş hücreleri, gaz sensörleri, transistörler, yakıt pilleri gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılabilir.

2.3.1 Güneş hücreleri

Grafen, hem saydam iletken elektrot olarak hem de saydam iletken elektrotla birlikte güneş hücrelerinde kullanılabilir. Genellikle güneş hücrelerinde saydam iletken elektrot olarak kullanılan indiyum kalay oksit yerine katkılı grafenle alternatif sunulmaya

çalışılmaktadır. Grafenin yüksek ışık geçirgenliğine ve çalışma fonksiyonun yüksek olması grafenin güneş hücrelerinde kullanılması açısından güçlü bir aday yapmaktadır. Özellikle katkılı grafenin tabaka direncinin düşürülmesiyle birlikte grafenin güneş hücrelerinde kullanımına yönelik çalışmalar hızla artmaktadır. Fakat ticari boyutta güneş hücreleri için henüz istenilen verimlilik seviyesine ulaşamamıştır (Yin vd., 2014).

2.3.2 Yakıt pilleri

Grafen yakıt pillerinde elektrokatalist olarak kullanılabilir. Yakıt piller için elektrokatalist olarak soy metallerden olan platin veya paladyum yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu soy metallerin uygulama açısından pahalı oluşu ve doğada az bulunmalarından dolayı çeşitli alternatifler aranmaktadır. Grafen diğer metallerle kıyaslandığında daha iyi elektrokatalist özellik göstermesinden dolayı güçlü bir aday olmaktadır bu anlamda (Rideal ve Wright, 1926).

Oksijen azaltma reaksiyonlarına yönelik çalışmalar da yakıt pilleri için birçok araştırmacı tarafından tartışılan konular arasındadır. Bu anlamda da n-katkılı grafen ile çeşitli yöntemler ve uygulamalar geliştirilmiştir. n-katkılı grafenin yüksek elektrokatalitik aktivite göstermesinden dolayı oksijen azaltma reaksiyonları için tercih edilmektedir (Yu vd., 2011).

2.3.3 Bataryalar

Batarya çeşitlerinden olan lityum iyon bataryaları yüksek performanslarından dolayı birçok elektronik uygulamalarda kullanılmaktadır. Karbon nanotüp gibi karbon malzemelerin keşfi ile birlikte lityum iyon pillerin gelişimi de hızlanmıştır. Bunun yanı sıra özellikle grafenin keşfi ile beraber lityum iyon pillere karbon kaynaklı malzemelerin uygulaması hızlanmıştır. p-katkılı grafene ile n-katkılı grafenin belirtilen bataryalarda kullanılmaya başlanmasıyla birlikte katkısız grafene kıyasla çok daha iyi elektrokimyasal özellikler gösterdiği anlaşılmıştır. Bu kapsamda yapılan araştırmalar sonucunda katkılı grafenin daha fazla Li^+ iyonlarını tutma kapasitesine sahip olduğu anlaşılmıştır.

Katkılı ve katkısız grafenin bataryalar için uygulamaları yalnızca lityum iyon pilleri ile sınırlı olmayıp sodyum iyon pilleri gibi daha birçok pil çeşidi için uygulama alanına

sahiptir. Grafen uygulamaları ile birlikte pillerin sahip oldukları verim arttırmaya yönelik çalışmalar devam sürmektedir (Zheng vd., 2019).

2.3.4 Süperkapasitörler

Süperkapasitörler alternatif enerji depolama kaynakları olarak kullanılan sistemlerdir. Süperkapasitörler pillerle kıyaslandığında enerjiyi daha hızlı depolayıp yayarlar. Mevcut bulunan kapasitörlerin tamamında voltaj sınırları vardır. Elektrostatik olarak bilinen kapasitörler yüksek voltajlarda çalışabilirken süperkapasitörlerin çalışma aralıkları 2.8 volt ile sınırlanmıştır. Bunun en temel sebebi yüksek voltajlar süperkapasitörlerin ömrünü sınırlamaktadır. Kapasitörlerin ömrünün kısa olması ise başlıca problemlerinin arasında yer almaktadır. Katkılı grafenin ise kapasitif özellikler sergilemesinden dolayı süperkapasitörlerin geliştirilmesinde önemli adımlardan biri olarak görülmektedir. Yapılan katkılı grafen uygulamalarında grafenin süperkapasitörlerde yüksek enerji ve güç yoğunluğu göstermesinden dolayı gelişiminde önemli rol aldığı gösterilmiştir (Wang vd., 2009; Zhang ve Zhao, 2009).

2.3.5 Diğer uygulamalar

Günümüzde, yukarıda belirtilen uygulamaların yanı sıra, katkılı grafen ayrıca alan etkili transistörler (FET), yüksek performanslı polimer dahil diğer umut verici alanlarda da kullanılmıştır. Bunu yanı sıra ışık yayan diyotlar, yeniden yazılabilir bellek malzemeleri, tıbbi uygulamalar, elektrokimyasal biyo-algılama sistemleri, vanadyum redoks aküler ve fotokataliz destekleyicileri gibi bir çok alanda geniş uygulama imkanlarına sahiptir (Xu vd., 2018).

BÖLÜM III

MATERYAL METOD

3.1 Grafen Karakterizasyon Yöntemleri

Sentezlenen grafenin kalitesini ve yapısını belirlemek amacıyla çeşitli karakterizasyon yöntemleri geliştirilmiştir. Tez kapsamında sentezlenen grafen için Raman spektroskopisi, 4 nokta uç ölçüm cihazı, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Elipsometre ile elektrik optik ve karakteristik karakterizasyonlar katkılı grafen için gerçekleştirilmiştir.

3.1.1 Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi fikri ilk olarak 1928 yılında C.V. Raman tarafından oluşturulmuş ve bu keşfinden dolayı 1931 Nobel Fizik Ödülü'nü almıştır. Şiddeti yüksek monokromatik bir ışın ile etkileşime geçen moleküller, ışığı absorbe edemiyorsa ışık saçılmasının ortaya çıkmasına neden olurlar. Raman spektroskopisinin temel anlamda, malzemenin GB ya da NIR monokromatik ışından oluşan gücü yüksek lazer kaynağıyla ışınlanmasından sonra, saçılma uğrayan ışının bilinen bir açıdan ölçümüdür. Raman Spektroskopisi maddenin tüm hallerinin titreşim, dönme ve buna benzer düşük frekans değerine sahip durumlarının incelendiği spektroskopik bir tekniktir (Colthup, 2012).

Işık saçılma durumunda saçılan ışığa ait enerjinin büyük bir kısmı madde ile etkileşime uğrayan ışığın enerjisi seviyesine eşit olur ve ortaya çıkan elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Elastik saçılmaya uğrayan ışığın dışında çok az da olsa ışığın belli bir kısmı elastik olmayan saçılma yapar bu saçılma durumu ise Raman saçılması olarak adlandırılır (Long, 1977).

Grafen karakterizasyonu için ise Raman spektroskopisi önemli karakterizasyon yöntemlerinden biridir. Grafen D, G, 2D olmak üzere 3 farklı Raman pikine sahiptir. D piki yapıda oluşan karbon atomlarının sp^3 hibritleşmesini göstermektedir aynı zaman kusurun temsil eden pikte D pikidir. Tek katmanlı grafen için genellikle D piki gözlemlenmemektedir. G piki karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesini göstermektedir.

Grafen yapısının ortaya koyan en önemli piklerden biri G pikidir. G pikinin belli bir oranda olması grafenin yüksek kristilanite değerini göstermektedir. 2D piki ise grafen katmanlarının iz piki olarak adlandırılabilir. Grafen katmanlarının artmasıyla doğru orantılı olarak 2D pikine ait maksimum yarı tam genişlik (FWHM) değeri de artmaktadır (Malard vd., 2009).

Elde edilen piklerin pozisyonu, şiddeti (I) ve genişlikleri, grafene ait film kalitesi, film kalınlığı, yapısal kusurlar ve kirlilikler hakkında bilgiler sağlamaktadır. 2D ve G piklerinin birbirlerine oranlanmasıyla tek katmanlı ve çok katmanlı grafen yapısı hakkında karar verilebilmektedir. Tez kapsamında, I_{2D}/I_G oranı ile sentezlenen grafenin kalitesi belirlenmiştir; bu anlamda çok katmanlı grafene ait I_{2D}/I_G oranı için bu değer 1,8-2,4 arasında ve tek katmanlı grafen için bu değer 2,5-3,0 olarak literatürde verilmiştir. Ayrıca tek katmanlı grafene ait FWHM değeri ortalama $27,5 \pm 3,8 \text{ cm}^{-1}$ olarak literatürden belirlenmiştir. Genel anlamda tek katmanlı grafende G piki için pik pozisyonu 1580 cm^{-1} ve 2D piki için pik pozisyonu 2700 cm^{-1} civarında yer almaktadır. Belirtilen pik pozisyonları kullanılan lazer tipine göre değişiklik gösterebilmektedir (Hao vd., 2010; Liu vd., 2011).

Katkılı grafen sentezi içinde grafen katkılamaasının etkili olup olmadığının anlaşılması içinde Raman spektroskopisi kullanılan yöntemler arasında yer almaktadır. Katkılı grafen için belirtilen piklerin yanı sıra G pikinin üzerinde D^* piki adı verilen bir pik ortaya çıkmaktadır. D^* oluşumu ise saçılan elektronun ilk ve son düzleminin aynı olduğu (intervalley saçılma) çift rezonant saçılma işlemi sırasındaki kusurları karşılamak için eksik momentumu tamamlamaktadır. Katkılama boyunca katkı atomları kafes yapılarında kusur meydana getirirler ve elektron katkılamaası görülür her iki süreç için de elektron ve boşluk saçılması artar ve bu durum da 2D yoğunluğunu azaltmaktadır (Zafar vd., 2013; Matsoso vd., 2016).

Grafene ait pik pozisyonlarına katkılama, katman sayısı, kusurlar, gerilmeler ve alt-taş gibi birçok faktör aynı anda etki edebilmektedir. Literatürde yapılan çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda katkılama ile G piki için yaklaşık 6 cm^{-1} değerinde pik pozisyonu kayması görülebilmektedir (Wei vd., 2009). Belirtilen pik kayması da yalnız bu değer üzerine değerlendirilmemek üzere grafen katkılamaasının gerçekleştiğine işaret etmektedir.

Yapılan grafen ve katkılama işlemleri ardında Raman karakterizasyonu Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma merkezinde yer alan Fotoğraf 3,3.1’de verilen Raman spektroskopisi cihazı ile 633 nm dalga boyuna sahip lazer yapılmıştır.



Fotoğraf 3.1. Grafen karakterizasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği Raman spektroskopisi cihazı

3.1.2 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

XPS ölçümü için karakterize edilecek olan malzeme yüzeyi X-ışınlarına maruz bırakılarak, yüzeyde bulunan atomlardan elektronların sökülmesi ile fotoelektronlar meydana getirilmektedir. Meydana gelen fotoelektronlar elektron analizörü adı verilen kısımda ölçülerek elektron bağlanma enerjileri bulunur. Bağlanma enerjisine ise elementin türü, elektronun söküldüğü orbital, elementin kimyasal durumu gibi faktörler etki etmektedir. XPS yöntemiyle; metallerin oksidasyon durumlarının belirlenmesi, polimerler, organik ve inorganik, malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin, ince filmlerin nitelik ve nicelik yönünden tespiti sağlanabilmektedir. Bunun yanı sıra metaller ve alaşımların yüzeylerinin mikroanalizi, mineral yüzeylerin analizleri, polimer analizi, tıbbi malzemelerin analizi, yüzey araştırmaları, temel anlamda atomik fizik ve kimya çalışmaları yapılabilmektedir. XPS yöntemi, küçük alan XPS çizgi-taraması, XPS kimyasal haritalama, kimyasal hal bilgisi, iletken ve yalıtkan malzemeler için malzemenin derinliği kadar elementel analiz yapabilmektedir. XPS grafen katkılama başarılı olup olmadığını belirlemeyi sağlayan en etkili yöntemdir. XPS ile yapılan

analizler sonucunda katkılamının tipine göre B oranı ya da N oranı hakkında en genel anlamda bilgi alınabilmektedir (Choudhury vd., 2010).

XPS ile grafen karakterizasyonu için Thermo Scientific K-Alpha 400 micron XPS cihazı kullanılmıştır.

3.1.2 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu malzemelerin yüzey yapısını topografik olarak incelenmesini sağlayan mikroskop çeşididir. AFM genel anlamda uç mikroskobu çeşitlerinden biridir. AFM esnek bir manivelaya sahiptir ve bu manivela bir uca sahiptir. Manivela ise genellikle silikon ya da silikon nitrür uçlardan oluşmaktadır. Uç malzeme yüzeyine belli bir noktaya kadar yaklaştırılır ve bu durumda Hooke kanunu ortaya çıkar böylece manivela bükülür. AFM'nin çalışması ise en genel anlamda kısaca şu şekilde özetlenebilir; ışık manivelaya çarptıktan sonra sivri uç tarama yapılacak olan malzemeye doğru yönelir. Daha sonra gelen ışık foto diyot algılayıcılara yansır bu işlemin ardından kuvvetlendirici olarak adlandırılan merkezde güçlendirilerek AFM kontrolcüsüne iletilir. Bu işlemin ardından elde edilen bilgiler sensöre gönderilir ve buradan işlemci yardımıyla görüntülenerek verilen elde edilmesi sağlanır (Lee vd., 2008).

AFM temel anlamda temas mod, kesikli mod ve temassız mod olmak üzere üç mod ile çalışmaktadır.

Kontak Mod

AFM için kullanılan en yaygın modlardan biridir. Taramanın uygulanacağı numune yüzeyini yakın temasta tarar numune yüzeyine uygulanan kuvvet tarama boyunca sabit kalmaktadır. Kontak mod homojen yüzeyli malzemeler için en ideal tarama yöntemlerinden biri olmasına karşın homojen yüzey yapısına sahip olmayan numuneler için de sabit kuvvet altında tarama yapılması mikroskobun uç kısmına zarar verebilecek durumun oluşmasına neden olmaktadır.

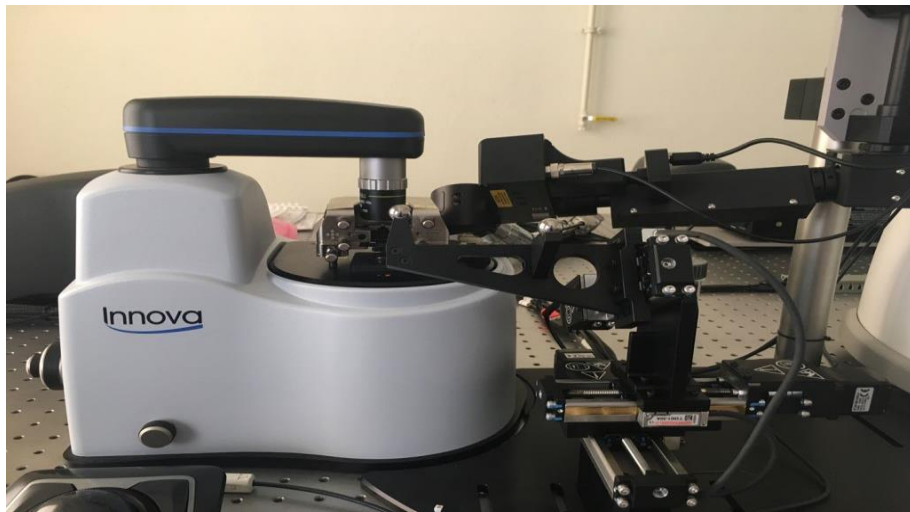
Kesikli Mod

En fazla tercih edilen mod AFM için kesikli moddur. Uygulanan kuvvetin malzemenin topografik yapısına göre değişken olması kullanılan ucun kırılma durumunu minimum duruma indirmektedir. Kesikli olarak adlandırılmasının en önemli durumlarından biri de ucun yüzey boyunca sabit hareketi yerine kesikli olarak topografik yapıya göre hareket etmesinden almaktadır. Malzeme ile malzeme yüzeyine uygulanan kuvvet de malzemenin topografik yapısına göre değişiklik gösterdiğinden en güvenli tarama yöntemlerinden biri haline almaktadır. Grafen karakterizasyonu için de yaygın olarak kesikli mod ile malzemenin yüzey taraması yapılmaktadır. Grafenin kalınlığı ve yüzey morfolojisiyle ilgili de bilgi sağlanmaktadır.

Temassız Mod

Temassız modda uç ile malzeme arasında herhangi bir temas yoktur. Uç ile malzeme yüzeyi arasında Van Der Waals kuvvetleri etkindir. Temassız modda topografik yapıyı elde etmek amacıyla yaygın olarak kullanılan yöntem arasındadır.

Tez kapsamında sentezlenen grafenin AFM karakterizasyonu ise Fotoğraf 3.2’de verilen Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde bulunan AFM ile yapılmıştır.



Fotoğraf 3.2. Atomik kuvvet mikroskobu

3.1.2 Dört nokta ölçüm cihazı (Four Point Probe)

Grafen için en önemli karakterizasyon yöntemlerinden biri dört nokta ölçümüdür bu ölçüm ile grafenin tabaka direnci belirlenebilmektedir.

Tabaka direnci (R_s) ise en genel anlamda direncin (ρ) malzeme kalınlığına (t) bölümü olarak tanımlanabilmektedir.

$$R_s = \frac{\rho}{t} \quad (3.1)$$

Bu denklemin birimleri ohm (Ω) için çözümlenir; ancak, bir malzemenin karesinin zıt tarafları arasındaki direnci temsil eder. Bu nedenle, Ω / \square (kare başına ohm) birimleri yaygın olarak kullanılır.

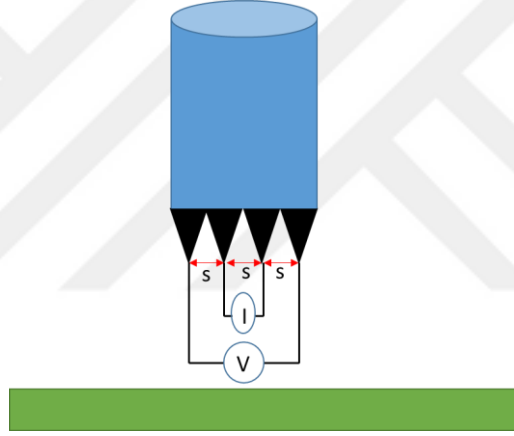
Tabaka direnci, elektrik yüklerinin birlikte hareket etmeyi amaçladığı herhangi bir ince malzeme filmi için kritik bir özelliktir. Örneğin, ince film yapıları (perovskite güneş pilleri, grafen veya organik LED'ler gibi) genellikle nanometre ile mikrometre aralığında kalınlığa sahip iletken elektrotlar gerektirir. Elektrotlar elektrik yükünü yanal olarak taşımalı ve bu işlem sırasındaki kayıpları azaltmak için düşük tabaka dirençlerine ihtiyaç duymalıdır. Bu, cihazların boyutunu büyötmeye çalışırken elektriksel yüklerin çıkarılmadan önce elektrotlar boyunca daha fazla hareket etmesi gerekeceğinden, bu daha da önemli hale gelir. Ayrıca, direnç ve iletkenlik, tabaka direnci ve malzeme kalınlığı biliniyorsa hesaplanabilir. Bu, malzemelerin elektriksel karakterizasyonu, tabaka direncini ölçerek belirlenir (Mazur vd., 2010).

Tabaka direncini ölçmek için kullanılan birincil teknik, dört noktalı bir uç kullanılarak gerçekleştirilen dört uçlu metottur (Kelvin tekniği olarak da bilinir). Akım voltaj arasındaki değişime göre sonuç vermektedir ve aşağıdaki formüle (3.2) göre çalışmaktadır:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{\Delta V}{I} = 4.53236 \frac{\Delta V}{I} \quad (3.2)$$

Bu denklem ise tüm durumlar için geçerli değildir, sadece şu durumlarda geçerlidir: Test edilen malzeme uçları arasındaki boşluğun % 40'ından daha kalın değildir ve numunenin yanal büyüklüğü yeterli büyüklüğe sahiptir. Aksi takdirde, numunenin boyutunu, şeklini ve kalınlığını hesaba katmak için geometrik düzeltme faktörlerine ihtiyaç duyulur. Bu faktörün değeri kullanılan geometriye göre değişmektedir. Şekil 3.1'de ise temsili olarak dört nokta ölçüm sisteminin çalışma prensibi gösterilmiştir.

Grafenin birkaç kiloohm'luk ($k\Omega$) tabaka direncine sahip olması bazı alanların için uygulanabilirliğini sınırlamaktadır. Bu kapsamda yapılan katkılama işlemleri ile grafene ait tabaka direncinin azaltıldığına dair yorum yapılabilmesi açısından dört nokta ölçüm yöntemi kullanılarak grafenin tabaka direnci belirlenmiştir (Valdes, 1954; Miccoli vd., 2015).

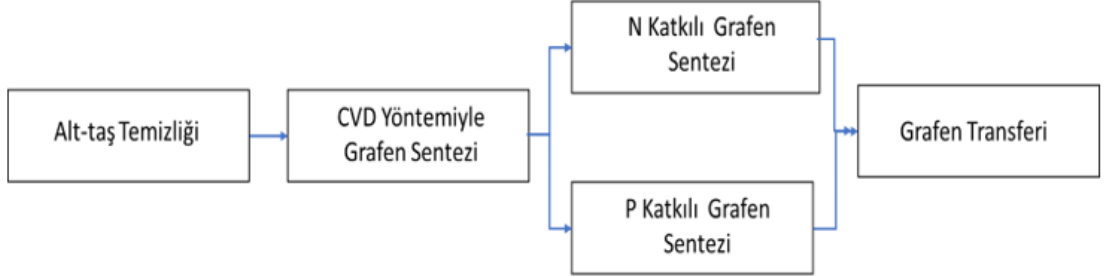


Şekil 3.1. Dört nokta ölçüm cihazı çalışma yöntemi

3.2 Metod

Tez kapsamında gerçekleştirilecek olan deneysel çalışmalar şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Öncelikle grafen sentezi için katalist olarak kullanılacak alt-taş için ön temizleme işlemleri uygulanmıştır temizleme işleminin ardından CVD yöntemiyle tek katlı homojen grafen yapısı için uygun parametreler belirlenmiştir. Belirlenen parametreler doğrultusunda en uygun grafen sentezi parametresi için n ve p katkılmasına geçilmiştir. Katkılı ve katkısız grafen sentezi için transfer uygun görülen alt-taşlara transfer işlemi uygulanmıştır.

Transfer işlemlerinin ardından grafen için karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır. Uygulanan karakterizasyon işlemleri sonucunda grafen kalitesi belirlenmiştir ve bu kapsamda uygulanan deney gruplarının başarısı belirlenmiştir.

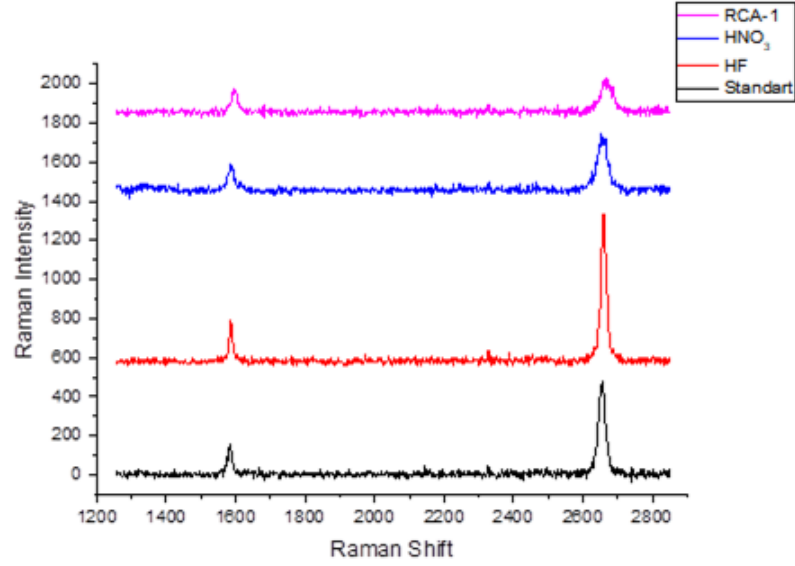


Şekil 3.2. Grafen sentezleme işlemleri

3.2.1 Alt-taş temizlenmesi

Grafen sentezleme işleminde alt-taş malzemesi olarak tercih edilen metal yüzeylerde meydana gelmiş kirlilikler ve organik kalıntılar bulunabilmektedir. Grafen sentez sürecinde grafen kalitesini etkileyebilecek düzeyde olan yüzeydeki bu kirlilik ve bazı organik kalıntılar uygun olan temizleme yöntemleriyle giderilebilmektedir, homojen yapıya sahip tek katlı grafen sentezi sağlanabilmektedir. Metal yüzeylerdeki kirlilikler ve organik kalıntılar için literatürde nitrik asit, hidroflorik asit, aseton, isopropanal, saf su gibi çeşitli yöntemler kullanılabilir.

Daha önce yapılan çalışmalarımızdan yola çıkılarak grafen sentezi gerçekleştirilecek olan bakır alt-taş için grafen kalitesini arttırmak amacıyla standart ön temizleme işlemi belirlenmiştir. Şekil 3.3’de daha önceki çalışmalarda sabit parametreler altında farklı temizleme yöntemleriyle gerçekleştirilen bakır alt-taş üzerinde gerçekleştirilen grafen sentezi için verilen Raman sonuçları verilmiştir. Hidroflorik (HF) ile yapılan ön temizleme işlemi ve standart temizleme ile yapılan ön temizleme işlemlerinin birbirine yakın olduğu belirlenmiştir. HF ile yapılan ön temizleme işleminin biraz daha başarılı sonuçlar göstermesine rağmen asitlerle yapılan ön temizleme işleminin kullanılan alt-taşa vereceği tahriş göz önünde bulundurularak standart ön temizleme işlemi uygulanmıştır (ALTUNTEPE vd.).



Şekil 3.3. Ön temizleme işlemleri sonucunda sentezlenen grafene ait Raman sonuçları

Bu kapsamda 2,5x2,5 cm ölçüsüne sahip bakır alt-taşlar sırasıyla 5 dakika aseton 5 dakika isopraponal ve 5 dakika saf su içerisinde bekletilerek ön temizleme işlemi uygulanmıştır. Uygulanan temizleme işleminin ardından bakır alt-taş üzerinde grafen sentezi gerçekleştirilmiştir.

3.2.2 Grafen sentezi

Grafen sentezi için Fotoğraf 3.3’de gösterilen 6 gaz girişine sahip 3 bölmeli CVD sistemi kullanılmıştır. Grafen sentezi için CVD fırın içerisinde bulunan kuartz tüp 10 cm çapında ve 85 cm uzunluğunda olup, grafen sentez işleminin gerçekleştiği fırın bölgesi yaklaşık 25 cm boyundadır. CVD sistemi kullanılarak gerçekleştirilen grafen sentezi işlemlerinde karbon kaynağı olarak %99,9995 saflıkta Metan (CH₄) ve hidrojen kaynağı olarak %99,9999 saflıkta Hidrojen (H₂) gazı kullanılmıştır.

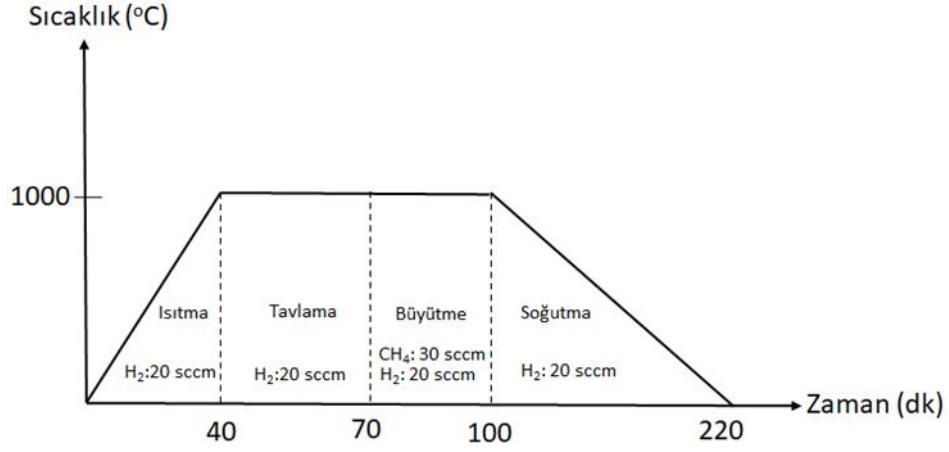


Fotoğraf 3.3. Grafen sentezi için kullanılan CVD sistemi

Alt-taş olarak bakır tercih edilmiştir. Bakırın tercih edilmesindeki en önemli nedenler düşük karbon çözünürlüğüne sahip olması ve daha ekonomik olması gibi başlıca nedenler sıralanabilir. Bunun yanı sıra bakır alt-taş üzerinde geniş alanda homojen grafen yapısının diğer bazı alt-taşlara göre daha kolay olması da bakır alt-taş üzerinde grafen sentezi işleminin önemini arttırmaktadır.

Tek katlı homojen grafen elde etmek için önceki yapılan çalışmalardan faydalanılmıştır. Bu kapsamda tavlama ve büyütme süreleri optimize edilmiştir. Katkılama işlemine geçilmeden önce bu verilerden yararlanılarak 30 dakika tavlama 30 dakika büyütme işlemi grafen sentezi için uygulanmıştır (ZAN vd., 2019). Grafen sentezi için uygulanan gaz oranları ise 20 sccm H₂ 30 sccm CH₄ olarak belirlenmiştir. Şekil 3.4’de ise grafen sentezleme işlemine ait parametreler en genel anlamda gösterilmiştir. Tüm gerçekleştirilen grafen katkılama işlemleri için belirtilen parametreler sabit tutulmuştur ve bu parametreler altında grafen katkılama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca tüm grafen sentezi işlemlerinde 1000 °C sıcaklık sabit tutulmuştur grafen sentezi işlemi ise yaklaşık olarak 10⁻¹ mTorr vakum altında gerçekleştirilmiştir.

En temel anlamda yapılan işlemler şu şekilde sıralanabilir: Ön temizleme işlemi uygulanan bakır alt-taş kuartz boru içerisine yerleştirilir. Ardından uygun görülen tavlama büyütme süreleri ve gaz oranları uygulanarak CVD içerisinde grafen sentezleme işlemi gerçekleştirilir. İşlemin tamamlanmasının ardından hızla soğutma işlemi uygulanarak grafen sentez süreci tamamlanır.



Şekil 3.4. Grafen sentez süreci

3.2.3 Katkılı grafen sentezi

Grafen katkılama işlemi için tez kapsamında kimyasal katkılama yöntemi seçilmiştir ve bu kapsamda uygun n ve p katkıları (dopant) belirlenmiştir. Sentezlenen katkılı grafen de kalıcı katkılama istendiğinden dolayı ve bu durumu sağlayan en faydalı yöntem olan üretim sırasında gerçekleşen katkılama yöntemi tercih edilmiştir. Bu kapsamda katkılama işleminin uygulanacağı parametre ilk olarak daha önce belirlenen tek katmanlı grafen sentezi için uygun olan parametreler üzerinde denenmiştir. Daha sonra uygun görülen değişiklikler doğrultusunda parametreler optimize edilmiştir

Bu amaçla n-katkılı grafen sentezi için sıvı ve gaz katkı kaynakları kullanılmıştır. Grafen katkılaması için Amonyak (NH₃), %95 Nitrojen ve %5 Amonyak karışımı gaz ve sıvı formda Piridin (C₅H₅N) kullanılmıştır. Piridin aynı zamanda karbon kaynağı olarak da kullanılmıştır.

3.2.3.1 Amonyak ile katkılı grafen sentezi

NH₃ katkılaması için öncelikle daha önce belirlenen parametreler sabit tutularak 5 sccm'den 15 sccm'e kadar 5 sccm NH₃ gaz artışı sağlanarak grafen katkılandırma işlemi gerçekleştirilmiştir. NH₃'ün sisteme gönderilme zamanı ise büyütme anında CH₄'le aynı anda gönderilerek yapılmıştır. Büyütme sırasında NH₃'ün sisteme gönderilmesinin en temel nedeni ise kalıcı katkılama işleminin başarılı bir şekilde sağlanmasının istenmesinden dolayıdır.

Büyütme sırasında farklı parametrelerde gönderilen NH_3 'ün aynı zamanda büyümeye olan etkisi incelenmiştir. Yapılan katkılama işleminin ardından gerekli görülen karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır. Bunun sonucunda uygun görülen ve optimum kabul edilen değerler için diğer parametrelerin değişimine geçilmiştir.

Optimum NH_3 değerinin belirlenmesinin uygulanan büyütme süresinin grafen katkılamasına ve aynı zamanda grafen kalitesine olan etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda öncelikle Çizelge 3.1'de verilen parametreler altında farklı büyütme sürelerinde CH_4 ve NH_3 aynı anda gönderilmiştir.

Çizelge 3.1. Amonyak katkılı grafen sentezi parametreleri

CH_4 (sccm)	H_2 (sccm)	NH_3 (sccm)	Tavlama Süresi	Büyütme Süresi
30	20	5	30	10
30	20	5	30	15
30	20	5	30	20
30	20	5	30	30

NH_3 için büyütme sürelerin optimize edilme işleminin ardından ise büyütme süreleri 2 kısım şeklinde bölünmüştür. İlk kısımda yalnız karbon kaynağı sisteme gönderilmiştir. İkinci kısımda ise karbon kaynağıyla birlikte NH_3 sisteme gönderilerek katkılamaya olan etkisi incelenmiştir. Bu adımda diğer parametreler Çizelge 3.1' de olduğu gibi sabit tutulmuştur yalnızca büyütme süreleri için değişiklikler uygulanmıştır. Bölünmüş büyütme zamanına dair parametre bilgileri Çizelge 3.2'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

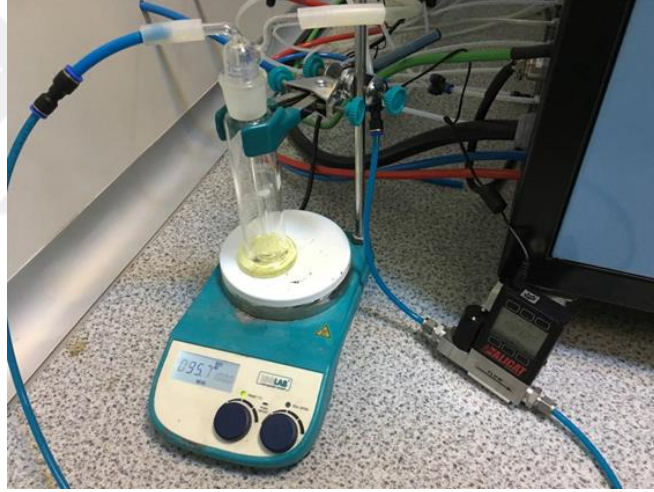
Çizelge 3.2. Büyütme süreleri optimizasyonu

NH_3 (sccm)	Tavlama Süresi (dk)	Yalnız CH_4	CH_4+NH_3
5	30	15	15
5	30	20	10
5	30	25	5

Bölünmüş büyütme zamanı parametreleriyle sentezlenen grafen için de aynı diğer parametreler için olduğu gibi belirtilen karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır.

3.2.3.2 Piridin (C_5H_5N) ile katkılı grafen sentezi

Deney grubu içerisinde başlangıçta C_5H_5N hem karbon kaynağı hem de katkıci olarak kullanılmıştır. Bu kapsamda sıvı formdaki katkıciyi CVD sistemine göndermek amacıyla mevcut CVD sistemi fotoğraf 3.8’de gösterildiği şekilde modifiye edilmiştir. Bu kapsamda yeni bir kütle akış kontrol cihazı (MFC) dışarıdan sisteme bağlanmıştır. Isıtıcı tabla üzerine su tuzağı konulmuş ve içerisinde sıvı formdaki C_5H_5N eklenmiştir. Su tuzağı içerisinde farklı akış oranlarında argon gönderilerek taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Taşıyıcı Ar gazı su tuzağı içinde 100 °C de kaynayan C_5H_5N ’in içinden geçirilerek sisteme verilerek katkılama işlemine olan etkisi incelenmiştir. C_5H_5N CVD sistemine sadece grafen büyütme sürecinde yaklaşık olarak 20-30 dakika süreyle verilmiştir, sürecin geri kalanında kullanılmamıştır. Bu adımda ayrıca H_2 akış oranı (20 sccm) yapılan tüm sentezler için sabit tutulmuştur.



Fotoğraf 3.4. C_5H_5N ’in sisteme gönderilebilmesi için tasarlanan sistem

C_5H_5N ’in hem karbon kaynağı hem de katkıci olarak kullanılmasının ardından grafen kalitesinin iyileştirilmesi açısından büyütme anında C_5H_5N ’e ek olarak çok az oranlarda (5 sccm) CH_4 eklemesi yapılmıştır. C_5H_5N yapılan CH_4 desteği ile birlikte grafen kalitesinde iyileşme olması hedeflenmiştir.

3.2.3.3 %95 Nitrojen ve %5 amonyak karışımı gaz ile katkılı grafen sentezi

Bu amaçla gaz formda olan diğer katkılama kaynağı ile işleme başlanmıştır. Bu kapsamda H₂ (20 sccm) ve CH₄ (30 sccm) oranları sabit tutularak 33 farklı reçete kullanılarak katkılı grafen sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda amonyak/nitrojen karışımı 50 sccm'den başlayarak 500 sccm'e kadar farklı aralıklarla arttırılarak ve sisteme sadece grafen sentez sürecinde verilerek sentez sırasında katkılamanın gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Katkılama işleminin ardından karakterizasyon işlemleri ile karakterize edilmiştir.

3.2.4 Grafen transfer adımları

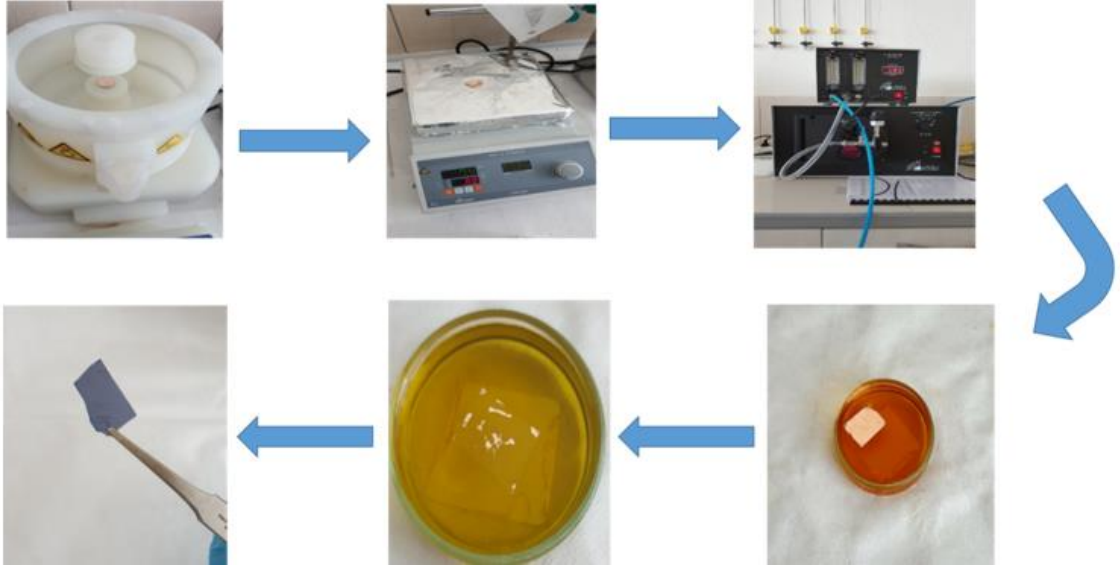
Grafen sentezi işlemlerinin ardından grafenin uygulama alanlarında kullanılabilir hale getirilmesi ya da optik ve elektriksel özelliklerini kontrol edebilmek amacıyla grafen transfer işlemi gerçekleştirilmektedir. Grafen transferi ise uygun görülen herhangi bir alt-taş üzerine yapılabilmektedir fakat elektriksel özelliklerinin tespit edilebilmesi için yalıtkan bir alt-taş tercih edilmesi gerekmektedir.

Sentezlenen grafenin karakterizasyon işlemlerinin yapılabilmesi amacıyla SiO₂, cam ve kuartz alt-taşlara transfer işlemi gerçekleştirilerek grafenin optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.

Grafen transferi için “wet transfer” adı verilen teknik kullanılmıştır. Ancak bu transfer oldukça hassasiyet ve özen gerektiren bir süreçtir ve dikkatli bir şekilde yürütülmesi gereken bir adımdır, çünkü transfer sürecinde grafen havada asılı formda olacağından bu durum beraberinde kırılabilirliği getirmektedir. Grafenin bütünlüğü bozulmadan, kontamine olmadan ve en az kimyasal kullanarak transferin başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmesi önemli bir adımdır.

Karakterizasyon ve uygulanabilirliğin sağlanabilmesi amacıyla grafenin transfer edilebilmesi için öncelikle grafen üretildiği alt-taş yüzeyinden ayrıştırılacaktır. Ancak bunu gerçekleştirebilmek için öncelikle bakır üzerinde elde edilen grafenin yüzeyi koruma amaçlı döndürmeli kaplama cihazı kullanılarak 2500 rpm ile 90 saniye poly methyl methacrylate (PMMA) adı verilen polimerle kaplanmıştır. Kaplama sonrasında

bakır yüzeyler üzerinde üretilen katkılı grafen 0.1 molar ammonium persulphate ((NH₄)₂S₂O₈) çözeltisi ve demir klorür (FeCl₃) çözeltisi ile üretildiği yüzeyden ayrıştırılmıştır. Bakır folyo (NH₄)₂S₂O₈ çözeltisi içinde çözüldükten sonra çözelti yüzeyinde bulunan katkılı grafen+polimer yapısı çözücü artıklarını uzaklaştırmak amacıyla birkaç kez saf su banyosundan geçirilmiştir. Daha sonra grafen, uygun görülen alt-taş üzerine transfer edilmiştir. Grafenin alt-taş yüzeyine transferi sonrası alt-taş ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 50-60 °C sıcaklıkta 3 dakika boyunca ısıtılarak fazla suyun yapıdan uzaklaştırılması sağlanmıştır ve sonrasında sıcaklık 80 °C ye yükseltilecek 5 dakika boyunca ısıtılmıştır. Bu işlemdeki temel amaç alt-taş ve grafen arasındaki adhezyonun artırılmasını sağlamaktır. Böylelikle grafen ve alt-taş arasında oluşması muhtemel boşluklar (buble) önlenebilecek ve kontak kusurları azaltılabilecektir. Transfer ve kurutma sonrasında kullanılan polimer tabaka aseton ile grafenden uzaklaştırılmıştır. Aseton uygulaması birkaç kez gerçekleştirilerek polimer artıkları yapıdan giderilmiştir. Transfer işleminde uygulanan adımlar genel olarak Şekil 3.5’de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Grafen transfer adımları

BÖLÜM IV

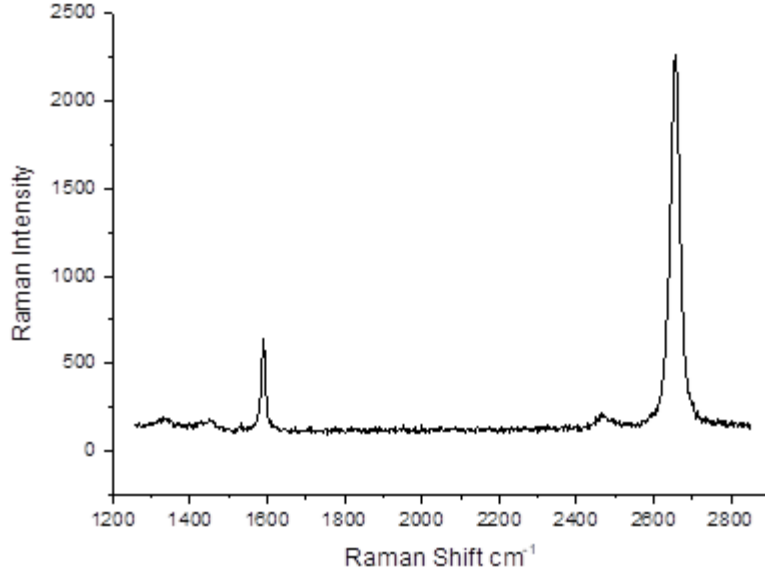
BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Tek Katmanlı Grafen Sentezi

Grafen katkılama işlemine geçilmeden önce 20 sccm H₂ 30 sccm CH₄ gaz akışı altında 30 dakika tavlama ve 30 dakika büyütme süreleri uygulanarak tek katmanlı homojen grafen yapısı elde edilmiştir. Bununla ilgili olarak ise ilk olarak Raman spektroskopisi ile karakterizasyon yapılmıştır. Verilen parametreler doğrultusunda I_{2D}/I_G oranı 3,32 FWHM değeri ise 26 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bu değerlerde sentezlenen grafenin tek katmanlı olduğunu işaret etmektedir aynı zamanda belirtilen parametreler doğrultusunda sentezlenen grafene ait Raman spektroskopisi Şekil 4.1’de verilmiştir.

Sentezlenen tek katmanlı grafen için 2D pikinin FWHM değerleri 20 cm⁻¹ ve 30 cm⁻¹ olan (tek katmanlı yapıyı ifade eden durum) 32 numuneye ait 64 farklı noktadan pik pozisyonlarının ortalama değerleri alınmıştır. Buna göre katkısız grafen filmlerin G piki pozisyonu için ortalama değer 1592 cm⁻¹ ve 2D piki için 2661 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir. Daha sonra gerçekleştirilen katkılama işlemlerinin ardından pik pozisyonlarındaki kaymalar bu değerlerle kıyaslanarak yorumlanmıştır. Böylece katkılama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleşip gerçekleşmediğine dair yorum ilk adımda Raman spektroskopisi sonuçlarına göre yapılmıştır. Katkılama işleminin başarılı olduğuna dair yorumu güçlendirmek ve desteklemek adına daha sonra uygun görülen deney grupları için diğer karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır.

Tek katmanlı grafen sentezi için optimum parametreler olarak kabul edilen parametrelere göre katkılı grafen sentezi için değişimler yapılmıştır ve bu doğrultuda katkılı grafen optimizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

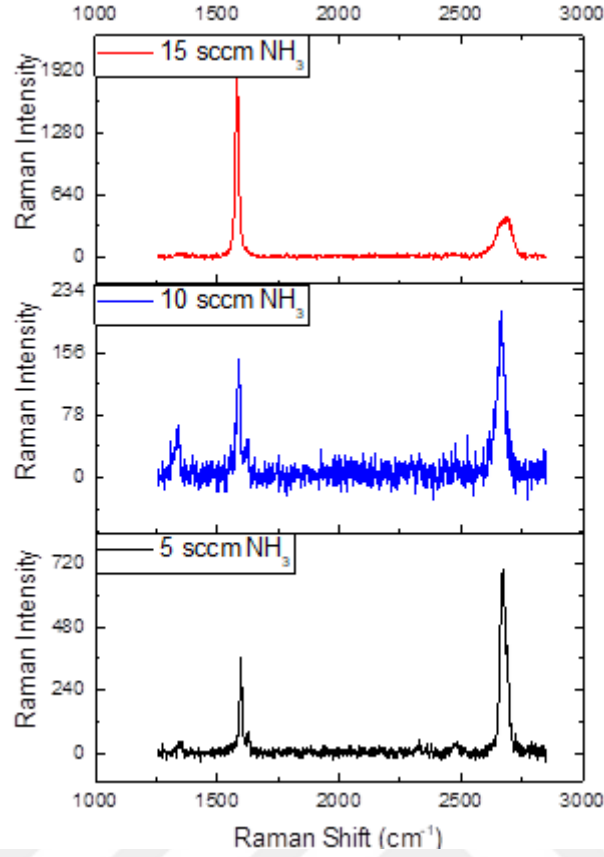


Şekil 4.1. Tek katmanlı grafene ait Raman spektroskopisi

4.2 NH₃ Katkılı Grafen Sentezi

İlk aşamada katkılı grafen sentezi, H₂ (20 sccm) ve CH₄ (30 sccm) akış miktarları sabit tutularak 5, 10 ve 15 sccm NH₃ gaz akışı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. NH₃ akışının artışı ile grafen kalitesinde azalma Şekil 4.2’de verilen Raman spektroskopisi sonuçları ile belirlenmiştir. Bu durum, NH₃ oranının artırılmasıyla birlikte büyütme sürecinde daha fazla hidrojenin bulunması ve artan nitrojen oranının yapıda kusurlara sebep olmasından kaynaklanabileceği şeklinde yorumlanmıştır.

Literatürde yapılan benzer çalışmalara bakıldığında ise NH₃ artışı ile grafen katman sayısında artış olduğu görülmüştür diğer parametrelerin sabit tutulduğu durumlar için (Zafar vd., 2013; Koós vd., 2014).



Şekil 4.2. NH₃ artışı ile grafen kalitesini gösteren Raman spektroskopisi

Katkılamanın etkili olup olmadığını anlamak amacıyla her deney grubu için pik pozisyonları belirlenmiştir. Çizelge 4.1’de verilen pik pozisyonları ile daha önce sentezlenen katkısız grafene ait pik pozisyonları karşılaştırıldığında 5 sccm, 10 sccm ve 15 sccm NH₃ ile katlandırılan grafen için G pikinde sırasıyla 5 cm⁻¹, 2cm⁻¹ ve 5 cm⁻¹ değerinde pik kaymaları meydana gelmiştir. Ayrıca, katkısız grafende görülmeyen 1620 cm⁻¹ D’ piki gözlenmiş olup, pozisyonu literatür değerleri ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır (Matsoso vd., 2016).

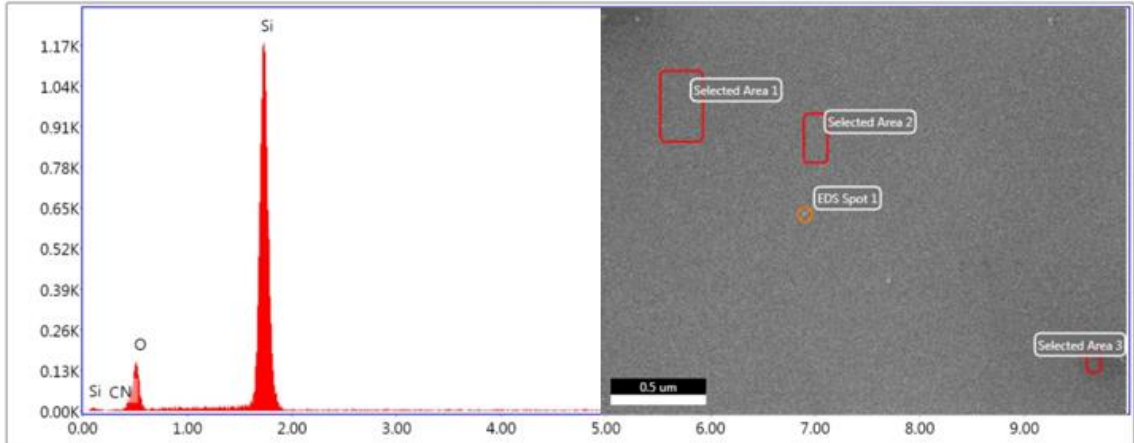
G pik pozisyonlarının değişimi kusurlar, gerilmeler, katman sayısı gibi birçok parametre etkili olabilirken katkılama da aynı zamanda G piki pozisyonunu etkileyen önemli faktörler arasında yer almaktadır. Bundan dolayı daha önce yapılan katkılama işlemlerinde de pik pozisyonlarının değişimine dair yorum yapılmıştır ve yaklaşık olarak 5 cm⁻¹ pik kayması katkılamanın gerçekleştiği izlemine oluşturmuştur. Bunun yanı sıra genelde katkılama işlemi meydana gelen D’ piki de katkılamanın gerçekleştiğine dair yorumu güçlendirmiştir (Wei vd., 2009; Matsoso vd., 2016).

Şekil 4.3 ve Çizelge 4.1’ de sunulan Raman sonuçlarından, 5 sccm, 10 sccm ve 15 sccm’lik NH₃ ile yapılan büyütmelelere ait I_{2D/G} oranları sırasıyla 2.1; 1.48; 0.20 olarak bulunmuştur. Bu değerlerden NH₃ miktarının artışı ile tek katmanlı grafen yapısından uzaklaştığı ve çok katmanlı grafen yapısına doğru gidildiği anlaşılmıştır.

Çizelge 4.1. Katkılı grafene ait Raman spektroskopisi pik pozisyonları

NH ₃ oranı (sccm)	D (cm ⁻¹)	D’ (cm ⁻¹)	G (cm ⁻¹)	2D (cm ⁻¹)
5	1342	1624	1597	2669
10	1345	1623	1592	2668
15	1344	1620	1585	2680

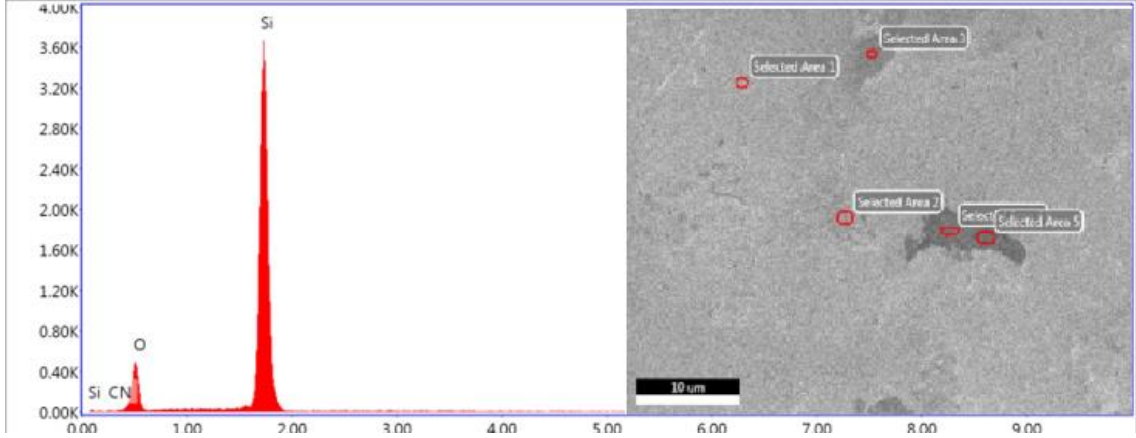
Katkılamanın hangi seviyede olduğunu belirlemek amacıyla Si/SiO₂ üzerine transfer edilmiş grafen filmler için SEM-EDS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Karakterize edilen katkılı grafen filmlerin tümünde belirli oranlarda nitrojen olduğu tespit edilmiştir. 5 sccm NH₃ kullanılarak sentezlenen grafen filmin EDS grafiği ve ölçüm alınan alanın SEM görüntüsü Şekil 4.3’de verilmiştir. Noktasal ve seçili alanda yapılan EDS analizlerinde nitrojen oranı atomik olarak yaklaşık % 1 olarak bulunmuştur. EDS sonuçlarında en güçlü pik silisyuma ait olup, grafenin ölçüm için transfer edildiği yüzeyden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.3. 5 sccm NH₃ için SEM-EDS

Aynı şekilde 10 sccm NH₃ ile gerçekleştirilen katkılama işlemi için SEM-EDS karakterizasyonu yapıldığı durumda ise nitrojen oranında artış gözlemlenmiştir fakat bu artış yalnızca yaklaşık % 0,7 civarlarında kalmıştır. Bu durumda nitrojenin atomik olarak

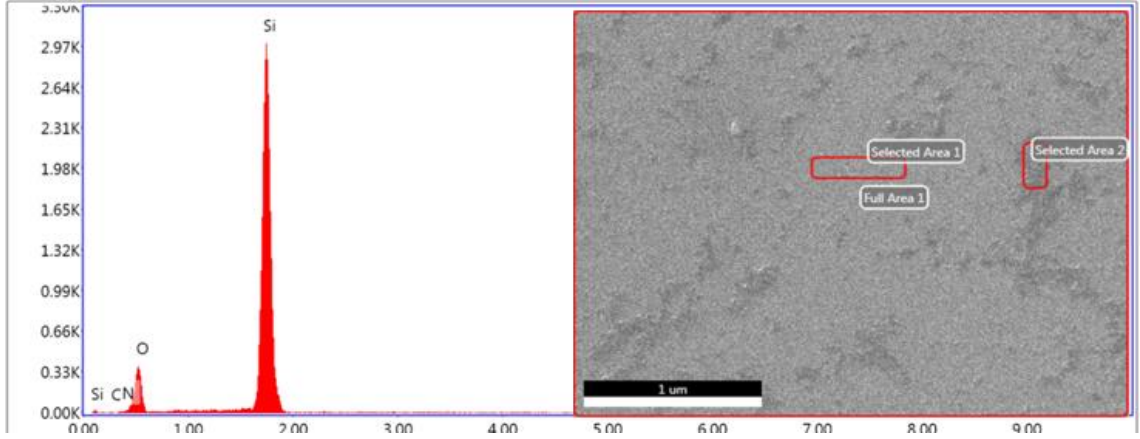
değeri %1.7 silisyum oranı % 67 ve karbon oranı %1 olarak bulunmuştur Şekil 4.4’ de ise bu deney grubuna ait SEM-EDS görüntülerine yer verilmiştir.



Şekil 4.4. 10 sccm NH₃ için SEM-EDS

NH₃ miktarının artışı ile birlikte katkılama oranında artış gözlenmesi ise beklenen bir durumdur fakat katkılamanın etkisinin artışı yalnızca gaz miktarının artışı ile sınırlandırmak anlamlı bir ifade olmamaktadır. Sıcaklık, büyütme süresi gibi grafen sentezinde etkili diğer parametrelerde katkılamanın etki derecesini belirleyen önemli parametreler arasında yer almaktadır.

15 sccm NH₃ ile yapılan katkılama oranında çok katmanlı grafen yapısı elde edildiği görülmüştür. Bunun yanı sıra belirtilen parametre kullanılarak sentezlenen grafen için homojenite problemi olduğu da anlaşılmıştır. Bu kapsamda katkılamanın gerçekleşmiş olmasına rağmen tek tabakalı grafen yapısının çok katmanlı yapıya doğru geçiş göstermiş olması sadece Raman spektroskopisi kullanılarak katkılamanın gerçekleştiğine ilişkin yorumu güçleştirmiştir. Bunun başlıca nedeni çok katmanlı yapıya geçişle beraber Raman pik pozisyonlarında oluşan kaymanın beklenen bir durum olmasıdır. Bu kapsamda katkılamanın tespiti için SEM-EDS ile karakterizasyon işlemi yapıldığında katkılamanın nitrojenin atomik olarak değeri %1.7 olarak bulunmuştur Şekil 4.5’de ise bu numuneye ait SEM-EDS analiz sonuçlarına yer verilmiştir.

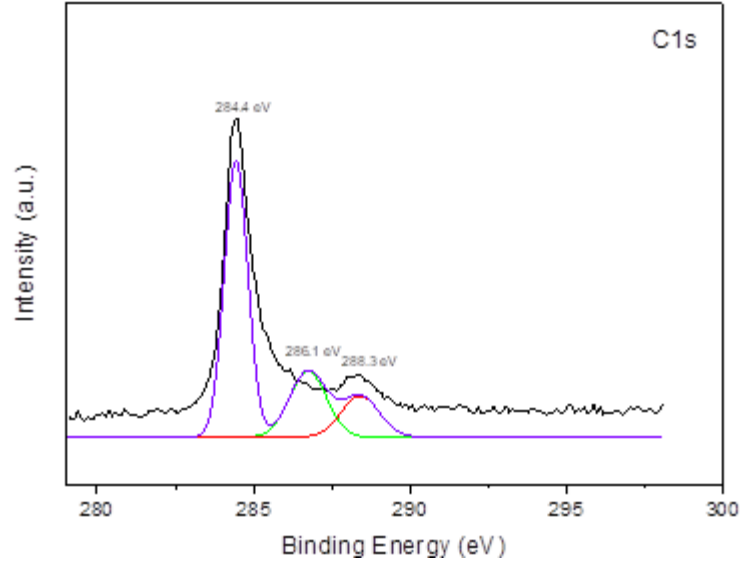


Şekil 4.5. 10 sccm NH₃ için SEM-EDS

EDS sonuçları her ne kadar nitrojen katkısının homojen olarak gerçekleştiğini ifade etse de katkılamanın başarı düzeyini ve yapıya girip girmediğinin belirlemek amacıyla XPS analizleri yapılmıştır. SEM-EDS ve Raman spektroskopisi sonuçlarından homojen ve kaliteli grafen yapısı olduğu tespit edilen 5 sccm NH₃ kullanılarak sentezlenen grafen filmler için XPS karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. XPS ölçümleri ile katkılı grafen yapısında meydana gelen bağ hibritleşmeleri ve bu hibritleşmeler göre N katkısının hangi düzeyde gerçekleştiği belirlenmiştir.

Deney grubu içerisinde yapılan SEM-EDS ve Raman spektroskopisi karakterizasyonlarının yanı sıra deney gurupları içerisinde homojen ve kaliteli grafen yapısı elde edilen 5 sccm NH₃ için XPS karakterizasyonu yapılmıştır. XPS ölçümleri ile katkılı grafen yapısında meydana gelebilecek hibritleşmeler ve bu hibritleşmeler göre N katkısının oluşup oluşmadığı gözlenmiştir. Ayrıca katkılama işleminin düzeyi hakkında bilgi elde edilmiştir.

Yapılan XPS analizi sonucunda karbonun yerleştiği merkez bant 284 eV civarında olduğu bilinmektedir. Bu durum C-C sp² yapısını işaret etmektedir. Aynı zamanda 286.1'e meydana gelen yapı ise N-sp²C yapısını temsil etmektedir. 288.3 eV bandında ölçülen değer ise N-sp³ C yapısını göstermektedir. Elde edilen değerler doğrultusunda yapılan hibritleşme yorumları literatürden alınan değerlere göre yapılmıştır. Şekil 4.4'de ise alınan XPS sonucuna ait C1s grafiği verilmiştir (Wei vd., 2009; Zafar vd., 2013; Matsoso vd., 2016).



Şekil 4.6. C1s için elde edilen XPS sonucu

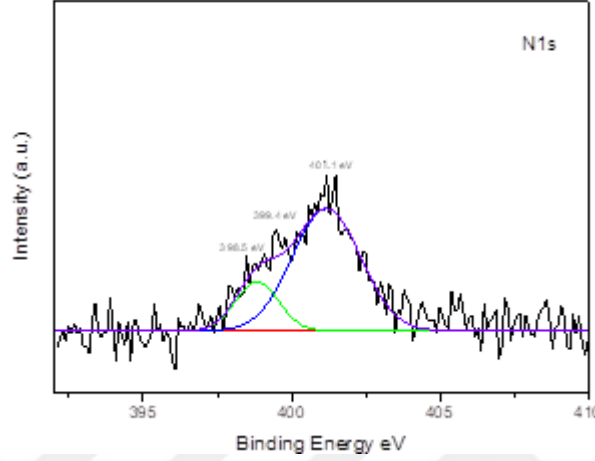
Grafen yapısına nitrojen katkılanması ile karbon kafes yapısında üç ortak bağ konfigürasyonun oluştuğu görülmektedir. Karbon kafes yapısında görülen bu konfigürasyonlar ise “quaternary N” veya “grafitik N”, “pyridinic N” ve “pyrrolic N” olarak adlandırılmaktadır.

Katkılı grafen için kalıcı katkılanmanın gerçekleştirilip gerçekleştirilmediğinin en etkili yolu quaternary N olarak adlandırılan yapının tespitine bağlıdır. Pyridinic N ise daha çok kenar bölgelerde ve kusurlarda oluşan yapı olarak tanımlanabilmektedir. Pyrrolic N olarak adlandırılan yapı ise daha çok karbon kafes yapısı içerisinde pyridinic N ve quaternary N arasına yerleşmiş olarak bilinmektedir.

Bu kapsamda Şekil 4.7’de verilen XPS sonuçlarına bakıldığında 401.1 eV civarında görülen yapının quaternary yapısını işaret etmektedir. Katkılı grafen için belirtilen yapının oluşmuş olması kalıcı katkılanmanın etkili olduğu anlamını taşımaktadır. Bunun yanı sıra diğer yorumlar ise şu şekildedir; 398.5 eV bandında görülen yapı pyridinic N yapısını ve 399.4 eV yapısı ise pyrrolic yapının meydana geldiğini işaret etmektedir. Oluşan yapılara ilişkin yorumlar literatür verilerinden yola çıkılarak yapılmıştır.

Karbon konfigürasyonlarında meydana gelen yapıların tespiti n- katkılı grafenin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. Bunun yanı sıra katkılama seviyesi ise yaklaşık %1 olduğu tespit edilmiştir. Katkılanmanın %1 olması ise istenilen kalitede grafen sentezi

için belirlenen parametreler altında 5 sccm NH₃ oranının sınırlı düzeyde kalması olarak yorumlanabilir. Katkılı grafen sentezi için kullanılan gaz akış oranının artışı ile katkılama düzeyinin artması beklenen bir durumdur. Ancak bu artışın çalışmamızda sınırlı düzeyde kalması aynı zamanda katkılama sürecinde sıcaklık, büyütme süresi gibi birçok farklı parametrenin etkili olması ile açıklanabilir.

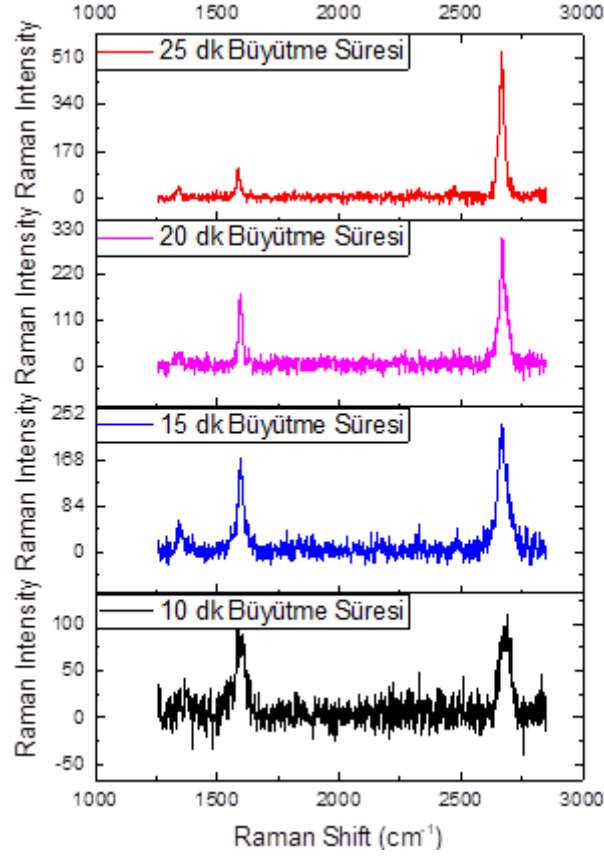


Şekil 4.7. N1s için elde edilen XPS sonucu

NH₃ oranlarının değişimi ile grafen sentezi gerçekleştirildikten sonra 5 sccm NH₃ altında grafenin başarılı bir şekilde sentezlenmesinden dolayı bu değer diğer deney grupları için 5 sccm NH₃ sabit değer olarak alınmıştır. NH₃ oranlarının grafen sentezine etkisi incelendikten sonra büyütme sürelerinin grafen sentezine olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla diğer parametreler ilk deney grubunda olduğu gibi sabit tutularak büyütme süreleri 5 dakikadan 30 dakikaya kadar beşer dakika arttırılarak katkılı grafen sentezi gerçekleştirilmiştir. Ancak 30 dakikalık büyütme süresi bir önceki adımda (NH₃ akış optimizasyonu) gerçekleştirilen sentez için de kullanılmış ve optimum değer olarak kabul edilmiştir. Önceki çalışmalarımızda 30 dakikadan daha uzun büyütme sürelerinde tek katmanlı homojen grafen yapısı elde edilemediği için bu deney setinde de benzer şekilde büyütme süresi 30 dakikaya kadar araştırılmış olup daha uzun süreli büyütme sürelerinde yapının bozulduğu tespit edildiğinden 30 dakika optimum olarak kabul edilmiştir. Şekil 4.8’de verilen Raman spektroskopisinden de anlaşıldığı gibi büyütme süresinin artışı ile grafen kalitesinde artış gözlenmiş fakat 30 dakikadan sonra homojenite kaybolmuştur ve grafitik yapılar sık görülmeye başlamıştır. Çizelge 4.2’de ise her deney grubuna ait pik pozisyonları verilmiştir. Verilen pik pozisyonlarında meydana gelen değişim ise grafen katkılamasının gerçekleştirilmiş olacağını işaret etmektedir.

Çizelge 4.2. Katkılı grafene ait Raman spektroskopisi pik pozisyonları

Büyütme Süresi (dk)	D (cm^{-1})	D' (cm^{-1})	G (cm^{-1})	2D (cm^{-1})
10	1370	1621	1592	2682
15	1346	1630	1597	2673
20	1330	1620	1585	2680
25	1340	1623	1586	2666



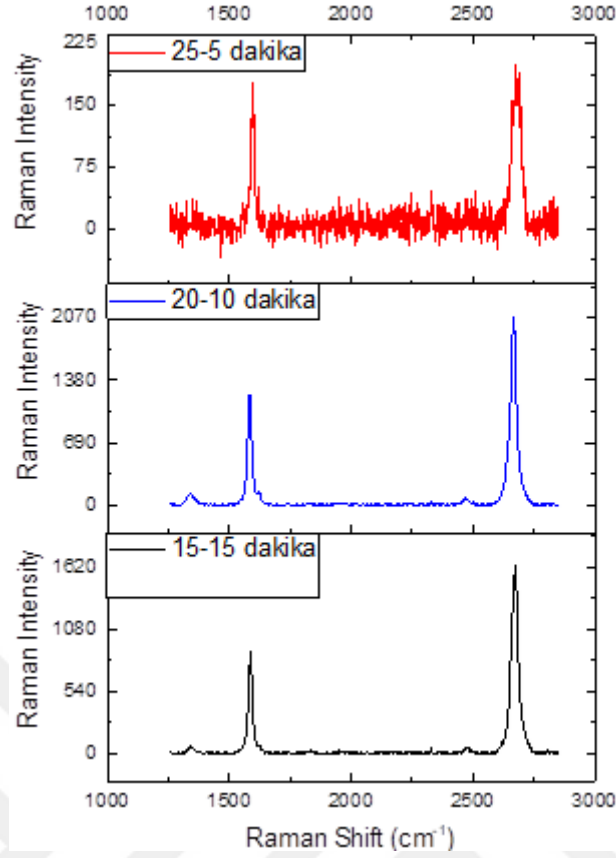
Şekil 4.8. Büyütme sürelerinin değişimi ile grafen kalitesini gösteren Raman spektroskopisi

Literatürde büyütme süresinin azaltılmasıyla birlikte katkılama oranında artış ön görülmüştür (Matsoso vd., 2016). Ancak bizim çalışmamızda da bu durumun gözlenmesiyle birlikte büyütme süresinin azaltılmasıyla grafen kalitesinde de ciddi anlamda düşüş gözlemlenmiştir. Bu deney setinde gerçekleştirilen ilk deneylere ait 30 dakikalık büyütme süresi için %1 oranında nitrojen katkısı elde edilmiştir. Büyütme sürelerinin azaltılmasıyla birlikte yapılan deneyler içinde 10 dakikalık deney grubunda homojen olmamakla beraber maksimum %1.8 katkılama oranı belirlenmiştir. Diğer büyütme sürelerinde yapılan SEM-EDS analizleri sonucunda da anlamlı bir değişik elde

edilememiştir. Optik ve elektronik uygulamalar için özellikle de güneş hücreleri uygulamaları için grafen filmlerin kalitesini, bütünlüğünü ve homojenliğini sağlamak amacıyla 20 ve 30 dakikalık büyütme süreleri birbirine yakın kalitede yapı gösterdiğinden dolayı bu iki değer optimum değer olarak kabul edilmiştir.

5 sccm NH₃ ve 30 sccm CH₄ kullanılarak 1000 °C de 30 dakikalık büyütme sonucu elde edilen katkılı grafen için yapılan elektriksel ölçümlerde (4 point probe) tabaka direnci 300-400 ohm/sq olarak bulunmuştur. Daha önce katkılama işlemi uygulanmadan benzer parametrelerle sentezlenen grafen için ise bu değer yaklaşık 500-600 ohm/sq civarında bulunmuştur. Ayrıca sentezlenen katkılı grafen için optik özellikler kontrol edildiğinde ise görünür bölge için yaklaşık % 93-97 aralığında optik geçirgenlik değerinin olduğu tespit edilmiştir. Katkılama ile optik geçirgenlik değerinin düşmüş olmasına rağmen tabaka direncindeki düşüşün daha büyük oranda gerçekleşmiş olması katkılı grafenin opto-elektronik uygulamalarda kullanımına yönelik umut vericidir. Ancak, tabaka direncinin daha da düşmesine yönelik katkılı grafenin üretim sürecinin ve katkılama oranının optimizasyonuna ilişkin çalışmalara devam edilmektedir

NH₃ kullanılarak yapılan katkılama için tasarlanan son deney grubunda ise önceki çalışmalardan yola çıkılarak büyütme süreleri iki paçaya ayrılarak gerçekleştirilmiştir. Bu anlamda NH₃ miktarı 5 sccm olarak sabit tutulmuş ve büyütme süreleri ise tüm deney grupları için toplamda 30 dakika olarak uygulanmıştır. Büyütme süresince (30 dak.) belli bir süre boyunca yalnızca CH₄ akışı sağlanmış daha sonra ise CH₄ ve NH₃ birlikte gönderilerek katkılama işlemi gerçekleştirilmiştir (daha önceki çalışmalarda CH₄ ve NH₃ büyütme süresince birlikte verilmişlerdir). Bu amaçla öncelikle 15 dakika boyunca yalnızca CH₄ gönderilmiştir kalan 15 dakika boyunca ise CH₄ ve NH₃ birlikte gönderilmiştir. Daha sonraki adımda bu işlem büyütme süresi 20 dakika ve 25 dakika boyunca yalnızca CH₄ akışı ve sırasıyla kalan 10 dakikalık ve 5 dakikalık büyütme süreleri için ise CH₄ ve NH₃ birlikte gönderilmiştir. Şekil 4.9'da bu çalışmalara ilişkin Raman spektroskopisi sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.9. Büyütme sürelerinin parçalı değişimi ile grafen kalitesininin değişimini gösteren Raman spektroskopisi

İlk adımda uygulanan 15 dakika yalnız CH_4 ve sonraki 15 dakika CH_4 ile NH_3 'ün birlikte gönderilmesiyle elde edilen grafen kalitesi homojen ve tek katmanlıdır Çizelge 4.3'de verilen deney gruplarına ait Raman pozisyonlarında meydana gelen pik kaymaları katkılı grafen sentezinin gerçekleştiği olarak yorumlanabilmektedir.

15 dakikalık parçalı büyütme süresi ve 20 dakikalık parçalı büyütme süresi uygulanan deney grubu diğer deney grubuna kıyasla tek katmanlı ve homojen bir yapı göstermektedir. Özellikle bu iki deney grubu yapısal olarak birbirlerine daha yakın sonuç göstermektedir. Aynı zamanda bu iki parametre ile ilk adımda gerçekleştirilen büyütme sürelerinin değişimi katkılamanın belirlenmesi adımıyla elde edilen pik pozisyonları ve grafen kalitesi kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 15 ve 20 dakikalık parçalı büyütme sürelerinde gerçekleştirilen grafen sentezi ile 30 dakikalık genel büyütme süresinde sentezlenen grafen kalitesine ve pik pozisyonuna yakın değerler elde edildiği görülmüştür. 25 dakika CH_4 ve 5 dakika NH_3 ile sentezlenen katkılı grafen için ise grafen kalitesi büyük ölçüde değişmiştir. Bunun ilk nedeni literatürde yapılan çalışmalardan yola

çıkılarak kısa büyütme sürelerinde katkılama miktarının artışı olarak öngörülebilir. Katkılandırma işlemine dair yorumun yalnızca grafen kalitesine göre yapmak bu kapsamda anlamlı bir durum oluşturmamaktadır. Grafen kalitesindeki değişimin bir diğer yorumu ise yapılan katkılama işlemi için belirtilen parametreler altında yeterli süre olmayışıdır. Bu anlamda 25 dakika boyunca katkısız grafen yapısı oluşturulmuşken 5 dakika boyunca NH_3 'ün CH_4 ile akışı altında nitrojen atomlarının yapıya yerleşmesi için uygun süre bulamayışı etkili ve kalıcı katkılamanın bundan dolayı elde edilemediği şeklinde yorumlanabilmektedir. Aynı zamanda bu durumun daha sonra gerçekleştirilen katkılama işlemi ile nitrojen atomlarının yeterli süre boyunca quaternary olarak yapıya yerleşmemesi ve nitrojen atomlarının bu anlamda yalnızca kenarlarda ve kusurlarda kalması şeklinde yorumlanabilir. Bu durum EDS karakterizasyonu sonucunda yapıdaki nitrojen oranının % 0.7 olarak bulunması ile desteklenmektedir. 15 dakika ve 20 dakika ile gerçekleştirilen parçalı büyütme işlemi sonucunda ise yapılan EDS karakterizasyonu ile N katkılama oranı birbirine benzer sonuç göstermiştir ve ortalama katkılamanın %1.2 oranında gerçekleştiği belirlenmiştir.

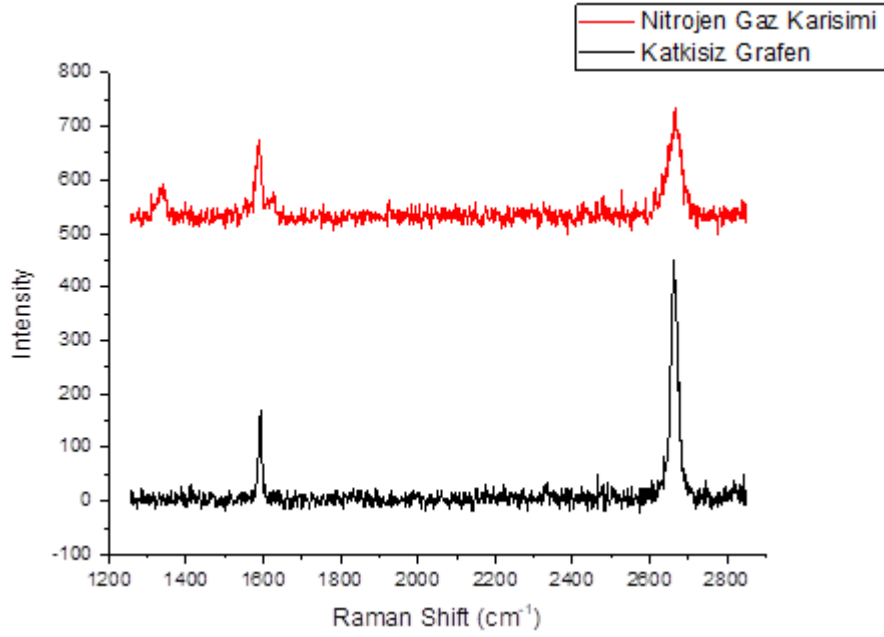
Parçalı olarak gerçekleştirilen büyütme işlemi sonucunda elde edilen katkılama ve grafen kalitesinde diğer katkılama yöntemlerine kıyasla anlamlı bir değişiklik tespit edilememiştir.

Çizelge 4.3. Katkılı grafene ait Raman spektroskopisi pik pozisyonları

Büyütme Süresi (dk)	D (cm^{-1})	D' (cm^{-1})	G (cm^{-1})	2D (cm^{-1})
15-15	1370	1616	1585	2672
20-10	1339	1623	1582	2663
25-5	1349	1606	1592	2683

Bir diğer deney setinde ise %5 amonyak (NH_3) ve %95 Nitrojen (N) karışımına sahip gazile grafen katkılama işlemi uygulanmıştır. Bu amaçla öncelikle gaz formda olan katkılama kaynağı ile işleme başlanmıştır. Bu kapsamda H_2 (20 sccm) ve CH_4 (30 sccm) oranları sabit tutularak 33 farklı reçete kullanılarak katkılı grafen sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda amonyak/nitrojen karışımı 50 sccm'den başlayarak 500 sccm'e kadar farklı aralıklarla arttırılarak ve sisteme sadece grafen sentez sürecinde verilerek sentez sırasında katkılamanın gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir.

Sentezlenen katkılı grafen filmlerin Raman analizler sonucunda 2D pikinin FWHM değerleri 20 cm^{-1} ve 30 cm^{-1} arasında olan numuneler için ortalama pik pozisyonları G için 1589 cm^{-1} ve 2D piki için 2658 cm^{-1} şeklinde elde edilmiştir. Bu pik pozisyonları ile katkısız grafenin pikleri kıyaslandığında katkılı grafen piklerinin sola doğru kaydığı ve kayma miktarının G piki için 3 cm^{-1} ve 2D piki için 3 cm^{-1} kaydığı görülmüştür. Bu kayma katkılama işleminin gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır. Şekil 4.10'da verilen bu ortalama değerlere uygun olarak seçilen noktaların Raman spektrumlarına bakıldığı zaman da bu durum açık bir şekilde görülebilmektedir.

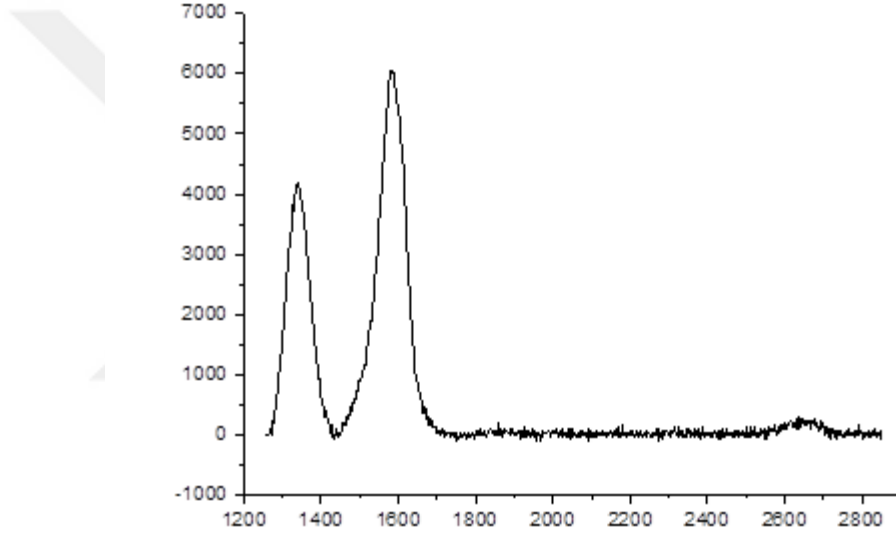


Şekil 4.10. Nitrojen gaz karışımı katkılı ve katkısız grafenin Raman spektrumları

Ayrıca belirtilen veriler dışında FWHM değerlerine bakılmaksızın katkılanmayan numuneler için ortalama değerler alındığında G piki için 1587 cm^{-1} , 2D piki için 2659 cm^{-1} değerine ulaşılmıştır. Ayrıca, katkılı numuneler için aynı işlem yapıldığında bu defa G piki için 1583 cm^{-1} ve 2D piki için 2658 cm^{-1} değerine ulaşılmıştır. Bu durumda da diğer piklerin pozisyonlarındaki değişim kıyaslandığında katkılama işlemin etkili olduğu anlaşılmaktadır.

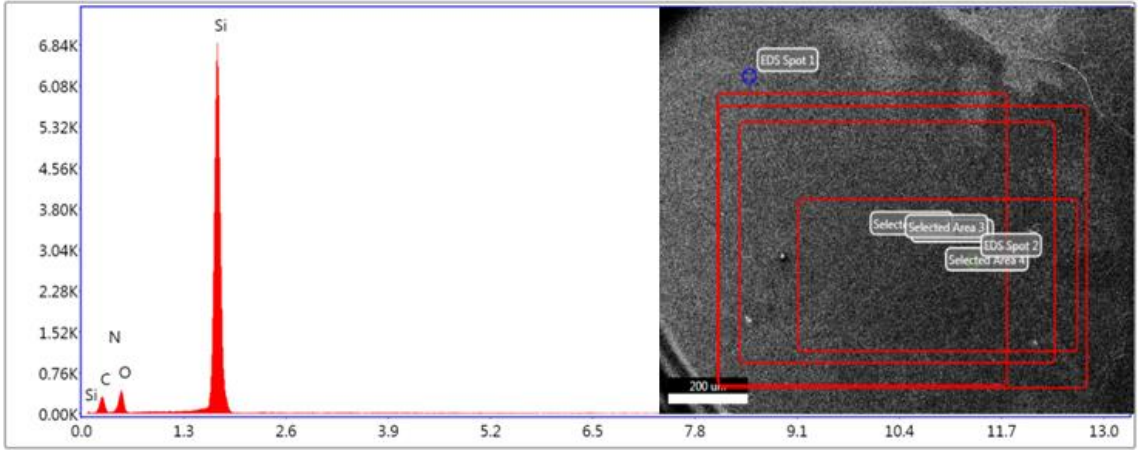
4.3 Piridin (C₅H₅N) Katkılı Grafen Sentezi

C₅H₅N ilk olarak hem karbon kaynağı hem de katkıci olarak kullanılmıştır. C₅H₅N ile grafen sentezi için belirtildiği gibi C₅H₅N'in ısıtıcı tabla üzerinde 100 °C' de 200 sccm Ar gazı akışıyla sisteme taşınması sağlanmış fakat istenilen düzeyde grafen kalitesi (tek veya birkaç katmanlı yapı) elde edilememiştir. Şekil 4.11'de yalnızca C₅H₅N kullanımı ile sentezlenen grafene ait Raman spektrumu verilmiştir. Spektrumda belirgin bir şekilde D ve G pikleri görülmesine karşın 2D pikinin şiddetinin çok düşük olduğu görülmüştür. Buna karşın D pikinin varlığından dolayı katkılamamanın gerçekleştiği ancak 2D pikinin zayıf olmasından dolayı da yapının çok katmanlı olduğu anlaşılmaktadır.



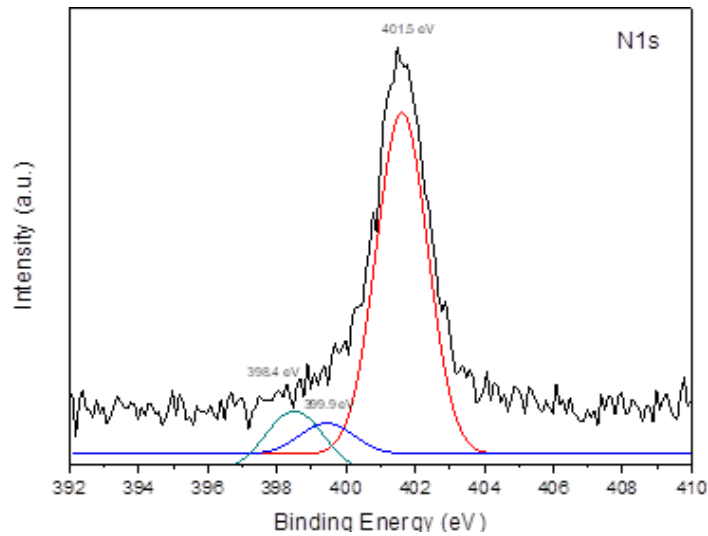
Şekil 4.11. C₅H₅N ile yapılan grafen sentezine ait Raman spektrumu

Raman spektrumu ile elde edilen yorumlar sonrasında katkıci grafen düzeyinin tespiti için bu adımda da ilk olarak SEM-EDS karakterizasyonu yapılmıştır. SEM-EDS ile karakterizasyon işlemi yapıldığında katkılama da nitrojenin atomik olarak değeri yaklaşık %1.8 silisyum oranı % 52 ve karbon oranı %45 olarak bulunmuştur Şekil 4.12'de ise bu deney grubuna ait SEM-EDS görüntülerine yer verilmiştir. Karbon oranının yüksek oranda tespit edilebilmesinin en önemli adımı ise sentezlenen grafen tabakasının çok katmanlı yapıya sahip olması ön görülebilmektedir.



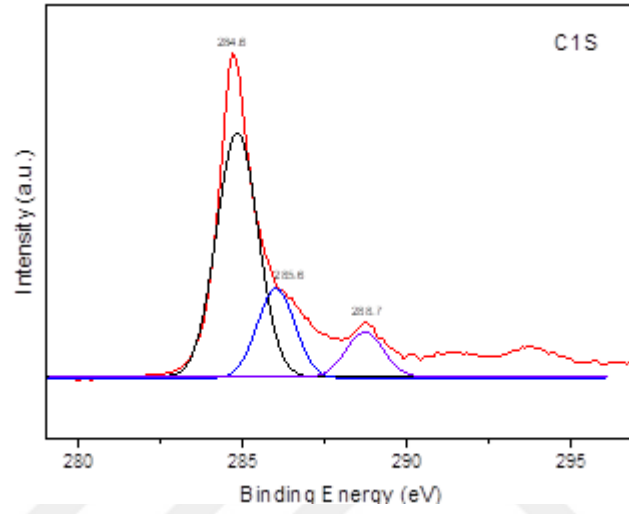
Şekil 4.12. Piridin ile sentezlenen katkılı grafene ait EDS-SEM sonuçları

Sadece piridin kullanılarak sentezlenen katkılı grafen için katkı oranının ve başarısının belirlenmesi XPS ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XPS-N1s sonucu Şekil 4.13’de verilmiş olup, 401.5 eV civarında görülen yapının quaternary yapıyı işaret etmektedir. Katkılı grafen için belirtilen yapının oluşmuş olması kalıcı katkılamanın etkili olduğu anlamını taşımaktadır. Bunun yanı sıra diğer yorumlar ise şu şekildedir; 398.4 eV bandında görülen yapı pyridinic N yapısını ve 399.4 eV yapısı ise pyrolic yapının meydana geldiğini işaret etmektedir. Ayrıca quaternary yapının baskın olduğu ve diğer yapıların ise daha zayıf kaldığı görülmektedir. Bu durum yerleşik katkılamanın başarılı bir şekilde gerçekleştiği şeklinde yorumlanabilmektedir. Bunun yanı sıra elde edilen katkılama işlemi ise yaklaşık %5 oranında bulunmuştur. Bu durum en yüksek katkılama oranının piridin için elde edildiğini ortaya koymaktadır.



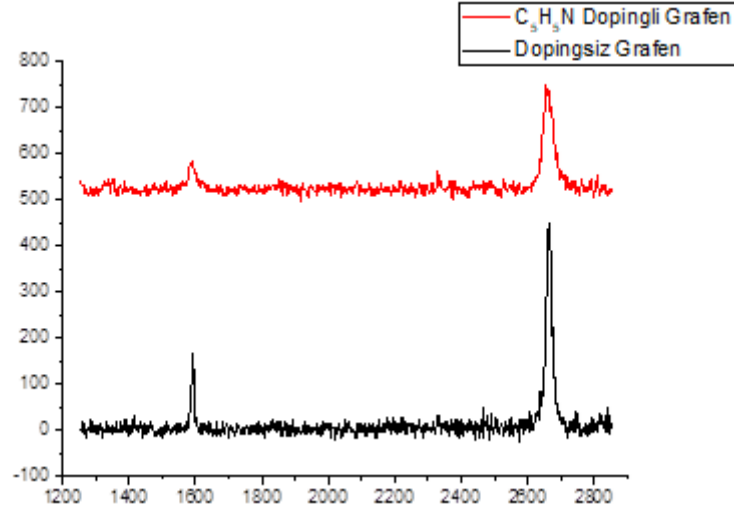
Şekil 4.13. Piridin için elde edilen XPS sonucu

Aynı zamanda XPS ile yalnızca piridin ile sentezlenen katkılı grafen için C1s spektrumu analiz incelenmiştir. Yapılan XPS analizi sonucunda karbonun yerleştiği merkez bant 284.6 eV civarında olduğu belirlenmiştir. Bu durum C-C sp² yapısını işaret etmektedir. Aynı zamanda 285.6'da meydana gelen yapı ise N-sp² C yapısını temsil etmektedir. 288.7 eV bandında ölçülen değer ise N-sp³ C yapısını göstermektedir. Yapılan C1s analizi doğrultusunda da elde edilen spektrumlar ışığında N katkılmasının başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir.



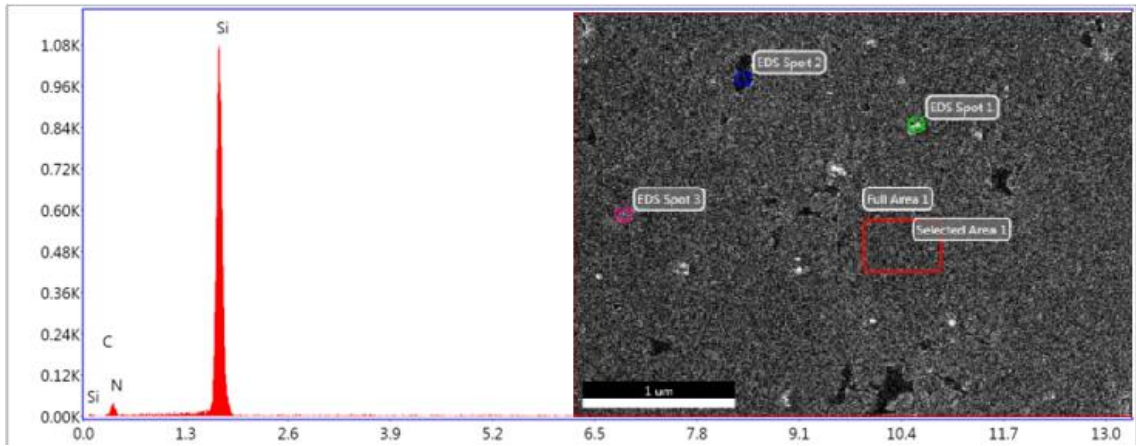
Şekil 4.14. C1s için elde edilen XPS sonucu

Katkılma sırasında tabaka sayısını azaltarak bir ve/veya birkaç katmanlı yapıyı elde etmek amacıyla yukarıda ifade edilen parametreler ve gaz akışları sabit tutularak sisteme ek olarak metan gazı verilmiştir. Bu amaç doğrultusunda 5 sccm ve 10 sccm CH₄ akışı altında aynı parametreler kullanılarak katkılı grafen sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen grafen filmler için G ve 2D pik pozisyonları için ortalama değerler 1588 cm⁻¹ ve 2662 cm⁻¹ şeklinde elde edilmiştir. Bu durum G ve 2D pikleri için iki farklı yönde kayma olduğunu işaret etmektedir. Şekil 4.15' de Raman spektrumu ile de bu durum ortaya konmuştur.



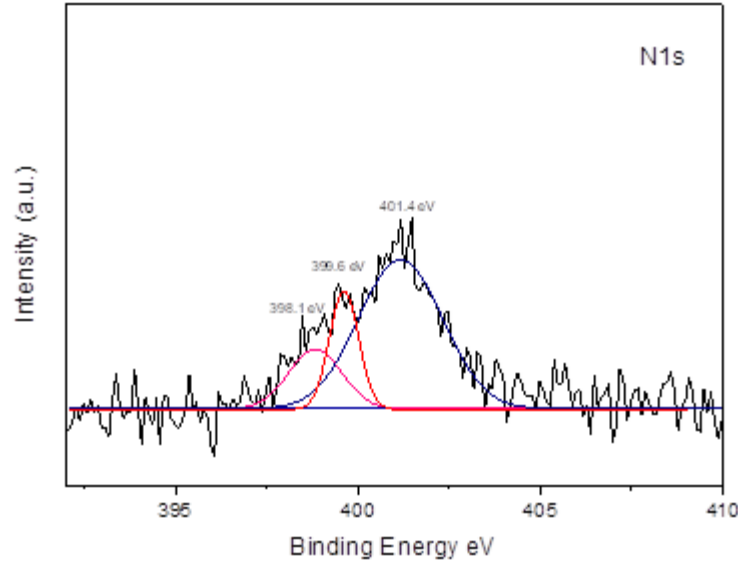
Şekil 4.15. Katkılı ve katkısız grafene ait Raman spektrumları

Katkılamanın hangi seviyede olduğunu belirlemek amacıyla Si/SiO₂ üzerine transfer edilmiş grafen filmler için SEM-EDS ile ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Karakterize edilen katkılı grafen filmlerde belirli oranlarda nitrojen olduğu tespit edilmiş olup, ölçüm yapılan bir örneğe ait değerleri içeren grafik Şekil 4.16’da verilmiştir. Noktasal ve seçili alanda yapılan EDS analizlerinde nitrojen oranı atomik olarak yaklaşık % 3.9, silisyum oranı % 60 ve karbon oranı %1 olarak bulunmuştur. SEM görüntüsü ile birlikte bu oranlar her ne kadar nitrojen katkısının homojen olarak gerçekleştiğini ifade etse de karbon oranının eser miktarda olduğunun tespiti doğru değildir, çünkü karbon en hafif elementlerden biri olup çözünürlüğü yüksek olmayan SEM-EDS ile tespiti oldukça zordur.



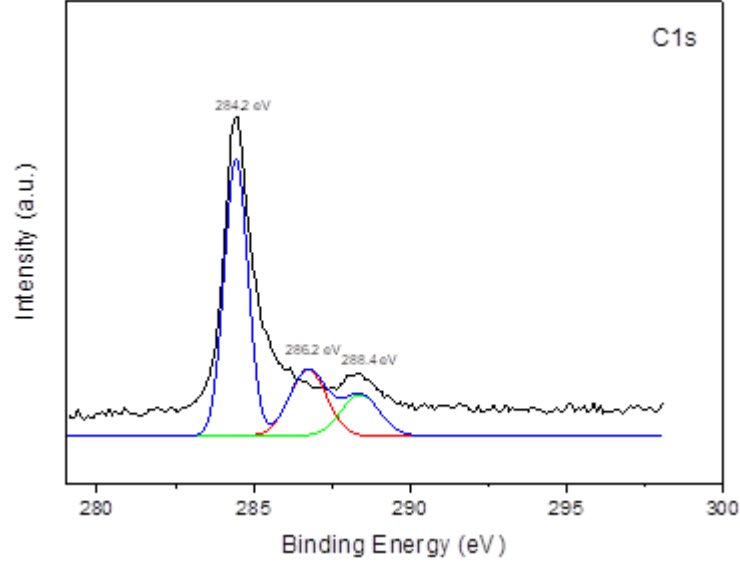
Şekil 4.16. Katkılama işlemi yapılmış grafene ait SEM ve EDXS sonuçları.

Piridin ve CH₄ sentezlenen katkılı grafen için N katkı oranının belirlenebilmesi XPS ile karakterizasyon işlemi uygulanmıştır. Yapılan karakterizasyon işlemi sonucunda elde edilen XPS sonucu Şekil 4.17’de verilmiştir. Bu kapsamda verilen XPS sonuçlarına bakıldığında 401.4 eV civarında görülen yapının quaternary yapısını işaret etmektedir. Katkılı grafen için belirtilen yapının oluşmuş olması kalıcı katkılamamanın etkili olduğu anlamını taşımaktadır. Bunun yanı sıra diğer yorumlar ise şu şekildedir; 398.1 eV bandında görülen yapı pyridinic N yapısını ve 399.6 eV yapısı ise pyrolic yapının meydana geldiğini işaret etmektedir. Elde edilen N katkılama oranı ise bu deney seti için %2 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.17.Piridin ve CH₄ için elde edilen XPS sonucu

Piridin ve CH₄ ile sentezlenen katkılı grafen için XPS-C1s spektrumu incelenmiştir. Yapılan XPS analizi sonucunda karbonun yerleştiği merkez bant 284.2 eV civarında olduğu belirlenmiştir. Elde edilen spektruma göre C-C sp² yapısının mevcut olduğu görülmektedir. 286.2eV civarında oluşan yapı ise N-sp² C yapısını temsil etmektedir. 288.4 eV bandında ölçülen diğer yapı ise N-sp³ C yapısını göstermektedir.Yapılan C1s analizi doğrultusunda da elde edilen spektrumlar ışığında N katkılamasının başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir.Verilen spektrumlara ait XPS grafiği ise Şekil 4.18’de verilmiştir.

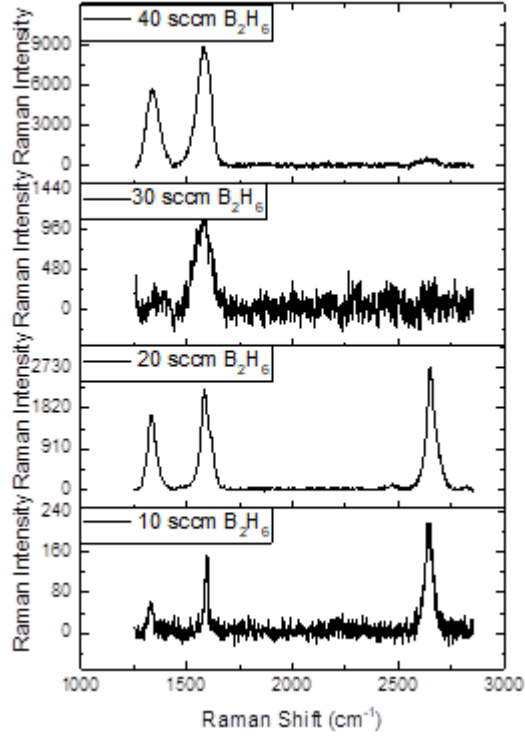


Şekil 4.18. C1s için elde edilen XPS sonucu

4.4 Diboran (B_2H_6) Katkılı Grafen Sentezi

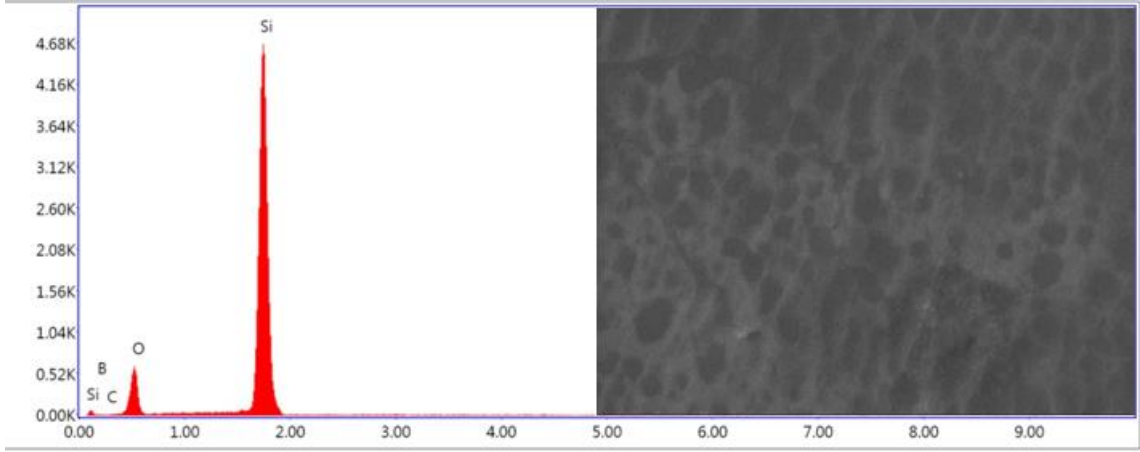
Katkılı grafen sentezleme yöntemlerinden bir diğeri ise p katkılı grafen sentezidir. p- katkılı grafen sentezi için de n- katkılı grafen de olduğu gibi üretim sırasında katkılandırma yöntemi uygulanmıştır. Üretim sırasında katkılandırma yönteminin tercih edilmesindeki temel amaç ise n- katkılı grafen sentezinde olduğu gibi kalıcı katkılamının oluşmasını sağlamaktır. p- katkılı grafen sentezi ise n- katkılı grafen sentezine göre daha zordur. Bu durumun oluşmasının temel nedeni ise elementlerin atom çaplarıyla ilişkilidir. 70 pm atom çapına sahip karbonun atom çapına, azotun 55 pm olan atom çapı, 80 pm atom çapına sahip borona kıyasla daha yakın olmasından dolayı n- katkılı grafen sentezi p- katkılı grafen sentezine göre daha kolay olmaktadır. p- katkılı grafen sentezi için çeşitli katkıcılarının kullanılmasıyla birlikte genel olarak diboran kullanılabilir. p- katkılı grafen sentezi için de ilk olarak daha önceki adımlarda olduğu tek katmanlı homojen sentezi için kullanılan optimum değerler baz alınarak katkılama işlemine başlanmıştır. Bu kapsamda 1000 °C sıcaklık atında 30 dakika büyütme süresi ve 30 sccm CH_4 ve 20 sccm H_2 sabit tutularak sisteme büyütme esnasında p katkılaması için çeşitli gaz oranlarında B_2H_6 ilave edilmiştir. Bu amaçla sırasıyla 10, 20, 30 ve 40 sccm akış oranlarına sahip B_2H_6 büyütme esnasında CH_4 ile birlikte sisteme gönderilmiştir. Şekil 4.19'da verilen Raman spektroskopisi sonuçları incelendiğinde ise 10 sccm B_2H_6 ile sentezlenen katkılı grafenin tek katmanlı yapıya yakın olmasına karşın 10 sccm B_2H_6 'dan sonra sentezlenen katkılı grafen yapısının çok katmanlı olduğu ve 2D pikinin düşük kaldığı belirlenmiştir.

Yapılan Raman karakterizasyonu ile sırasıyla 10, 20, 30 ve 40 sccm B_2H_6 için sentezlenen katkılı grafene ait G pik pozisyonlarında 5 cm^{-1} , 3 cm^{-1} , 7 cm^{-1} ve 9 cm^{-1} değerlerinde kaymalar olduğu tespit edilmiştir. Pik pozisyonlarında kaymalar katkılamanın başarılı bir şekilde gerçekleştiğine dair yorum yapılmasına imkan verse de diğer karakterizasyon yöntemleri ile de desteklenmelidir.



Şekil 4.19. B_2H_6 katkılı grafene ait Raman spektroskopisi sonuçları

Verilen parametreler için ayrıca SEM-EDS ile karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 40 sccm B_2H_6 için elde edilen SEM-EDS sonucu Şekil 4.20'de verilmiştir. Farklı B_2H_6 gaz akış oranları için yapılan karakterizasyon işlemleri sonucunda 10 sccm gaz akışı için EDS ile herhangi bir katkılama değeri tespit edilememiştir. Bunun nedeni kullanılan gaz akış oranının katkılama için yeterli olmadığı düşük kaldığı şeklinde yorumlanmaktadır. Bir diğer ve daha muhtemel sebep ise boronun karbondan daha hafif olmasından dolayı ölçüm gerçekleştirilen EDS ile tespit edilmesinin zorluğu olarak ön görülmektedir. 20, 30 ve 40 sccm B_2H_6 için ise katkılandırma oranının birbirinden çok farklı olmadığı tespit edilmiştir. Elde edilen boron katkılama oranı ise SEM-EDS sonucuna göre %0.2-%0.3 arasında sınırlı kalmıştır



Şekil 4.20. B₂H₆ katkılı grafene ait SEM ve EDS sonuçları



BÖLÜM V

SONUÇLAR

Katkılama işleminin gerçekleştirilmesinin ardından her deney grubu için kendi içerisinde karşılaştırılmıştır. Tüm deney grupları için öncelikle Raman spektroskopisi ile karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Raman spektroskopisi ile karakterizasyon işleminin ardından katkılamanın gerçekleştiğine dair yorum yapılan numuneler için SEM-EDS analizleri ve daha sonra XPS analizleri uygulanmıştır.

İlk olarak katkılı NH_3 ile katkılı grafen sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda ilk adımda gaz oranları değiştirilerek katkılamanın ne kadar başarılı olduğuna dair karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. NH_3 ile gaz oranlarının değiştirildiği deney grubu için NH_3 oranının artışı ile birlikte katkılamanın arttığı tespit edilmiştir. Gaz oranlarının artışı ile birlikte grafenin katman sayısında artış meydana geldiği ve yer yer homojenite problemi olduğu görülmüştür. Grafenin özellikle opto-elektronik uygulamalarını geliştirebilmek adına çok katmanlı grafen sentezi ve homojenite problemi istenmeyen bir durumdur. Buna benzer diğer koşullarda göz önünde bulundurularak yapılan değerlendirmeler için 5 sccm NH_3 katkılması ile elde edilen katkılı grafen sentezi optimum değer olarak kabul edilmiştir. Daha sonraki deney gruplarında katkılı grafen sentezinin geliştirilebilmesi adına bu değer optimum değer olarak alınmıştır.

Bir sonraki deney grubunda ise NH_3 katkılı grafen için büyütme sürelerinin grafen katkılmasına olan etkisi incelenmiştir. Büyütme süresinin azaltılmasıyla birlikte çok anlamlı katkılama değişimleri tespit edilmemiştir. Büyütme süresinin azaltılmasıyla birlikte sınırlı düzeyde olmakla beraber katkılama oranında artış görülmüştür. Fakat büyütme süresinin azaltılmasıyla birlikte grafen kalitesinde kötüleşme görülmüştür, bundan dolayı bu deney seti için 30 dakikalık büyütme süresi optimum değer olarak ele alınmıştır.

NH_3 kullanılarak yapılan katkılama için tasarlanan son deney grubunda ise önceki çalışmalardan yola çıkılarak büyütme süreleri iki paçaya ayrılarak gerçekleştirilmiştir. Bu anlamda NH_3 miktarı 5 sccm olarak sabit tutulmuş ve büyütme süreleri ise tüm deney grupları için toplamda 30 dakika olarak uygulanmıştır. Büyütme süresince (30 dak.) belli

bir süre boyunca yalnızca CH₄ akışı sağlanmış daha sonra ise CH₄ ve NH₃ birlikte gönderilerek katkılama işlemi gerçekleştirilmiştir (daha önceki çalışmalarda CH₄ ve NH₃ büyütme süresince birlikte verilmişlerdir). Yapılan deney sonuçlarında 25-5 dakikalık parçalı büyütme ile sentezlenen katkılı grafenin diğerlerine oranla daha iyi sonuç gösterdiği tespit edilmiştir.

Nitrojen ve amonyak karışımı gaz ile katkılı grafen sentezi işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda nitrojen ve amonyak karışımı gaz ile sentezlenen grafenin katkılama oranı diğer sonuçlara oranla düşük kalmıştır. Nitrojen karışım gaz ile sentezlenen katkılı grafen tek katmanlı homojen yapı göstermesine rağmen katkılama oranının düşük kalmasından dolayı diğer uygulanan yöntemlere kıyasla düşük kalmıştır.

NH₃ katkılı grafen sentezi işlemimin ardından C₅H₅N katkılı grafen sentezi işlemi uygulanmıştır. Bu amaçla C₅H₅N ilk adımda hem karbon kaynağı hem de katkıcı olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda yaklaşık %5 civarında N katkılmasının başarılı bir şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir. Katkılama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesine karşın çok katmanlı grafen sentezi elde edilmiştir. Bundan dolayı C₅H₅N ile birlikte çok sınırlı düzeyde CH₄ (5 sccm) büyütme süresince ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda tek katmanlı katkılı grafen yapısının elde edildiği belirlenmiştir.

Yapılan tüm deney gruplarının ardından 5 sccm NH₃ ile standart parametreler altında katkılı grafen sentezi istenilen düzeyde başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bunu yanı sıra C₅H₅N ile sentezlenen katkılı grafen için en yüksek katkılama değerine ulaşılmıştır.

Son olarak ise B₂H₆ gaz oranları optimize edilerek p tipi katkılı grafen sentezi gerçekleştirilmiştir. B₂H₆ oranının artmasıyla birlikte katkılama miktarında aynı ölçüde artış olduğu tespit edilmiştir.

Gerçekleştirilen tez kapsamında başarılı bir şekilde katkılı grafen sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ve optimizasyon değerleri ise daha sonra yapılacak çalışmalara ışık tutacak niteliktedir.

KAYNAKLAR

Agnoli, S. and Favaro, M., "Doping graphene with boron: a review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications", *Journal of Materials Chemistry A* 4(14), 5002-5025, 2016.

Allen, M. J., Tung, V. C. and Kaner, R. B., "Honeycomb carbon: a review of graphene", *Chemical reviews* 110(1), 132-145, 2009.

Altuntepe, A., Öztürk, M. F., Kartal, E., Seyhan, A. and Recep, Z., "Grafen sentezi için alt-taş temizleme yaklaşımları", *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 8(1), 559-566.

Aoki, H. and Dresselhaus, M. S., Physics of graphene, *Springer Science & Business Media*, 2013.

Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J.-S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Kim, H. R. and Song, Y. I., "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes", *Nature nanotechnology* 5(8), 574, 2010.

Cai, W. L., Zhou, J. B., Li, G. R., Zhang, K. L., Liu, X. Y., Wang, C., Zhou, H., Zhu, Y. C. and Qian, Y. T., "B,N-Co-doped Graphene Supported Sulfur for Superior Stable Li-S Half Cell and Ge-S Full Battery", *Acs Applied Materials & Interfaces* 8(41), 27679-27687, 2016.

Choudhury, D., Das, B., Sarma, D. D. and Rao, C. N. R., "XPS evidence for molecular charge-transfer doping of graphene", *Chemical Physics Letters* 497(1-3), 66-69, 2010.

Colthup, N., Introduction to infrared and Raman spectroscopy, *Elsevier*, 2012.

Deng, D., Pan, X., Yu, L., Cui, Y., Jiang, Y., Qi, J., Li, W.-X., Fu, Q., Ma, X. and Xue, Q., "Toward N-doped graphene via solvothermal synthesis", *Chemistry of Materials* 23(5), 1188-1193, 2011.

Geim, A. K. and Novoselov, K. S., The rise of graphene, *World Scientific*, 2010.

Guo, B., Fang, L., Zhang, B. and Gong, J. R., "Graphene doping: a review", *Insciencas J.* 1(2), 80-89, 2011.

Hao, Y. F., Wang, Y. Y., Wang, L., Ni, Z. H., Wang, Z. Q., Wang, R., Koo, C. K., Shen, Z. X. and Thong, J. T. L., "Probing Layer Number and Stacking Order of Few-Layer Graphene by Raman Spectroscopy", *Small* 6(2), 195-200, 2010.

Hass, J., De Heer, W. and Conrad, E., "The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene", *Journal of Physics: Condensed Matter* 20(32), 323202, 2008.

Katsnelson, M. I., "Graphene: carbon in two dimensions", *Materials today* 10(1-2), 20-27, 2007.

Kelly, B. T., "Physics of graphite", 1981.

Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J.-H., Kim, P., Choi, J.-Y. and Hong, B. H., "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes", *Nature* 457(7230), 706, 2009.

Koós, A. A., Murdock, A., Nemes-Incze, P., Nicholls, R., Pollard, A., Spencer, S., Shard, A., Roy, D., Biro, L. and Grobert, N., "Effects of temperature and ammonia flow rate on the chemical vapour deposition growth of nitrogen-doped graphene", *Physical Chemistry Chemical Physics* 16(36), 19446-19452, 2014.

Kopelevich, Y. and Esquinazi, P., "Graphene physics in graphite", *Advanced Materials* 19(24), 4559-4563, 2007.

Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. and Hone, J., "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene", *Science* 321(5887), 385-388, 2008.

Li, N., Wang, Z., Zhao, K., Shi, Z., Gu, Z. and Xu, S., "Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method", *Carbon* 48(1), 255-259, 2010a.

Li, X., Geng, D., Zhang, Y., Meng, X., Li, R. and Sun, X., "Superior cycle stability of nitrogen-doped graphene nanosheets as anodes for lithium ion batteries", *Electrochemistry Communications* 13(8), 822-825, 2011.

Li, X., Magnuson, C. W., Venugopal, A., An, J., Suk, J. W., Han, B., Borysiak, M., Cai, W., Velamakanni, A. and Zhu, Y., "Graphene films with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process", *Nano Letters* 10(11), 4328-4334, 2010b.

Lin, Z. Y., Waller, G., Liu, Y., Liu, M. L. and Wong, C. P., "Facile Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Pyrolysis of Graphene Oxide and Urea, and its Electrocatalytic Activity toward the Oxygen-Reduction Reaction", *Advanced Energy Materials* 2(7), 884-888, 2012.

Liu, Q., Guo, B. D., Rao, Z. Y., Zhang, B. H. and Gong, J. R., "Strong Two-Photon-Induced Fluorescence from Photostable, Biocompatible Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots for Cellular and Deep-Tissue Imaging", *Nano Letters* 13(6), 2436-2441, 2013.

Liu, W., Li, H., Xu, C., Khatami, Y. and Banerjee, K., "Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition", *Carbon* 49(13), 4122-4130, 2011.

Long, D. A., "Raman spectroscopy", *New York*, 1-12, 1977.

Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M. S., "Raman spectroscopy in graphene", *Physics Reports-Review Section of Physics Letters* 473(5-6), 51-87, 2009.

Matsoso, B. J., Ranganathan, K., Mutuma, B. K., Lerotholi, T., Jones, G. and Coville, N. J., "Time-dependent evolution of the nitrogen configurations in N-doped graphene films", *RSC Advances* 6(108), 106914-106920, 2016.

Mazur, M., Kaczmarek, D., Domaradzki, J., Wojcieszak, D., Song, S. and Placido, F., "Influence of thickness on transparency and sheet resistance of ITO thin films", *The Eighth International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems*, 2010.

Miccoli, I., Edler, F., Pfnür, H. and Tegenkamp, C., "The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems", *Journal of Physics: Condensed Matter* 27(22), 223201, 2015.

Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. and Firsov, A. A., "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science* 306(5696), 666-669, 2004.

Panchakarla, L., Subrahmanyam, K., Saha, S., Govindaraj, A., Krishnamurthy, H., Waghmare, U. and Rao, C., "Synthesis, structure, and properties of boron-and nitrogen-doped graphene", *Advanced Materials* 21(46), 4726-4730, 2009.

Rideal, E. K. and Wright, W. M., "CCXL.—Low temperature oxidation at charcoal surfaces. Part II. The behaviour of charcoal in the presence of promoters", *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 129, 1813-1821, 1926.

Shao, Y., Zhang, S., Engelhard, M. H., Li, G., Shao, G., Wang, Y., Liu, J., Aksay, I. A. and Lin, Y., "Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications", *Journal of Materials Chemistry* 20(35), 7491-7496, 2010.

Solís-Fernández, P., Bissett, M. and Ago, H., "Synthesis, structure and applications of graphene-based 2D heterostructures", *Chemical Society Reviews* 46(15), 4572-4613, 2017.

Tans, S. J., Verschuieren, A. R. and Dekker, C., "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube", *Nature* 393(6680), 49, 1998.

Thompson, B. C. and Fréchet, J. M., "Polymer-Fulleren-Solarzellen", *Angewandte Chemie* 120(1), 62-82, 2008.

Valdes, L. B., "Resistivity measurements on germanium for transistors", *Proceedings of the IRE* 42(2), 420-427, 1954.

Wang, H., Maiyalagan, T. and Wang, X., "Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications", *Acs Catalysis* 2(5), 781-794, 2012.

Wang, Y., Shi, Z., Huang, Y., Ma, Y., Wang, C., Chen, M. and Chen, Y., "Supercapacitor devices based on graphene materials", *The Journal of Physical Chemistry C* 113(30), 13103-13107, 2009.

Wei, D., Liu, Y., Wang, Y., Zhang, H., Huang, L. and Yu, G., "Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties", *Nano letters* 9(5), 1752-1758, 2009.

Xu, H., Ma, L. and Jin, Z., "Nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterizations and energy applications", *Journal of energy chemistry* 27(1), 146-160, 2018.

Yadav, R. and Dixit, C., "Synthesis, characterization and prospective applications of nitrogen-doped graphene: A short review", *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 2(2), 141-149, 2017.

Yi, M. and Shen, Z., "A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene", *Journal of Materials Chemistry A* 3(22), 11700-11715, 2015.

Yin, Z., Zhu, J., He, Q., Cao, X., Tan, C., Chen, H., Yan, Q. and Zhang, H., "Graphene-based materials for solar cell applications", *Advanced energy materials* 4(1), 1300574, 2014.

Yu, L., Pan, X., Cao, X., Hu, P. and Bao, X., "Oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-doped graphene: A density functional theory study", *Journal of catalysis* 282(1), 183-190, 2011.

Zafar, Z., Ni, Z. H., Wu, X., Shi, Z. X., Nan, H. Y., Bai, J. and Sun, L. T., "Evolution of Raman spectra in nitrogen doped graphene", *Carbon* 61, 57-62, 2013.

Zan, R., Utku, G. and Altuntepe, A., "Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile grafen sentezine tavlama ve büyütme sürelerinin etkisi", *Selcuk University Journal of Engineering, Science & Technology* 7(2)2019.

Zhang, C., Fu, L., Liu, N., Liu, M., Wang, Y. and Liu, Z., "Synthesis of nitrogen-doped graphene using embedded carbon and nitrogen sources", *Advanced Materials* 23(8), 1020-1024, 2011.

Zhang, L. L. and Zhao, X., "Carbon-based materials as supercapacitor electrodes", *Chemical Society Reviews* 38(9), 2520-2531, 2009.

Zheng, C. M., Hu, X. D., Sun, X. H., Yoo, S. J. and Li, X., "Large-scale synthesis of nitrogen-rich hierarchically porous carbon as anode for lithium-ion batteries with high capacity and rate capability", *Electrochimica Acta* 306, 339-349, 2019.

ÖZ GEÇMİŞ

Ali ALTUNTEPE 19.10.1993 tarihinde İzmir’de doğdu. İlk, orta ve öğrenimini İzmir’de Şehit Cesur İlköğretim okulundan birincilikle tamamladı. Lise öğrenimini ise Karşıyaka Vali Erol Çakır Anadolu lisesinde tamamladı. 2012 yılında başladığı Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünden Haziran 2017’de mezun olarak “Makine Mühendisi” unvanını aldı. 2014-2015 eğitim-öğretim yılı bahar döneminde Erasmus+ kapsamında Çek Cumhuriyeti’nde bulunan Pardubice University’de eğitim gördü. 2014 yılında TÜBİTAK MAM’da stajyer olarak çalıştı. Daha sonra 2015 yılında Çek Cumhuriyeti’nde yer alan West Bohemia University’de stajyer olarak çalıştı. 2017 yılında TÜBİTAK’ın sanayiye yönelik lisans bitirme tezi kapsamında TÜBİTAK’tan destek aldı.

2017 yılında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Makine mühendisliği anabilim dalında tezli yüksek lisans programına başladı. Aynı yıl TÜBİTAK “117M401” numaralı “Katkılı Grafen Sentezi ve Güneş Hücresi Uygulamaları” adlı projede proje bursiyeri olarak çalışmaya başladı. 2018 yılında Çevre ve Şehircilik Bakanlığını onayıyla düzenlenen kurs sonucunda Enerji Kimlik Belgesi Uzmanı (EKB) unvanını aldı. Yüksek lisans eğitimi boyunca beş uluslararası bildiride iki ulusal makalede yer aldı. TÜBİTAK tarafında desteklenen Niğde Ömer Halisdemir Üniversite’sinin düzenlendiği 2. Ar-Ge proje pazarında birincilik ödülü aldı.

Laboratuvar bilgisi olarak CVD, PVD, PECVD ile malzeme üretimi yapabilmekte ve İpek Baskı, Elipsometre, Güneş Simülatörü, Raman Spektroskopisi, Atomik Kuvvet Mikroskobu Elektrolüminesans, Fotolüminesans, Yaşam Süresi Ölçümü, Dört Nokta Direnç Ölçümü, Keithley ve Profilometre, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi gibi temel karakterizasyon cihazlarını kullanabilmektedir.

Bilim dalındaki ilgi alanı iki boyutlu malzemeler, grafen, güneş enerjisi, incefilm, nanoyapılar ve malzeme karakterizasyonudur.

