



**SAYDAM İLETKEN ELEKTROT OLARAK GRAFEN SENTEZ VE
KARAKTERİZASYONU**

Meryem BOZKAYA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2019

Meryem BOZKAYA tarafından hazırlanan “SAYDAM İLETKEN ELEKTROT OLARAK GRAFEN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi İLERİ TEKNOLOJİLER Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Hakan ATEŞ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

İkinci Danışman: Doç. Dr. Recep ZAN

Fizik Ana Bilim Dalı, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Dr. Öğr. Üyesi Ayşe SEYHAN SÜRMEGÖZLÜER

Fizik Ana Bilim Dalı, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Doç. Dr. Saime Şebnem AYDIN

Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Henifi ÇİNİCİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 04/12/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Meryem BOZKAYA

04/12/2019

SAYDAM İLETKEN ELEKTROT OLARAK GRAFEN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Meryem BOZKAYA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2019

ÖZET

Bu çalışmada kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) ile nikel alt-taş üzerinde sentezlenen grafenin saydam iletken elektrot olarak kullanımını incelemek amacıyla ışık geçirgenliği ve tabaka direnci ölçüldü. İlk olarak nikel alt-taş beşer dakika boyunca sırasıyla aseton, deiyonize su ve isopropil alkolde bekletilerek temizlendi, daha sonra ise kaliteli grafen sentezini sağlamak amacıyla herhangi bir organik kalıntının kalmadığından emin olmak için plazma temizliği yapıldı. Plazma temizliğinin ardından iki fırınlı CVD sistemine nikel alt-taş yerleştirilerek sistem vakuma alındı. Daha sonra, alt-taş 60 dak. ısıtma işlemine tabi tutuldu. Isıtma işleminden sonra 30 dak. tavlama işlemi başlatılmış ve hemen ardından 20 dak. büyütme işlemi gerçekleştirildi. Bu işlemler boyunca 20 sccm Argon gazı ve 80 sccm Hidrojen gazı sisteme verildi. Büyütme işlemi esnasında karbon kaynağı olarak metan gazı kullanıldı. Saydam iletken elektrot olarak en uygun olabilecek grafen sentezi için beş farklı büyütme sürecinde farklı değerlerde sisteme verildi. Bu değerler 100 sccm'den 20 sccm'e 20 sccm aralıklarla değiştirildi. Sentezlenen numune setleri öncelikle Raman spektroskopisi cihazında incelenmiş olup, 20 sccm metan gazı değerinde sentezlenen grafenin tek katmanlı olduğu gözlemlendi. Saydam iletken elektrot olarak grafenin tabaka direnci ve ışık geçirgenliği temassız tabaka direnci ölçüm cihazında ölçülmüş olup, tek tabakalı grafenin ışık geçirgenliği %96,10 olarak bulundu.

Bilim Kodu : 91521
Anahtar Kelimeler : Grafen, CVD yöntemi, nikel alt-taş, saydam iletken elektrot
Sayfa Adedi : 57
Danışman : Prof. Dr. Hakan ATEŞ
İkinci Danışman : Doç. Dr. Recep ZAN

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE AS TRANSPARENT CONDUCTIVE ELECTRODE

(M. Sc. Thesis)

Meryem BOZKAYA

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2019

ABSTRACT

In this study the synthesis and characterization of graphene as transparent conductive electrodes were investigated via chemical vapor deposition (CVD) technique. Firstly, Nickel substrate was cleaned with acetone, deionized water and isopropyl alcohol for 5 minutes, respectively. Furthermore, plasma cleaning was applied to ensure removing any organic contaminations on the nickel surface. Nickel substrate was loaded to CVD furnace and pumped down. Then, CVD furnace was heated to synthesize graphene using 20 sccm Argon and 80 sccm Hydrogen gases for 60 minutes. Nickel substrate was annealed for 30 minutes with the same gases. Growth time was chosen as 20 minutes with 20 sccm Argon and 80 sccm Hydrogen. Flow rate of methane gas was decreased gradually from 100 sccm to 20 sccm to grow high quality single layer graphene. Sets of samples were fabricated and then they were characterized by Raman Spectroscopy and the graphene grown with 20 sccm Hydrogen was found to be single layer. The electrical and optical properties of the graphene film were measured by using contactless sheet resistance and optical transmittance tester. As a result, transmittance of single layer graphene was found to be 96,10%.

Science Code : 91521

Key Words : Graphene, Ni substrate, CVD methode, transparent conductive electrode

Page Number : 57

Supervisor : Prof. Dr. Hakan ATEŞ

Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Recep ZAN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın yürütülmesi esnasında, çalışmalarına yön veren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan danışman hocalarım Sayın Prof. Dr. Hakan ATEŞ ve Sayın Doç. Dr. Recep ZAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans tez çalışmam esnasında tecrübelerine başvurduğum, bilgi ve deneyimlerini her zaman paylaştan, deneysel çalışmalarında yardımcı olan, İleri Teknolojiler Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Selim ACAR ve deneysel çalışmalarım boyunca yardımcı olan, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, her daim yanımda olan, manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen kıymetli arkadaşım Doktora Öğrencisi Ali ALTUNTEPE'ye ve Halil İbrahim EFKERE'ye teşekkürü bir borç bilirim. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan, bu tezin hazırlanması esnasında sık sık yardımlarına başvurduğum kıymetli hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim-öğretim hayatım boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olduğunu hissettiren başta sevgili babam İhsan BOZKAYA ve sevgili annem İneyet BOZKAYA olmak üzere aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL BİLGİLER	5
2.1. Karbonun Hibritleşmesi	6
2.2. Grafitik Malzeme Olarak Karbon Hibritleri.....	7
2.2.1. Fulleren.....	7
2.2.2. Karbon Nanotüp	7
2.2.3. Grafit	8
2.3. Grafen.....	9
2.3.1. Grafenin temel özellikleri.....	9
2.3.2. Grafenin optik geçirgenliği	10
2.3.3. Grafenin tabaka direnci	11
2.4. Grafen Sentezleme Yöntemleri	13
2.4.1. Epitaksiyel büyüme	14
2.4.2. Ayırıştırma yöntemleri	14
2.4.3. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)	15
2.5. Saydam İletken Elektrot Türleri	19
2.5.1. Saydam iletken oksitler (TCOs).....	19
2.5.2. Metal yapılı yarı saydam elektrotlar.....	20
2.5.3. Polimerik saydam iletkenler	21
2.5.4. Saydam iletken olarak nanomalzemeler.....	21
2.6. Saydam İletken Elektrot Olarak Grafenin Uygulama Alanları	22
2.6.1. Boya duyarlı güneş hücreleri.....	22

	Sayfa
2.6.2. Organik ışık yayan diyotlar (OLEDs)	22
2.6.3. Bükülebilir saydam iletken elektrotlar	23
2.6.4. Transistörler.....	23
2.6.5. Süperkapasitörler.....	24
3. GEREÇ VE YÖNTEM	27
3.1. Grafen Sentezi İçin Uygun Alt-taş Seçimi ve Temizliği.....	27
3.1.1. Alt-taş temizliği.....	27
3.2. CVD Sistemi	29
3.3. Grafen Transfer İşlemi	31
3.4. Sıydam İletken Elektrot Olarak Grafen Karakterizasyon Yöntemleri.....	33
3.4.1. Raman Spektroskopisi.....	34
3.4.2. Tabaka direnci ve optik geçirgenlik ölçüm cihazı.....	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1. Grafenin Yapısal Karakterizasyonu (Raman Spektroskopisi)	37
4.2. Grafenin Elektriksel ve Optik Karakterizasyonu	43
4.3. Grafenin Literatürde Elektriksel ve Optiksel Bulguları	45
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ.	57

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Çeşitli metal oksitler ve katkılama malzemeleri	20
Çizelge 3.1. CH ₄ metan gazı değerlerine göre büyütme süreçleri	31
Çizelge 4.1. Grafen numunelerinin tabaka direnci ve optik geçirgenlik değerleri	44
Çizelge 4.2. ITO'ya ait tabaka direnci ve optik geçirgenlik değerleri.....	45
Çizelge 4.3. CVD yöntemiyle sentezlenen grafenin literatür sonuçları.....	45



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Karbon atomunun uyarımı.....	7
Şekil 2.2. Grafenin temel özellikleri.....	10
Şekil 2.3. SiC üzerinde epitaksiyel büyütme	14
Şekil 2.4. Kimyasal buhar biriktirme cihazı şematik gösterimi.....	16
Şekil 3.1. Grafen büyütme parametreleri mekanizması.....	29
Şekil 3.2. Grafenin transfer işlemi	33
Şekil 4.1. NM1 reçetesiyle sentezlenen numunenin Raman spektroskopisi sonucu	37
Şekil 4.2. NM2 reçetesiyle sentezlenen numunenin Raman spektroskopisi sonucu.....	38
Şekil 4.3. NM3 reçetesiyle sentezlenen numunenin Raman spektroskopisi sonucu	40
Şekil 4.4. NM4 reçetesiyle sentezlenen numunenin Raman spektroskopisi sonucu	41
Şekil 4.5. NM5 reçetesiyle sentezlenen numunenin Raman spektroskopisi sonucu	42

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Grafitik malzemelerin temel yapı taşı olarak grafenin gösterimi	5
Resim 2.2. Fulleren C ₆₀ yapısı	7
Resim 2.3. Karbon nanotüp gösterimi	8
Resim 2.4. Grafitin yapısı	9
Resim 2.5. Grafenin optik geçirgenliği.....	11
Resim 2.6. Nanomalzeme üretim yöntemleri	13
Resim 2.7. Kimyasal ayrıştırma yönteminin şematik gösterimi	15
Resim 2.8. Grafenin Nikel alt-taş üzerinde sentezlenmesi	18
Resim 2.9. Nikel alt-taşta soğutma oranının etkisi	18
Resim 2.10. Bakır alt-taşta grafen oluşumu.....	19
Resim 2.11. Boya duyarlı güneş hücresinde grafenin kullanım şekli.....	22
Resim 2.12. Organik ışık yayan diyotlarda grafenin kullanımı	23
Resim 2.13. Bükülebilir elektronikte grafen kullanım alanı.....	23
Resim 2.14. Transistörde grafen kullanımı.....	24
Resim 2.15. Süper kapasitörlerde grafen kullanımı.....	25
Resim 3.1. Ayarlanabilir ısıtıcı tabla	27
Resim 3.2. Temizlik beherleri içerisinde nikel alt-taş	28
Resim 3.3. Plazma temizlik cihazı.....	28
Resim 3.4. CVD cihazı	29
Resim 3.5. Dönel kaplama cihazı	32
Resim 3.6. PMMA kaplı grafenin FeCl ₃ çözeltisinde nikel alt-taştan ayrılması	32
Resim 3.7. Raman spektroskopisi	35
Resim 3.8. Tabaka direnci ve optik geçirgenlik ölçüm cihazı	36
Resim 4.1. NM1 reçetesiyle sentezlenen numunenin optik mikroskop görüntüsü.....	38
Resim 4.2. NM2 reçetesiyle sentezlenen numunenin optik mikroskop görüntüsü.....	39
Resim 4.3. NM3 reçetesiyle sentezlenen numunenin optik mikroskop görüntüsü.....	40
Resim 4.4. NM4 reçetesiyle sentezlenen numunenin optik mikroskop görüntüsü.....	41
Resim 4.5. NM5 reçetesiyle sentezlenen numunenin optik mikroskop görüntüsü.....	43
Resim 4.6. SiO ₂ alt-taşa transfer edilen grafenin optik mikroskop görüntüsü	43

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
Ag	Gümüş
Ar	Argon
Au	Altın
c	Işık hızı
cm²/V⁻¹s⁻¹	Elektron Mobilitesi
Co	Kobalt
Cu	Bakır
e	Elektron yükü
eV	Elektronvolt
Fe	Demir
Ge	Germanyum
H₂	Hidrojen
Ir	İridyum
mTorr	Basınç
n	Taşıyıcı konsantrasyonu
Ni	Nikel
nm	Nanometre
O_A	Doğru akım iletkenlik katsayısı
O_p	Optik geçirgenlik katsayısı
Pt	Platin
R_s	Tabaka direnci
Rt	Rutenyum
sccm	Standart kübik santi metre
S/cm	Siemens/santimetre
T	Geçirgenlik
t	Kalınlık
TPa	Terapascal

Simgeler**Açıklamalar**

Z_0	Boşluğun empedansı
Ω/sq	Ohm/kare
Π	Pi
α	Alfa
$\hbar$	Planck sabiti
μ	Mobilite
Ω	Ohm
μm	Mikrometre

Kısaltmalar**Açıklamalar**

0B	Sıfır boyutlu
1B	Bir boyutlu
2B	İki boyutlu
6H-SiC	Altı hidrojenli silisyum karbür
4H-SiC	Dört hidrojenli silisyum karbür
AZO	Alüminyum katkılı çinko oksit
CdO	Kadmiyum oksit
CH₄	Metan
C₂H₂OH	İsopropan
C₃H₈O	Aseton
CNT	Karbon nanotüp
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
DIW	Saf su
DMDs	Dielektrik/Metal/Dielektrik yapılar
DMSO	Dimetil sülfoksit
DSSCs	Boya duyarlı güneş hücreleri
FeCl₃	Demir klorür
FOM	Uygunluk figürü
FWHM	Tam genişlik yarı boy
GO	Grafen oksit
GZO	Galyum katkılı çinko oksit

Kısaltmalar**Açıklamalar****HNO₃**

Amonyak

HOPG

Yüksek oryantirik pirolitik grafit

H₂SO₄

Sülfirik asit

In₂O₃

İndiyum oksit

In₂O₃:Sn

Kalay Katkılı indiyum oksit

IPA

İsopropil alkol

ITO

İndiyum kalay oksit

LCD

Sıvı kristal ekran

LED

Işık yayan diyot

MNW_s

Çoklu nano teller

MoO_x

Molibden

MWCNT

Çok duvarlı karbon nanotüp

NH₃

Nitrik asit

OLED

Organik ışık yayan diyot

PEDOT:PSS

Poli(etilendioksiofen)-polistren sülfonat

SiO₂

Silisyum dioksit

SnO₂

Kalay oksit

SnO₂:Sb

Antimon katkılı kalay oksit

SnO₂:Sn

Demir katkılı kalay oksit

SWCNT

Tek duvarlı karbon nanotüp

TFT

İnce film transistör

TiO₂

Titanyum dioksit

ZnO₂

Çinko oksit

1. GİRİŞ

Nano malzeme, metrenin milyarda biri boyutlarında olan (1-100nm arasında) ve bu boyutlandırma sonucunda geleneksel mühendislik malzemesi yaklaşımından ayrı olarak, yeni fiziksel, kimyasal veya biyolojik özellikler kazanan malzemelerdir. Bu malzemelerin araştırılmasına nanobilim ve uygulama alanı ise nanoteknoloji olarak adlandırılmaktadır. Örneğin, silisyum, titanyum dioksit, gümüş, altın, tungsten ve karbon yapıları malzemeler nanoteknolojik cihazlar olarak bilinen optoelektronik cihazların gelişimine umut ışığı olmuştur [1].

Optoelektronik cihazların gelişimi 1960 yıllarından önce, ışık yayan diyotların (LED) ortaya çıkmasıyla başladı. Özellikle ince film optoelektronik cihazlar, cihazların içine ve dışına ışık geçirimini sağlayan ve bu enerji ile minimum dirençte elektrik akışı sağlamak için saydam, iletken ince film elektrotlardan yararlanır. Bu bağlamda saydam iletken elektrot, görünür dalga boylarında yüksek optik geçirgenlik ve yüksek elektrik iletkenliğine sahip bir malzemedir ve dokunmatik ekranlar, güneş hücreleri, akıllı pencereler, organik ışık yayan diyotlar (OLEDs), ince film transistörler (TFT), Sıvı kristal ekranlar (LCD) gibi çeşitli optoelektronik ve fotonik cihazlarda kullanılmaktadır. Saydam iletken elektrotların bu cihazlarda kullanılması için iki önemli parametreye ihtiyaç vardır. Bu parametreler, ışık geçirgenliği ve tabaka direncidir. Arzu edilen tabaka direnci ortalama olarak $<100 \Omega/\text{sq}$ ve ışık geçirgenliği $>80\%$ değerindedir. Saydam iletken elektrotlar hammaddesine göre 4 ana grupta incelenebilir. Bunlar; saydam iletken oksitler, metal tabanlı yarı saydam elektrotlar, polimerik saydam elektrotlar ve nanomalzeme olarak saydam iletken elektrotlardır [2].

Saydam iletken oksitler, metal katkıları olarak organik optoelektronik cihazlarda geniş bant aralıkları nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Işık geçirgenlikleri yaklaşık olarak $>80\%$ 'dir. İndiyum kalay oksit (ITO), çinko oksit (ZnO), titanyum dioksit (TiO_2), Molibden (MoO_x), Alüminyum katkıları çinko oksit (AZO), Galyum katkıları çinko oksit (GZO), bu grupta yer alırlar [3].

Çinko oksit, ince film transistörler, OLEDs ve organik güneş hücreleri gibi optoelektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Enerji bant aralığı $>3 \text{ eV}$ civarındadır. Alüminyum ile katkılандığında Alüminyum AZO ve GZO malzemeleri oluşturulabilir ve bununla ışık geçirgenliği ve elektrik iletkenliği arttırılabilir [4].

ITO, geniş bant aralığına sahip (3,5-4,3 eV) n-tipi yarıiletkenidir. Görünür bölgede yüksek ışık geçirgenliğe sahiptir ve elektrik iletkenliği 2500-5000 S/cm değerlerindedir. Ticari olarak en çok kullanılan malzemedir. Güneş hücreleri, gaz sensörleri, dokunmatik ekranlar, OLED gibi optoelektronik cihazlarda kullanılır. Ancak indiyum elementinin düşük arz, yüksek maliyet ve yüksek kırılgenlik gibi dezavantajlarından dolayı alternatif olabilecek yeni malzeme arayışına girilmiştir. Özellikle bükülebilir esnek elektronik cihazlar için indiyum kalay oksit uygun bir malzeme değildir [3].

Metal temelli yarı saydam elektrotlar da çok ince formlarında (<10 nm) iyi elektrik iletkenliğe ve yüksek optik geçirgenliğe sahiptir. Ultra ince film metaller, dielektrik/ince-metal/dielektrik elektrotlar (DMDs) ve metal ızgaralar olarak üçe ayrılabilir. Ultra ince filmler aslında metal alaşım olarak da bilinir. Özellikle Krom ve Nikel alaşımları İndiyumun yüksek maliyetinin üstesinden gelebilir. DMD elektrotlarda ortadaki metal tabaka elektrik iletkenliği sağlarken, dielektrik katmanı ışık geçirgenliği sağlar. Bu yapılara MoOx/Au/MoOx çok katmanlı yapısı örnek olarak verilebilir. Ayrıca, metal katmanın iyi esnekliği ile bu çok katmanlı yapı yüksek esneklik özelliğine sahiptir ve bu sayede optoelektronik cihazlarda da tercih edilebilir [2,5].

Polimerik saydam iletkenler, yüksek geçirgenlik ve esneklik özelliği isteyen cihazlara olan uyumluluğundan dolayı düşük maliyetli saydam iletken elektrot olarak yoğun ilgi görmektedir. Elektrik iletkenliğini arttırmak için kimyasal katkılar yapılabilir. Polimerik saydam iletkenler içinde en başarılı olan malzeme Poli(3,4-etilendioksityofen): Poli(stirensülfonat) (PEDOT: PSS) malzemesidir [6].

Saydam iletken elektrot olarak nanomalzemeler son zamanlarda en dikkat çeken saydam iletken elektrot malzemeleridir. Karbon nanotüp, metal nanoteller ve grafen bu grupta sınıflandırılır. Tek tabaka grafenin silindirik şekline getirilmesiyle de oluşturulan karbon nanotüpler, ilk kez S. Iijima tarafından 1991 yılında sentezlenmiştir [6]. Tek duvarlı karbon nanotüp (SWCN) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCN) olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Yüksek elektronik ve mekanik özelliklerinden dolayı birçok araştırmacının ilgisini çekmektedir. Elektrik iletkenliği $1-3 \times 10^6$ S/m aralığındadır. Metal nanotellerde saydam iletken elektrot olarak en yaygın kullanılan malzeme Gümüş nanotellerdir. Gümüş nanoteller, yüksek elektrik iletkenliği, geçirgenlik, esneklik gibi özelliklere sahiptir.

Bu özelliklerinden dolayı ITO'ya alternatif olmaya adaydır. Ancak, hava temasıyla oksitlenme, optoelektronik cihazlarda kısa devre yapması gibi dezavantajlar da mevcuttur [7].

Grafen, bir atom kalınlığında karbon atomlarının bal peteği modelinde sıkıca paketlenmiş kafes örgüsüne sahip, bilinen en iyi iki boyutlu malzemedir. Tüm grafitik malzemelerin temel yapı taşıdır. Grafeni küre şekline getirildiğinde 0 boyutlu (0B) fulleren, kendi etrafında silindir şeklinde döndürüldüğünde 1 boyutlu karbon nanotüp, üst üste istiflendiğinde ise 3 boyutlu grafit elde edilir. Tek tabaka grafenin ışık geçirgenliği %97,7'dir ve mükemmel elektrik iletkenliğine sahiptir. Ayrıca Silisyumdan 200 kat daha yüksek elektron mobilitesine sahiptir. Grafen ilk kez 2004 yılında, Andrei Geim ve Konstantin Novoselov tarafından izole edilmiştir [8]. Basitçe yapışkan bir bant ile grafiti birden fazla yapıştırıp çektiklerinde çok katmanlı grafen elde etmişlerdir. Ancak elde edilen bu grafen tabakasının kaliteli olmasına karşın büyük ölçekli grafen üretilmediği için bu üretim yöntemi ile elde edilen grafen filmler optoelektronik cihazlar için uygun değildir. Bu zorluğu aşabilen, büyük ölçekli grafen üretiminde başarılı en iyi yöntemlerden birisi, kimyasal buhar biriktirme yöntemidir [8].

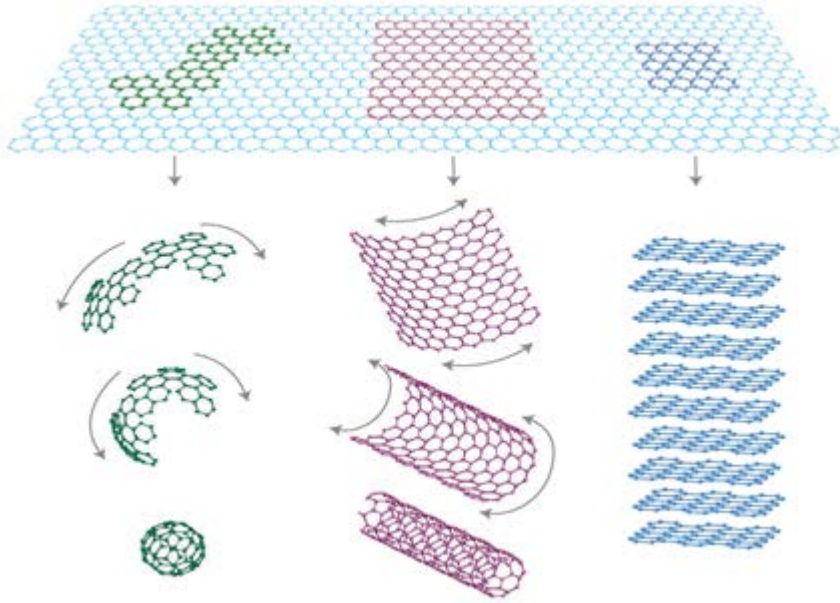
Saydam iletken elektrot üretiminde en önemli iki parametre optik geçirgenlik ve tabaka direncidir. Günümüzde ticari olarak kullanılan 40 nm ITO malzemesinin tabaka direnci uygulamalarda yeterli değere sahip ve ışık geçirgenliği %80 dolaylarındadır [9].

Bu tez kapsamında, Grafen, nikel alt-taş üzerinde kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle üretildi. Üretilen büyük ölçekli grafenin tabaka sayısı Raman Spektrometresi ile incelendi. Işık geçirgenlikleri tabaka direnci ve optik geçirgenlik ölçüm cihazı ile incelendi. Ortaya çıkan değerler ITO'nun ışık geçirgenliği ve tabaka direnci ile kıyaslandı. Bu araştırma sonucunda Grafen'in ITO malzemesine alternatif olup olamayacağı tartışıldı.



2.TEMEL BİLGİLER

Grafen, altı adet karbon atomunun sp^2 hibritleşmesiyle bal peteği örgüsü oluşturduğu, tek atom kalınlığında ve bilinen tüm grafitik malzemelerin temel yapı taşıdır. Grafen küre şeklinde döndürüldüğünde sıfır boyutlu (0B) fulleren, kendi etrafında silindir şeklinde döndürüldüğünde bir boyutlu (1B) karbon nanotüp, grafen tabakaları üst üste istiflendiğinde ise iki boyutlu (2B) grafit yapısını oluşturur (Resim 2.1) [10]. Günlük hayatta sıkça kullanılan kurşun kalemde bulunan grafitin keşfi 1400'lü yıllarda gerçekleşmesine rağmen, grafenin varlığı 1980'li yıllara kadar ancak dayanmaktadır. Grafenin bu zamanlara kadar bilinmemesinin nedeni, iki boyutlu malzemeler teoride var olsa da pratikte mümkün olamayacağına inanılmasıdır. Bunun iki sebebi vardır. İlk nedeni; iki boyutlu yapıları araştırabilecek teknolojiye mikroskopların henüz gelişmemiş olması, diğeri ise iki boyutlu malzemelerin termodinamik olarak aslında kararsız olmasıdır. Landau ve Peierls, iki boyutta malzemelerin herhangi sonlu sıcaklıkta termal dalgalanmalar sonucu malzemenin adacıklara ayrılacağını savunuyorlardı. Bu teori deneysel olarak da Mermin ve arkadaşları tarafından desteklenmekteydi [10,11].



Resim 2.1. Grafitik malzemelerin temel yapı taşı olarak grafenin gösterimi [10]

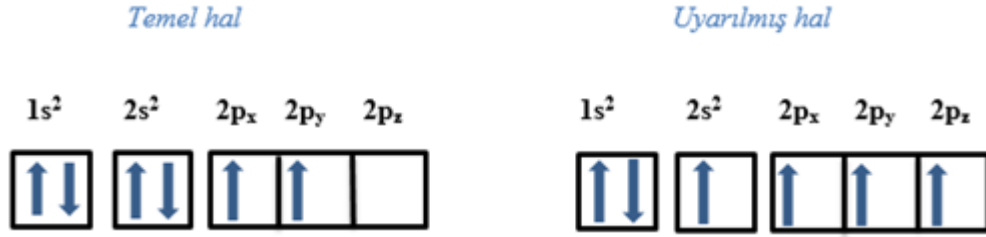
2004 yılında Manchester Üniversitesi'nde Konstantin Novoselov ve Andrei Geim tarafından ilk kez izole edilerek bu teori ortadan kaldırılmıştır. Bu üretim işlemini, grafitin üzerine çok kez bant yapıştırıp çekerek gerçekleştirmişlerdir.

Elde edilen çok katmanlı grafen filmlerin yapılan analizler sonucunda yüksek elektron mobilitesi, kesirli kuantum hall etkisi, %97,7 optik geçirgenlik gibi sıradışı özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir [10].

Grafit, grafen tabakalarının Van der Waals bağları ile bağlanarak üst üste binmesiyle oluşur. Bu bağlamda grafenin tabaka sayısı, grafenin hem elektronik özelliklerini değiştirmekte hem de oluşturduğu yapıyı değiştirmektedir. Malzemenin grafen ya da grafit olduğunu tabaka sayısı açısından değerlendirildiğinde, yapılan araştırmalar sonucu on tabaka ve fazlasının grafit yapısını oluşturduğu gözlemlenmiştir. Tek tabakalı grafen yapısının enerji bant aralığı Brillouin bölgesinde iki konik noktada üst üste binmiştir [12,13]. Ayrıca tek tabakalı grafende elektronlar kütsüz dirac fermiyonları gibi davranmaktadır ve oda sıcaklığında ambipolar alan etkisi gösterirler. İki katmanlı grafende ise enerji bant aralığı tek tabakada gösterdiği konik yapıya karşın parabolik yapı gösterir ve bant aralığı yoktur. Tek tabakalı grafene oranla elektronlar kütsüz değildir ancak yine de dirac fermiyonları gibi davranırlar. Birkaç tabakalı grafende ise bant aralığı gözlemlenmemiştir [14].

2.1. Karbonun Hibritleşmesi

Karbon, periyodik cetvelin 4A grubunda bulunan, tüm canlıların yaşamında çok önemli yere sahip olan bir elementtir. Altı adet elektrona sahiptir ve bu elektronların 4 tanesi valans elektronlar olarak adlandırılır. Bulunduğu gruptaki elementlerden farklı özellikler sergileyen karbonun, diğer elementlerden ayıran en önemli özelliği hibritleşme yapabiliyor olmasıdır ve bu hibritleşme sonucunda birbirinden farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip yeni yapılar ortaya çıkarmaktadır. Şekil 2.1’de Karbon atomunun uyarımı verilmiştir. Dört adet valans elektronun ikisi 2s, diğer ikisi de 2p orbitalinde yer alır. 2s orbitalinde bulunan bir elektron, komşu atomlardan enerji alarak 2p orbitaline geçer ve komşu karbon atomlarıyla kovalent bağ yapar. Farklı açılarda ve farklı karbon atomu sayısı ile bağlanarak, sp, sp² ve sp³ olarak üç farklı hibritleşme türü oluşur. Bu hibritleşmelerin sonucunda sırasıyla karbon, amorf karbon, fulleren, karbon nanotüp, grafit ve elmas yapısını oluştururlar [15].

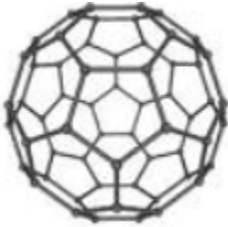


Şekil 2.1. Karbon atomunun uyarımı

2.2. Grafitik Malzeme Olarak Karbon Hibritleri

2.2.1. Fulleren

Fulleren, bir s orbitalinin iki p orbitaliyle örtüşmesi sonucunda üç tane sp^2 hibritleşmesi ile oluşan yapıdır. Fulleren yapısı karbon atomlarının beşgen ve altıgen şeklinde dizilimi ile elde edilir. Daha kolay bir tanımla, karbon atomlarının altıgen bal peteği örgüsünde sıralanmış yapısı, futbol topuna benzer şekilde kıvrılmasıyla elde edilebilir. Fullerenin en iyi bilinen formu 60 karbon atomuyla oluşturduğu C₆₀ fullerendir [16]. Resim 2.2 de C₆₀ fullerendir yapı gösterilmektedir.



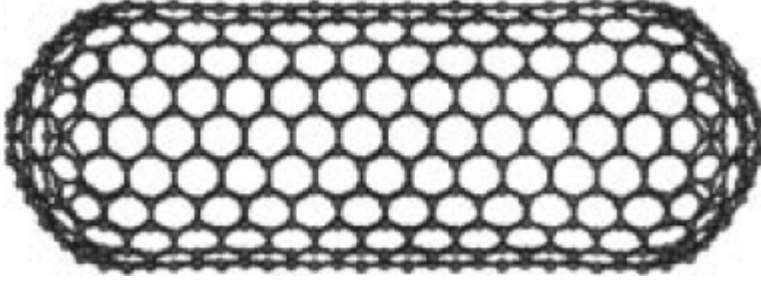
Resim 2.2. Fulleren C₆₀ yapısı [16]

2.2.2. Karbon Nanotüp

Karbon nanotüp, 1991 yılında S. Iijima tarafından keşfedilen, karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesi sonucu, içi boş silindir şeklinde oluşturulan yapıdır. Diğer karbon formlarına oranla sahip olduğu üstün özellikler mevcuttur. Yüksek elektrik iletkenliği ($10^4 - 10^6 \text{ S cm}^{-1}$), taşıyıcı konsantrasyonu (10^{17} cm^{-3}) ve yüksek Young modülüne (1 TPa) sahiptir. Resim 2.3 'de Karbon nanotüp yapısı gösterilmektedir.

Karbon nanotüpler karbon atomlarının bağlanma şekillerine göre ve katman sayılarına göre çeşitlere ayrılır. Bunlar koltuk karbon nanotüpler, zigzag nanotüpler ve kiral karbon nanotüplerdir.

Katman sayılarına göre ise tek duvarlı karbon nanotüpler, iki duvarlı karbon nanotüpler ve çok duvarlı karbon naotüplerdir. Uygulama alanlarına göre çeşitleri kullanılmaktadır [17].



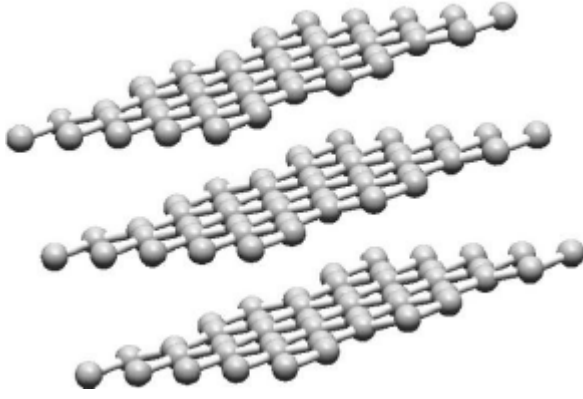
Resim 2.3. Karbon nanotüp gösterimi [17]

2.2.3. Grafit

Grafit, altıgen karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesi sonucu oluşturduğu tek tabaka atom kalınlığındaki yapıların zayıf Van der Waals bağlarıyla bağlanarak üst üste dizilmesiyle oluşan karbon formudur. Günlük hayatta grafitte verilebilecek en iyi örnek kurşun kalemlerdir. Basitçe kurşun kalemin kağıtta iz bırakmasının sebebi Van der Waals bağlarının en küçük kuvvetle bile kırılabiliyor olmasıdır. Grafitin grafen olarak adlandırılan tek atom kalınlığındaki tabakada, s orbitalleri iki p orbitaliyle kuvvetli sigma bağlarıyla bağlanır ve bağ yapan atomlar bu konumda yerleşir. Bunun sonucunda çok iyi mekanik özelliklere sahip olurken, boşta kalan tek p orbitali de komşu atomların boşta kalan p orbitaliyle dik düzlemde pi bağları ile bağlanırlar ve bu pi bağları zayıf ve yerelleşmemiştir.

Bu yerelleşmemiş elektronlar kütsüz Dirac fermiyonları gibi davranırlar ve bu durum, kütsüz ve yeterince küçük enerji ve momentum değerlerinde benzersiz iletim sağlamaktadır. Bu sayede grafenin olağanüstü elektronik özellikleri ortaya çıkmaktadır.

Bu grafen tabakaları birbirlerine Van der Waals bağları ile bağlanarak grafit yapısını oluştururlar [18]. Resim 2.4’de grafit yapısı gösterilmektedir.



Resim 2.4. Grafitin yapısı [19]

2.3. Grafen

Grafen, iki boyutta tek tabaka grafitten oluşmaktadır. Altı adet karbon atomundan oluşan grafen sp^2 hibritleşmesine sahiptir. Grafen ilk kez A. K. Geim ve K. S. Novoselov tarafından 2004 yılında izole edilmiş ve üstün elektrik ve mekanik özelliklere sahip olmasından dolayı bilim ve sanayi alanlarında büyük merak uyandırmıştır [10]. Özellikle silikon tabanlı elektronik yapılar, boyutsal anlamda artık sınırlarına ulaşmıştır. Grafenin silikondan 200 kat fazla elektron mobilitesine sahip olmasıyla, silikonun yerine geçebileceği düşünülmektedir. Yüksek ışık geçirgenlik özelliğiyle (%97,7) saydam iletken elektrot olarak güneş hücreleri, organik ışık saçan diyotlar, dokunmatik ekranlar, akıllı paneller, ince film transistörlerin geliştirilmesinde umut ışığı olmaktadır [20].

2.3.1. Grafenin temel özellikleri

Grafen, ilk sentezlenmesiyle, iki boyutlu (2B) malzemelere yeni bakış açısı getirerek, bir çok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Her karbon atomu iki s orbitali ve üç tane p orbitali içerir. Bir s orbitali atoma çok yakın olduğu için orada bulunan elektronlar çok kararlı yapıdadır. Diğer s orbitali aynı düzlem içerisinde iki p orbitaliyle kuvvetli sigma bağları bağlanır ve bu bağlar kararlı yapıda olup iletkenliğe katkıda bulunmazlar. Ancak boşta kalan $2p_z$ orbitalleri, komşu karbon atomlarının boşta kalan $2p_z$ orbitalleriyle bulundukları düzleme dik olarak pi bağları olarak adlandırılan zayıf bağ ile bağlanırlar. Bu bağlar çok zayıf oldukları için elektronlar yerelleşmemiştir ve elektrik iletkenliği bu bağlar sayesinde olur [16, 21].



Şekil 2.2. Grafenin temel özellikleri

Şekil 2.2’de grafenin temel özellikleri gösterilmiştir. Elektronlar katı içerisindeki hareketlerinde kütlelerinden dolayı saçılmalar meydana getirerek enerji kaybına yola açarlar. Grafende elektronlar sanki kütesizmiş gibi (kütesiz dirac fermiyonları) davranarak, saçılmadan hareketlerine devam eder (ballistic transport). Elektron mobilitesi $15\,000\text{--}20\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ değerlerinde değişmektedir ve bu değer silikonun elektron mobilitesinden 200 kat daha fazladır. Bu sayede teknolojik uygulamaların önü açılmaktadır. Optik geçirgenliği (%97,7), esneklik, dayanıklılık gibi üstün mekanik özellikleri sayesinde esnek saydam iletken elektrot malzemesi olarak umut verici olmuştur [22].

2.3.2. Grafenin optik geçirgenliği

A.K Geim ve K. S. Novoselov, yaptıkları çalışmalar sonucunda grafenin soğurma katsayısını teorik olarak belirlemişlerdir [23]. Bu katsayı;

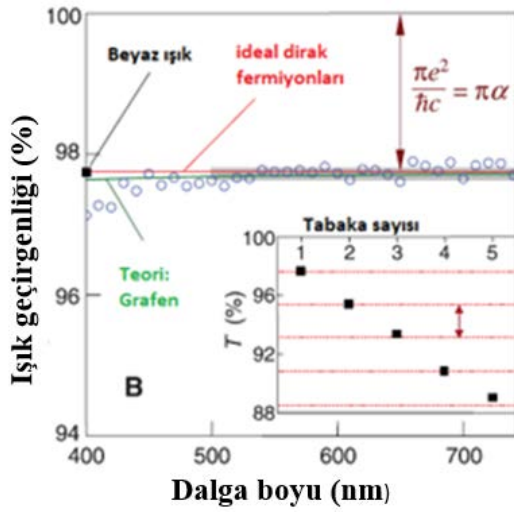
$$\alpha = e^2 / \hbar c = 1/137 \quad (2.1)$$

olarak belirlenmiştir. Burada c ışık hızı, $\hbar$ indirgenmiş planck sabiti, e ise elektron yüküdür. Bu sabit ile birlikte, bir atom kalınlığında olmasına karşın grafenin eşsiz elektronik özelliklerinden dolayı, yansıyan beyaz ışığın bir kısmını ($\pi\alpha = \%2.3$) soğurduğu sonucuna varılmıştır.

Bununla birlikte tek tabaka grafenin ışık geçirgenliği;

$$T = 1 - \pi\alpha = \%97.7 \quad (2.2)$$

olarak hesaplanmıştır. Ayrıca yapılan araştırmalar sonucunda tabaka sayısı arttıkça (dolayısıyla kalınlığı) ışığı soğurma oranı da her tabaka başına %2.3 oranında arttığı gözlenmiştir (Resim 2.5) [23,24].



Resim 2.5. Grafenin optik geçirgenliği [23]

2.3.3. Grafenin tabaka direnci

Tabaka direnci, optoelektronik teknolojisinde kullanılan ince film malzemelerde ölçülen niceliktir. Basitçe bahsetmek gerekirse, malzemenin yüzey alanının direncidir. Bu yüzden, saydam iletken elektrotlarda en önemli iki parametre, tabaka direnci ve ışık geçirgenliğidir. Bu iki parametre, malzemenin taşıyıcı konsantrasyonu n , yüksek taşıyıcı mobilitesinden μ başka film kalınlığına (t) öncelikli olarak bağlıdır. Son zamanlarda tabaka direncini doğru bir şekilde ölçmek için, malzemelerin maliyet başına verimi olarak bilinen, uygunluk figürü (FOM, figure of merit) ile hesaplanabilir. Tabaka direnci, malzemenin doğru akım iletkenlik katsayısı ile birlikte;

$$R_s = 1/\sigma_{DA} \cdot t \quad (2.3)$$

Optik geçirgenlik katsayısı için σ_{OP} ifadesi kullanılırsa, optik geçirgenlik şu şekilde yazılabilir;

$$T = [1 + (Z_0/2) \sigma_{OP} \cdot t]^{-2} \quad (2.4)$$

Burada $Z_0 = 377 \Omega$ boşluğun empedansıdır. (2.3) ve (2.4) eşitliklerinden ortak olarak filmin kalınlığıyla eşitlenirse oluşan yeni eşitlik;

$$T = [1 + (Z_0/2R_s) \cdot (\sigma_{OP} / \sigma_{DA})]^{-2} \quad (2.5)$$

Eşitlikten de anlaşılacağı üzere, uygunluk figürü FOM, optik geçirgenlik ve iletkenliğine bağlıdır ve

$$FOM = \sigma_{DA} / \sigma_{OP} \quad (2.6)$$

Aynı zamanda, eşitliklerle birlikte görüldüğü üzere tabaka direnci, ışık geçirgenliği ile birbirleriyle oldukça ilişkilidir [22,24,25,26]. Ayrıca, ışık geçirgenliği malzemenin kalınlığına da bağlıdır. Tabaka direnci ve optik geçirgenlik çifti, saydam iletken elektrot malzemesi için çok önemli iki parametredir. Saydam iletken elektrot üretiminde bu parametrelerin optimizasyonu amaçlanır.

Grafenin tabaka direnci etkileyen diğer parametreler ise yüzey morfolojisi ve kristal kalitesidir. Bu sebeple sentezlendiği yöntemle göre de değişmektedir. Örneğin, sıvı fazda eksfolasyon yöntemiyle sentezlenen grafenin tabaka direnci yaklaşık olarak $5 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ olarak bulunmuştur [27]. Bu tabaka direnci, teorik tek tabaka grafenin direncine göre çok yüksektir ve bu kadar yüksek çıkmasının sebebi sentezlenen grafenin şekil olarak düzensiz oluşu ve tabakalar arası direncin yüksek olmasıdır [27]. Bu yüzden saydam iletken elektrot olarak bu yöntem uygun olmayabilir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle sentezlenen, amonyak ile katkılanmış dört tabaka grafenin literatürde tabaka direnci yaklaşık olarak $40 \Omega/\text{sq}$ değerlere ulaştığı bulunmuştur [28]. Bu değerler ışığında bulunan grafenin tabaka direnci, saydam iletken elektrot olmaya güçlü bir aday olduğunu gösterir.

2.4. Grafen Sentezleme Yöntemleri

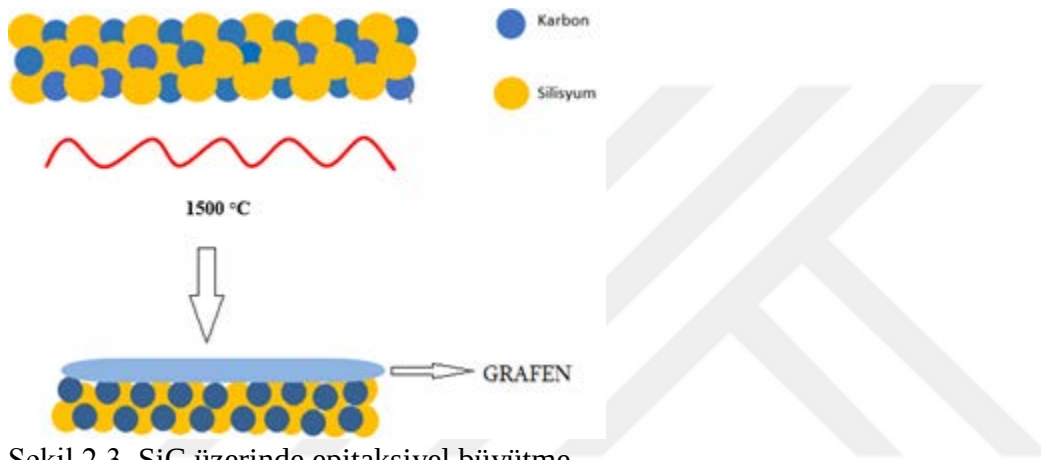
Nanomalzemeler, boyutlarından dolayı, geleneksel mühendislik malzemelerinden ayrı üretim yöntemine ihtiyaç duyarlar. Bu üretim yöntemleri aşağıdan yukarıya (bottom-up) ve yukarıdan aşağıya (up-down) olarak ikiye ayrılır. Aşağıdan yukarıya yönteminde atom veya moleküllerin kimyasal tepkimeler sonucunda temelde bir alt-taşın üzerinde nano boyutta biriktirilmesi işlemidir. Yukarıdan aşağıya yönteminde ise yığın ya da bütün olan malzemeler belirli işlemlere tabi tutularak nano boyut haline getirilmesi amaçlanır. Resim 2.6.'da nanomalzemelerin bu yöntemlere göre sentezlenmesi şematize edilmiştir [1]. Bu yöntemler arasında kimyasal buhar biriktirme (yoğunlaştırma) yöntemi grafen için en uygun yöntemlerden birisi olmakla birlikte, silisyum karbür üzerinde epitaksiyel büyütme, eksfolasyon yöntemleri de grafen için uygun yöntemler arasındadır.



Resim 2.6. Nanomalzeme üretim yöntemleri [1]

2.4.1. Epitaksiyel büyütmeye

Bu yöntem yaygın olarak hekzagonal 6H-SiC veya 4H-SiC kullanılarak yapılır. Yüksek sıcaklıkta (1500 °C ve üzeri) ve yüksek vakum altında silisyum karbür malzemesinden silisyumun süblimleşmesiyle karbon atomlarının bir araya gelerek grafen oluşturması ile gerçekleşir (Şekil 2.3.). Karbon desteğini metal içermeyen kendisi karşıladığı için bu yöntem oldukça avantajlıdır ancak silisyumun süblimleştikten sonra tekrar çökmesinin kontrol zorluğundan dolayı dezavantajları da mevcuttur [29].

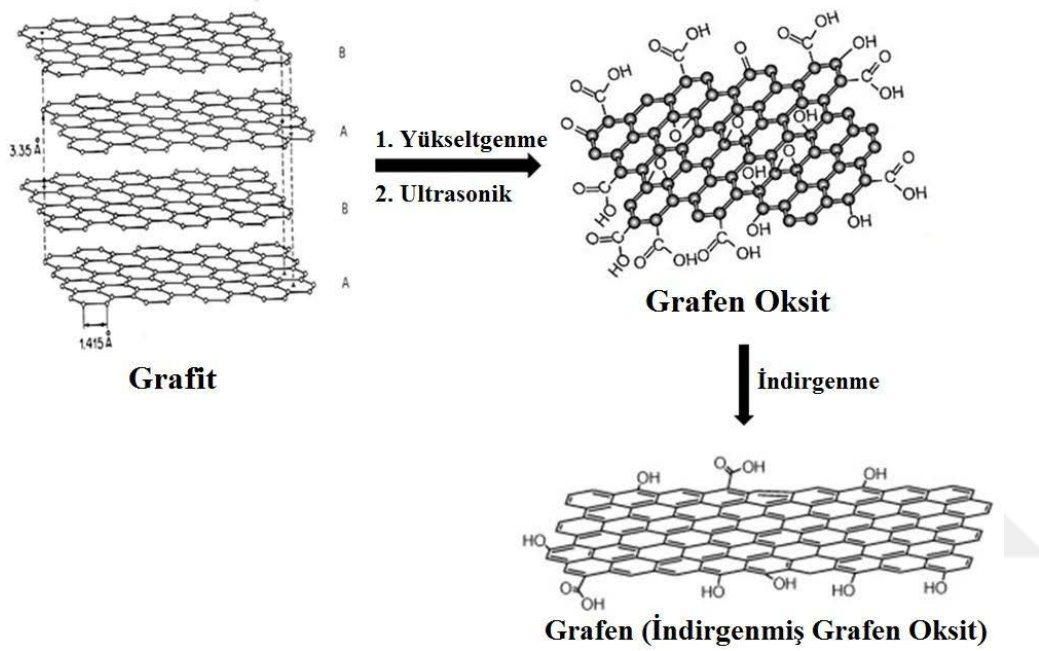


Şekil 2.3. SiC üzerinde epitaksiyel büyütmeye

2.4.2. Ayrıştırma yöntemleri

Grafit yapısı çoklu grafen tabakalarından oluşur ve bu tabakaların bağlı olduğu Van der Waals kuvveti bir mekanik ya da kimyasal kuvvetle kırılabilir kadar zayıftır. Eğer bu bağlar kırılırsa tek veya çoklu tabaka grafen elde edilebilir. İlk kez Novoselov ve çalışma arkadaşları tarafından 2004 yılında yapışkan bant ile mekanik eksfolasyon gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, yüksek yönlü pirolitik grafit (HOPG) katmanının yapışkan bant ile yapıştırılıp çekilmesi sonucunda grafit tabakalarının grafen tabakasına ayrılmasıyla meydana gelir [30]. Bu işlem tek tabaka grafen elde edilene kadar sürdürülür. Bu yöntemle elde edilen tek tabaka grafen, teorik grafen özelliklerine en yakın grafendir. Oldukça kolay ve başarılı olmasına rağmen, bu yöntemin en önemli dezavantajı ticari boyutlarda tek tabaka grafen elde edilememesidir [31]. Bu yüzden yeni alternatif üretim arayışlarına girilmiştir. Bu alternatif yöntemlerden birisi de kimyasal ayrıştırma yöntemidir. Bu yöntem ile büyük ölçekli grafen sentezi elde etmek mümkündür. Yöntem, grafit ile çeşitli kimyasalların karıştırılmasıyla (H_2SO_4 veya HNO_3) grafit tabakalarının arası genişletilir. Daha sonra çeşitli

epoksi ve hidroksil gruplarıyla tabakalar arası Van der Waals bağları kırılarak Grafen Oksit (GO) elde edilir. Elde edilen GO yapısı, yalıtkan olduğu için dielektrik malzeme olarak kullanılabilir. İletkenlik özellikleri tekrar kazandırılmak istenirse yapıdan oksit gruplarını uzaklaştırmak için indirgeme işlemi uygulanabilir. Bu yöntemle sentezlenen grafen, boya sanayide, tekstil ürünlerinde kullanılabilir [32].

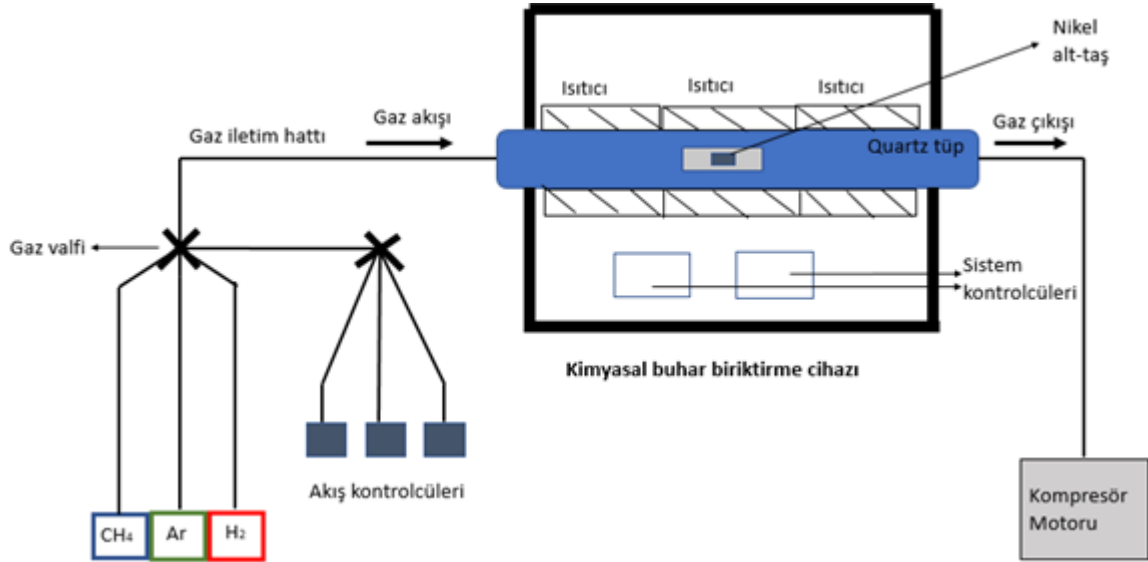


Resim 2.7. Kimyasal ayrıştırma yönteminin şematik gösterimi [33]

2.4.3. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)

Bu yöntem, öncül ve ayrıştırıcı gazların kimyasal yolla alt-taş üzerine ince film biriktirmesi işlemidir. Tipik bir kimyasal buhar biriktirme cihazında, sistem için gerekli olan sıcaklığı sağlayan fırın, alt-taş yüklemesinin yapıldığı quartz boru, gaz akışını sağlayan gaz hattı, gaz akış değerini kontrol eden gaz akış kontrolcüsü, sistemin basıncını kontrol etmek için kompresör motoru, sistemden kullanılan gazların atılması için sistem çıkış borusu bulunmaktadır. Şekil 2.4.'te kimyasal buhar biriktirme sistemi şematik olarak gösterilmektedir. Genel olarak kimyasal buhar biriktirme cihazının çalışma prensibi, alt-taş yükleme mekanizması olarak bilinen şekilde görülen quartz tüp içerisine alt-taş yüklenerek, belirli sıcaklık ve basınç altında karbon kaynağı ve ayrıştırıcı gazlara maruz bırakılarak kimyasal işlemlerle alt-taş üzerinde ince film biriktirme işlemidir [34]. Bu yöntemin sıcaklık, basınç ve kullanılan ek işlemlere bağlı olarak termal, atmosfer basıncılı, lazer,

plazma destekli olmak üzere çeşitleri bulunmaktadır. Kimyasal buhar biriktirme yönteminde etkili ve istenen ince film malzemeyi biriktirmekte birçok parametre etkilidir. Bu parametreler; tavlama süresi, tavlama sıcaklığı, alt-taşın kalitesi, alt-taşın cinsi, gönderilen gazların kalitesi, gaz akış miktarı, gaz akış süresi ve basınç değeridir [35].



Şekil 2.4. Kimyasal buhar biriktirme cihazı şematik gösterimi

Bu yöntemin sıcaklık, basınç ve kullanılan ek işlemlere bağlı olarak termal, atmosfer basınçlı, lazer, plazma destekli olmak üzere çeşitleri bulunmaktadır. Kimyasal buhar biriktirme yönteminde etkili ve istenen ince film malzemeyi biriktirmekte birçok parametre etkilidir. Bu parametreler; tavlama süresi, tavlama sıcaklığı, alt-taşın kalitesi, alt-taşın cinsi, gönderilen gazların kalitesi, gaz akış miktarı, gaz akış süresi ve basınç değeridir [35].

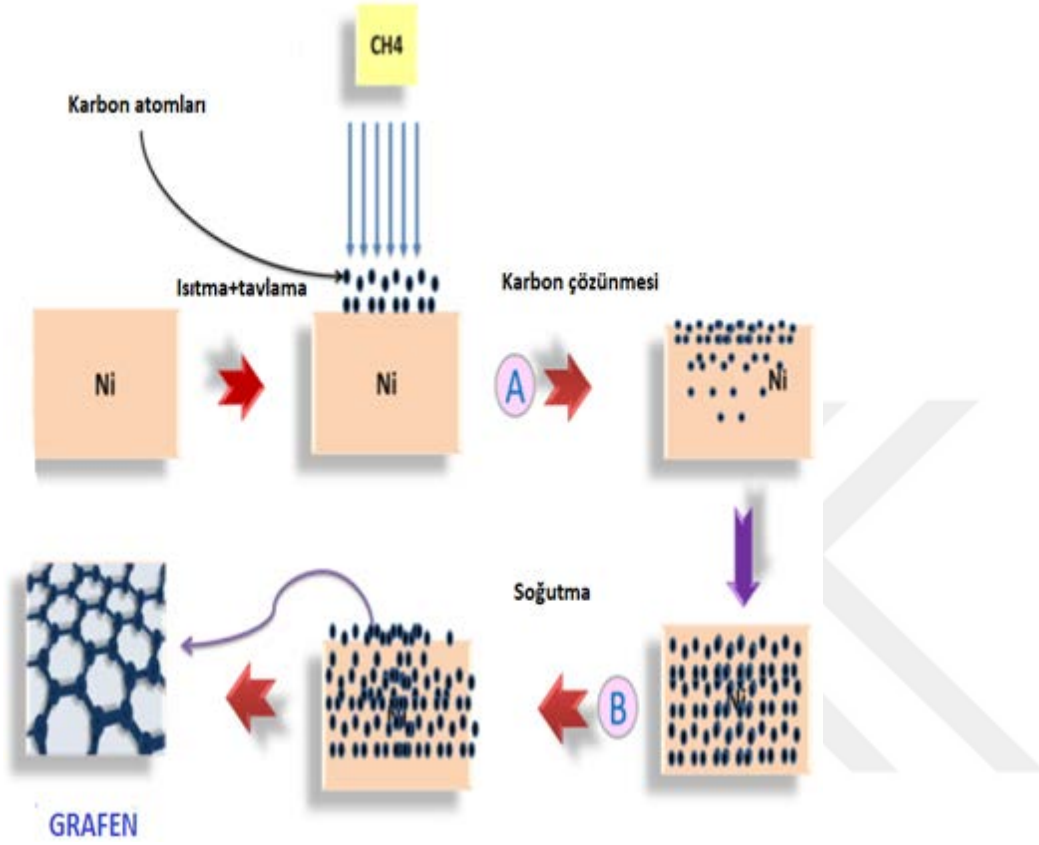
Tavlama işlemi, hidrojen gazı ile gerçekleştirilerek, kullanılacak alt-taşın yüzeyinde kalan organik kalıntılar ve havayla teması sonucu yüzey üzerinde bulunan oksit gruplarından arındırmak için yapılan bir işlemdir. Bu yüzden kaliteli grafen sentezinde, karbon kaynağının yüzeyde birikmesi açısından önemlidir. Ayrıca, alt-taş yüzeyinde, tanecik sınırlarının büyüyerek diğerleri ile birleşmesini engelleyebilecek, çizikler ve yapısal kusurlar bulunabilir. Alt-taşın hidrojenle tavlama ile bu sorunlar giderilerek, kaliteli grafen sentezinin gerçekleşmesi sağlanır [36].

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde sıcaklık parametresinin de tavlamanın kalitesi ve gazların çözünürlüğü açısından optimizasyonu gereklidir. Kullanılacak alt-taşın erime noktası ve karbon çözünürlüğü, tavlama sıcaklığının belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır.

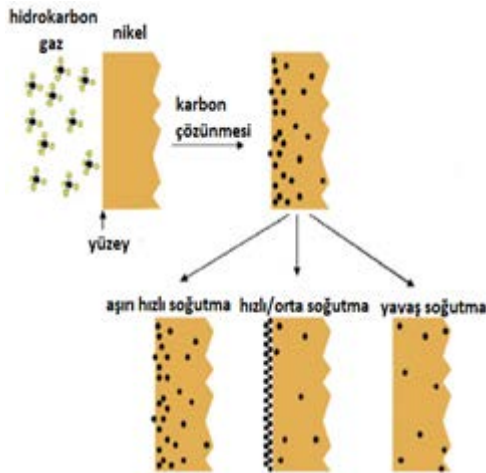
Sisteme gönderilen gazın miktarına bakıldığında, tavlama işlemi esnasında hidrojen gazının miktarı optimize edilmezse, alt-taş yüzeyinde tahrişlere veya kalıntıların yeteri kadar yok olmamasına sebep olabilir. Karbon kaynağı olan öncül gazın miktarı da grafen sentezi ve sentezlenen grafenin katman sayısı açısından oldukça önemlidir. Eğer gerekli miktardan az gönderilirse hiçbir karbon yapısı gözlenemeyeceği gibi, fazla gönderilmesi halinde oluşacak grafen yapısının katman sayısının kontrolü zorlaşabilir. Bu durum sisteme gönderilecek gazın süresine de bağlıdır. Kullanılan öncül karbon kaynağı gazın süresine bağlı olarak sentezlenen grafenin kalitesi değişmektedir [36].

Bu yöntem ile grafen biriktirmek için katı, sıvı ve gaz karbon kaynakları mevcuttur. Ancak, katı ve sıvı kaynaklara göre daha yüksek saflıkta oldukları için karbon kaynağı olarak gaz kaynak tercih edilmektedir. Gaz karbon kaynağı olarak, asetilen, etilen ve metan kullanılabilir. Bu öncül gazlar içinde en çok tercih edileni metandır [37]. Ayrıştırıcı gaz olarak hidrojen tercih edilirken, taşıyıcı gaz olarak argon tercih edilebilir. Kullanılacak alt-taşın cinsi de homojen ve büyük ölçekli grafen üretmek için önemlidir. Bu alt-taşlarla grafen oluşumunu sağlamak için aranan en önemli parametreler, karbon çözünürlüğü ve enerji bariyerini düşürmek için katalistik özelliğidir. Bu yüzden, kristal örgü uygunluğu açısından geçiş metalleri alt-taş olarak tercih edilmektedir [38]. Basitçe kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle grafen sentezi, gönderilen metan gazının, hidrojenin etkisiyle, karbon atomlarına ayrılarak, belirli sıcaklık ve basınç altında alt-taş üzerinde birikmesiyle oluşur. Birikme işlemi, kullanılan alt-taşın cinsine bağlı olarak iki farklı şekilde meydana gelmektedir. Birincisi, karbon atomlarının alt-taşın yüzeyi üzerinde çekirdeklenerek grafen oluşumu, ikincisi ise karbonun alt-taş içerisinde çözünüp, soğutma esnasında alt-taş yüzeyine çökmesi işlemidir. Bu yöntemle grafen üretmek için kullanıma uygun olan alt-taşlar, Kobalt (Co) [40], Platin (Pt) [39], Altın (Au) [41], Germanyum (Ge) [42], Demir (Fe), Nikel (Ni) [43] ve Bakırdır (Cu) [44]. Bu alt-taşlar içerisinde karbon çözünürlüğü ve üretim kolaylığı açısından düşünüldüğünde, en çok tercih edilenler Nikel ve Bakırdır. Bakır alt-taşta birikme işlemi yüzeyde çekirdeklenme ile gerçekleşirken, nikelde ise alt-taş içerisinde çözünüp soğutma sırasında yüzeyde çökmesiyle gerçekleşir. Bu sentezleme işlemi, homojen grafen sentezi için dezavantaj oluşturmaktadır [45]. Resim 2.8.'de Nikelalt-taş üzerinde grafen sentezi gösterilmektedir. Eğer nikel alt-taş çok hızlı soğutulursa, karbon atomları alt-taş içerisinden yüzeye çıkamayacağı için yüzeyde çökme işlemi olmayacak, dolayısıyla grafen biriktirme işlemi gerçekleşemeyecektir. Aynı zamanda, çok yavaş

soğutulursa da yine alt-taşa çözünen karbon atomları yüzeyde çökelmez (Resim 2.9.). Bu yüzden çözünme-çökme sürecinde soğutma oranı çok önemlidir [47].

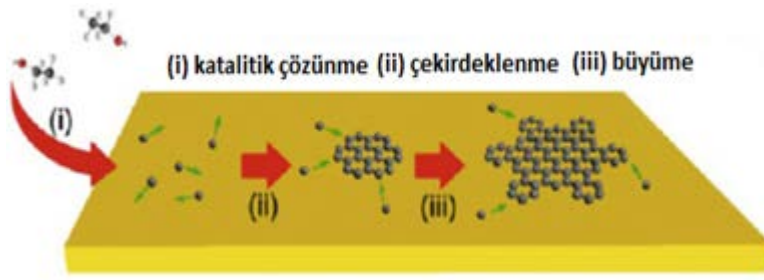


Resim 2.8. Grafenin Nikel alt-taş üzerinde sentezlenmesi [46]



Resim 2.9. Nikel alt-taşta soğutma oranının etkisi [48]

Bakır yüzey üzerinde tek tabakalı grafen sentezi nikel oranla daha kolaydır. Çünkü, nikel göre karbon çözünürlüğü daha düşüktür. Bu yüzden karbon atomları bakır alt-taş içerisinde çözünmez. Gönderilen metan gazı ile hidrojen etkileşime girerek karbon atomları yüzey üzerine rasgele tutunur. Tutunan bu karbon atomları yüzey üzerinde sıcaklıkla ve süpürücü gazların etkisiyle yüzeyde çekirdeklenmeye başlar. Çekirdeklenen karbon atomları birleşerek grafen tabakası oluştururlar (Resim 2.10.) [48].



Resim 2.10. Bakır alt-taşta grafen oluşumu [48]

Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle sentezlenen grafen, büyük ölçekli ve homojen olduğu için endüstriyel alanda daha çok tercih edilmektedir. Ayrıca, sentezlenen grafenin tabaka sayısının kontrolünün kolay oluşu, daha az kimyasal kullanımı gerektirmesi, sentezleme sürecinin temiz ve kapalı sistemde gerçekleşmesi (vakum) vb. gibi avantajlarıyla bu yöntem tercih edilen bir yöntem olmuştur.

2.5. Saydam İletken Elektrot Türleri

2.5.1. Saydam iletken oksitler (TCOs)

Metal oksitlerin dirençleri yaklaşık olarak $10^{-3} \Omega/\text{cm}$ ve ışık geçirgenlikleri ortalama olarak %80 değerlerindedir. Taşıyıcı yoğunlukları 10^{20} cm^{-3} mertebesinde ve enerji bant aralıkları yaklaşık olarak 3 eV civarındadır. p-tipi ve n-tipi yarıiletkenler olarak ikiye ayrılır ancak metal oksitlerden oluşan n-tipi saydam iletken oksitler düşük dirençlerinden dolayı, saydam iletken elektrot olarak çok daha yaygın kullanılmaktadır. Metal oksitler, ikili veya üçlü bileşenlerle elde edilebilir ama kimyasal kararlılık düşünüldüğünde en avantajlı olanları iki bileşenli saydam iletken oksitlerdir. Bu ikili bileşenler kalay oksit (SnO_2), indiyum oksit

(In₂O₃), çinko oksit (ZnO) ve kadmiyum oksittir (CdO). Bu oksitlerin de şu şekilde katkılanabilir: SnO₂:Sb ya da SnO₂:F, In₂O₃:Sn yada ITO, ZnO:Al veya ZnO:Ga [2].

Bununla birlikte, bu bileşenler katkılanmadan da yüksek ışık geçirgenliği ve iletkenlik özelliği gösterebilirler, özellikle oksijen boşlukları ve kendi metal atomlarının oluşturduğu alıcılar sayesinde serbest yük konsantrasyonları 10²⁰ cm⁻³ civarlarında bulunmaktadır. Ancak, katkılanmadığı zaman yüksek sıcaklıkta kararsızlaşarak yapıları bozulmaktadır, bu nedenle saydam iletken elektrot olarak kullanılması zorlaşır. İki bileşenli metal oksitler ve katkılanma türleri Çizelge 2.1. de gösterilmiştir [2].

Çizelge 2.1. Çeşitli metal oksitler ve katkılama malzemeleri [2]

Malzeme	Katkılama Malzemeleri
SnO ₂	Sb, F, As, Nb, Ta
In ₂ O ₃	Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te
ZnO	Al, Ga, B, Y, In, Sc, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf
CdO	In, Sn

Saydam iletken elektrot olarak kullanımları yaygın olmakla birlikte amorf ya da polikristal yapısıyla kullanılabilir. Saydam iletken oksitler içerisinde en çok kullanılanı ITO olmasına karşın birçok dezavantaja sahiptir. Bu dezavantajlar indiyum kaynaklarının azlığı ve maliyetinin yüksek olması, kırılma açısı, ışık geçirgenliğinin bazı optoelektronik cihazlar için yeterli olmayışı olarak düşünülebilir [49].

2.5.2. Metal yapılı yarı saydam elektrotlar

20 nm'den daha düşük kalınlığa sahip ultra ince metal tabakalar elektromanyetik dalgaların görünür bölgelerinde yarı saydam olarak davranırlar. Bu yüzden ITO yerine geçebilecek çok iyi bir aday niteliğindedir. Metal katkılı yarı saydam elektrotları ultra ince metal tabakalar, dielektrik/metal/dielektrik elektrotlar ve metal ızgaralar olarak üç sınıfta incelenebilir. Ultra-ince metal tabakalar olarak altın (Au) ve gümüş (Ag) kullanılır [50]. Özellikle altın 20 nm kalınlığındayken düşük tabaka direnci gösterirken, ışık geçirgenliği ise %70 civarındadır [49]. Dielektrik/Metal/Dielektrik (DMD) yapıların, orta tabakası metal, alt ve üst tabakaları dielektrik olan bu çoklu yapılar, esnek oluşundan dolayı ITO malzemesine çok iyi bir rakip olmaktadır. Bu yapılar içerisinde en yaygın olanı MoO_x/Au/MoO_x yapısıdır ve yapı ayrıca yüksek ışık geçirgenliği ve yüksek iletkenlik göstermektedir. Üstelik DMD çoklu yapıları

mükemmel mekanik esneklik göstermektedir ve bu esnek optoelektronik cihazlar için çok önemli bir özelliktir [51]. Mikroskopik metal ızgaralar ise kalınlıkları 1 μm 'den ince yapılardır ve yarısaydam metal filmlerin yerine geçebilecek kuvvetle adaylardandır.

Metal ızgaraların avantajlarından birisi, metal çizgiler arasındaki boşlukların var olması ve bu sayede yüksek ışık geçirgenliği sağlamaktadır. Metal ızgaralarda ışık geçirgenliği filmin sahip olduğu boşlukların miktarına bağlıdır. 100 nm ve hatta daha fazla kalınlığa sahip olanlar bile düşük tabaka direnci gösterir ancak, boşluk miktarının artması ile de elektriksel iletkenlikte azalma olduğu belirlenmiştir [53, 54].

2.5.3 Polimerik saydam iletkenler

Yüksek geçirgenlik, kolay çözünme süreçleri ve esnek optoelektronik cihazlara mükemmel uyumluluğu ile, düşük maliyetli saydam iletken elektrot olarak çok iyi bir adaydır. Bu polimerik saydam iletken malzemeler içerisinde en başarılısı kimyasal formülü poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate) olan PEDOT:PSS polimeridir. Bu konjuge polimer, oksidatif katkılama karışımı, katyonik iletken politiofen türevi PEDOT, polianyonik PSS ile elektrostatiksel olarak birbirlerine bağlıdır ve yüksek elektrik iletkenlikleri ve görünür bölgede yüksek ışık geçirgenliklerinden dolayı optoelektronik teknolojisinde geleneksel polimerlere göre daha avantajlıdır. Ancak yüksek elektrik iletkenlikleri yine de ITO'nin yerine geçmeye yetecek kadar değildir. Tabaka direncini düşürebilmek için dimetilsülfoksit (DMSO) katkılama yapılabilir [55-57]

2.5.4. Saydam iletken olarak nanomalzemeler

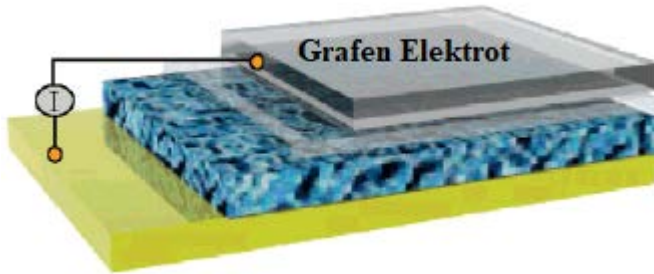
Son 20 yıldır saydam iletken elektrot olarak en çok araştırılan malzemelerdir. Bu malzemeler grafen, karbon nanotüpler (CNT) ve metal nano teller (MNWs) olarak üçe ayrılır. Karbon nanotüpler Iijima tarafından 1991'de keşfedildiğinden bu yana yüksek elektrik ve mekanik özelliklerinden dolayı, hem endüstriyel olarak hem de araştırmacılar tarafından çok fazla ilgi görmüştür. Tek başına tek duvarlı karbon nano tüpler (SWCNTs) $10^5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ gibi yüksek yük mobilitesi ve $3 \times 10^6 \text{ S/m}$ kadar elektriksel iletkenliğe sahiptir. Aynı zamanda grafen malzemesi de saydam iletken elektrot olarak yüksek elektrik iletkenliği, yüksek saydamlık özelliği, esneklik özelliği sayesinde bükülebilir optoelektronik teknolojisi için de oldukça uygundur. Ayrıca, yine karbon yapılı nanomalzeme olarak bilinen grafen malzemesinin de yüksek elektrik iletkenliği, yüksek ışık geçirgenliği ve esneklik özelliği saydam iletken

elektrot olarak birçok optoelektronik cihazlar için ITO yerine geçebilecek umut verici bir malzemedir [58-60].

2.6. Saydam İletken Elektrot Olarak Grafenin Uygulama Alanları

2.6.1. Boya duyarlı güneş hücreleri

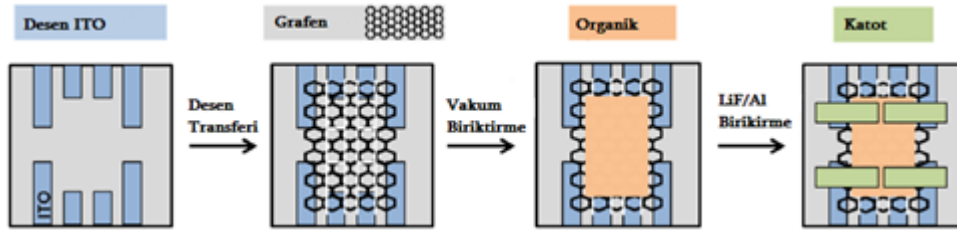
Son 20 yılda boya duyarlı güneş hücreleri (DSSCs), yeni enerji kaynağı olarak oldukça yoğun ilgi görmektedir. Tipik bir boya duyarlı güneş hücresi boyayı absorbe etmesi için gözenekli fotoanot ve bir katalitik ile kaplı, indirgeme ve elektrolit için karşıt elektrot olarak iki tane saydam iletken elektrot içerir. Bu iki saydam iletken elektrot olarak ITO kullanılmaktadır ancak, esnek boya duyarlı güneş hücreleri için ITO'nun kırılkan yapısı bu tür bir uygulamaya izin vermemektedir. Bunun için alternatif olarak birleşik polimerler, metal ızgaralar, karbon nanotüpler ve grafen kullanılabilir (Resim 2.11.) [61].



Resim 2.11. Boya duyarlı güneş hücresinde grafenin kullanım şekli [61]

2.6.2. Organik ışık yayan diyotlar (OLEDs)

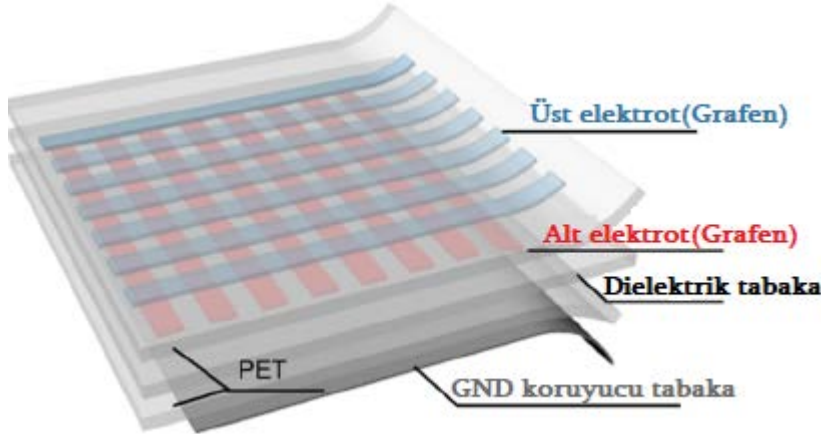
Organik ışık yayan diyotlar (OLEDs) ekran uygulamalarında ve aydınlatma sistemlerinde oldukça yaygın kullanılmaktadır. Özellikle ekran uygulamaları için OLEDs'ler, aydınlatma, ince ve geniş alan şekil faktörü, geniş renk spektrumu, renk ayarlanabilirliği, şeffaflık, esneklik ve yumuşaklık gibi çekici özelliklerinden dolayı düşük maliyetli aydınlatma çözümü olarak ortaya çıkmaktadır. Bu üstün özelliklere sahip diyotlarda ticari anlamda kullanılan saydam iletken elektrot malzemesi ITO'dur. Ancak ITO'nun kırılkanlığı esnek ekran teknolojisinde dezavantaj sağlamaktadır. Bu yüzden en iyi alternatif malzeme olarak grafen kullanılabilir (Resim 2.12.) [62].



Resim 2.12. Organik ışık yayan diyotlarda grafenin kullanımı [63]

2.6.3. Bükülebilir saydam iletken elektrotlar

Giyilebilir elektronik ve bükülebilir ekranlar, son yıllarda hızla araştırma konusu haline gelmiştir. Bu tip cihazlar kullanıcılara uygun bir giriş sistemi için giyilebilir ve bükülebilir sensörlere ihtiyaç duyar. Böyle giyilebilir ve bükülebilir cihazların üretimi için saydam ve esnek saydam iletken elektrot geliştirilmesi gereklidir çünkü yaygın olarak kullanılan ITO oldukça kırılgandır. Saydam ve esnek iletken elektrot olarak grafen, bükülebilirlik özelliğinden dolayı bu tip uygulamalar için oldukça uygundur. Resim 2.13.' de bükülebilir ekran teknolojisi içinde bükülebilir saydam iletken elektrot olarak grafen gösterilmektedir [64].

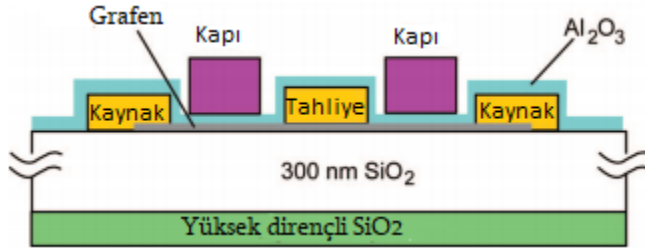


Resim 2.13. Bükülebilir elektronikte grafen kullanım alanı [64]

2.6.4. Transistörler

Yarıiletken teknolojisinin gelişmesiyle, entegre devreler ve mantık devrelerinin geliştirilmesi bir çok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Özellikle alan etkili transistörler ve metal organik alan etkili transistörler, bu araştırma alanının gözde konuları haline gelmiştir. Grafen, yüksek yük taşıyıcı mobilitesine eşsiz elektronik bant yapısına sahiptir. Bu bant yapısı neredeyse hiç yokmuş gibidir. Grafenin elektronik bant yapısı konik şeklindedir ve

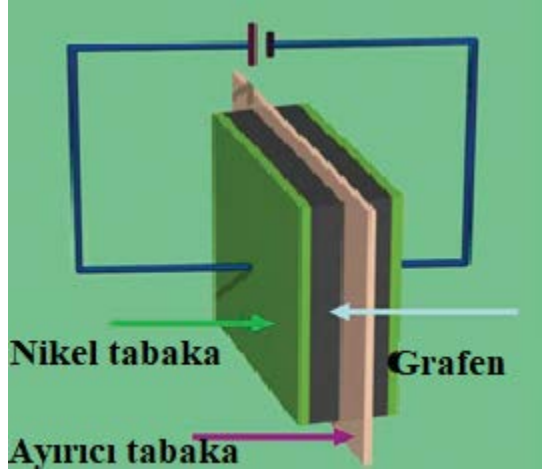
bu konik yapının tepeleri brillouin bölgesinde K noktası olarak adlandırılan noktalarda çakışmaktadır. Bu özelliği sayesinde grafende elektronların hareketi çok farklıdır ve yüksek yük mobilitesi sağlamaktadır ve transistor teknolojisinde oldukça önemli bir yere sahip olmasını sağlar. Resim 2.14.'te grafenin saydam iletken elektrot olarak transistörlerdeki kullanım alanı şematik olarak gösterilmektedir [65].



Resim 2.14. Transistörde grafen kullanımı [66]

2.6.5. Süper kapasitörler

Süper kapasitörler, basit şarj devreleri ve uzun ömürlerinden dolayı araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Özellikle akülerle karşılaştırıldığında, bakım gerektirmez ve daha güvenilirlerdir. Süper kapasitörler (elektrokimyasal kapasitörler), enerjiyi nispeten yüksek oranlarda depolayabilir ve dağıtabilir, çünkü enerji depolama mekanizması, elektrot ve elektrolit arasındaki elektrokimyasal ara yüzdeki basit şarj ayrımıdır. Şimdiye kadar, süper kapasitör elektrot malzemeleri olarak, çeşitli karbon malzemeleri karışık metal oksitler ve iletken polimerler gibi farklı malzemeler kullanılmıştır. Ancak, yüksek yüzey alanı ve mükemmel elektrik iletkenliği sağlaması açısından grafen, süper kapasitörlerin elektrotları olarak kullanımı için oldukça iyi bir adaydır. Resim 2.15.'te saydam iletken elektrot olarak grafenin süper kapasitörde kullanımı gösterilmektedir [67, 68].



Resim 2.15. Süper kapasitörlerde grafen kullanımı [67]



3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Grafen Sentezi İçin Uygun Alt-taş Seçimi ve Temizliği

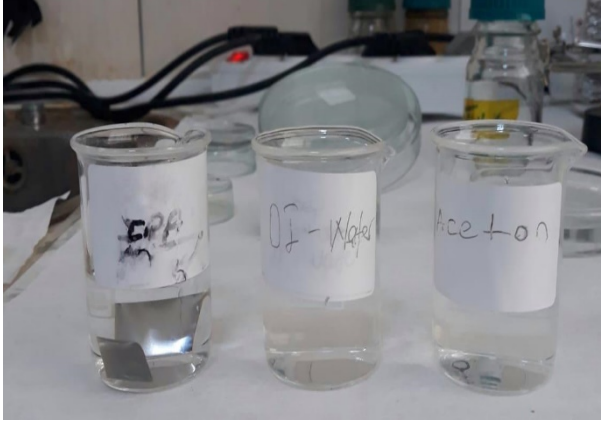
Bu tez kapsamında deneysel çalışmalar Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde gerçekleştirildi. Yüksek kalitede grafen sentezi için seçilen alt-taşın boyutu ve ön temizliği önemlidir. Bu tez çalışması kapsamında yüksek kalitede grafen üretmek için %99.9999 saflıkta nikel folyo alt-taş kullanıldı. Alt-taşın boyutu $1 \times 1 \text{ cm}^2$ olarak belirlendi. Alt-taş CVD sistemi içine yerleştirilmeden önce kirlilik ve tanecik boyutu vb. gibi kusurlara sebebiyet vermemesi için çeşitli ön temizlik işlemlerinden geçirildi. Bu temizlik işlemleri çeşitli kimyasallarla belirli sürelerde yapılan standart temizlik işlemi ve plazma temizliğidir.

3.1.1. Alt-taş temizliği

Standart temizlik işlemi, alt-taşta mevcut olan kontaminasyonları gidermek amacıyla yapılmaktadır. Standart temizlik işlemi için kullanılabilecek kimyasallar, Nitrik asit (NH_3), Etil alkol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), isopropil alkol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ - IPA), Aseton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) ve saf su (DIW)'dur. Ancak nitrik asit ve etil alkol gibi kimyasallar alt-taş yüzeyine zarar verebildiğinden dolayı tercih edilmemektedir. Bu yüzden en çok kullanılan aseton, isopropil alkol ve saf sudur. Temizlik işlemi esnasında kullanacak olan bu kimyasal malzemelerin sıralaması da önemlidir. Çünkü her birinin kullanım amacı farklıdır.



Resim 3.1. Ayarlanabilir ısıtıcı tabla



Resim 3.2. Temizlik beherleri içerisinde nikel alt-taş

Aseton kirlilikleri büyük oranda yok ettiği için ilk önce aseton kullanılır. Daha sonra alt-taş üzerinde aseton kalmaması için saf suda alt-taş bekletilir. Üzerinde aseton ve kirlilik kalmadığından emin olunacak kadar sürede saf suda bekletildikten sonra nikel alt-taş hızlı bir şekilde isopropil alkol içerisine konulur. İso propil alkol kirliliğin kalmadığından emin olmak için son aşamada kullanılır.

Nikel alt-taş için en uygun standart temizlik işlemi için kimyasal içinde bekleme süresi de herhangi bir tahriş veya alt-taş tanecik sınırlarında bozulma gerçekleşmemesi için önemlidir. Bunun için en uygun süre sırasıyla aseton - saf su - IPA içerisinde 5'er dk bekletildi (Resim 3.2.). Daha sonra ise IPA'nın buharlaşması için alt-taş 5 dk boyunca Resim 3.1.'de gösterilen ayarlanabilir ısıtıcı tabla üzerinde 80 °C' de bekletildi [69].



Resim 3.3. Plazma temizlik cihazı

Bu işlem sonrasında bekletilmeden hemen plazma temizlik işlemi uygulanmıştır. Plazma temizliğinin amacı kontaminasyon kalmadığından emin olmaktır. Resim 3.3.'de plazma temizlik cihazı gösterilmektedir.

Plazma temizlik işlemi, düşük basınçta (yaklaşık 0.4 mbar) argon ya da oksijen gibi gazların iyonlaştırılmasıyla yapılan temizliktir. Bu işlem, yüzey temizliği açısından güvenilir ve ekonomiktir. Plazma temizliğinde yüzey tahrişi oluşturmaması için de işlem süresi önem taşımaktadır. Nikel alt-taşın temizlik işlemi için en uygun süre 5 dak. olarak belirlendi.

3.2. CVD Sistemi

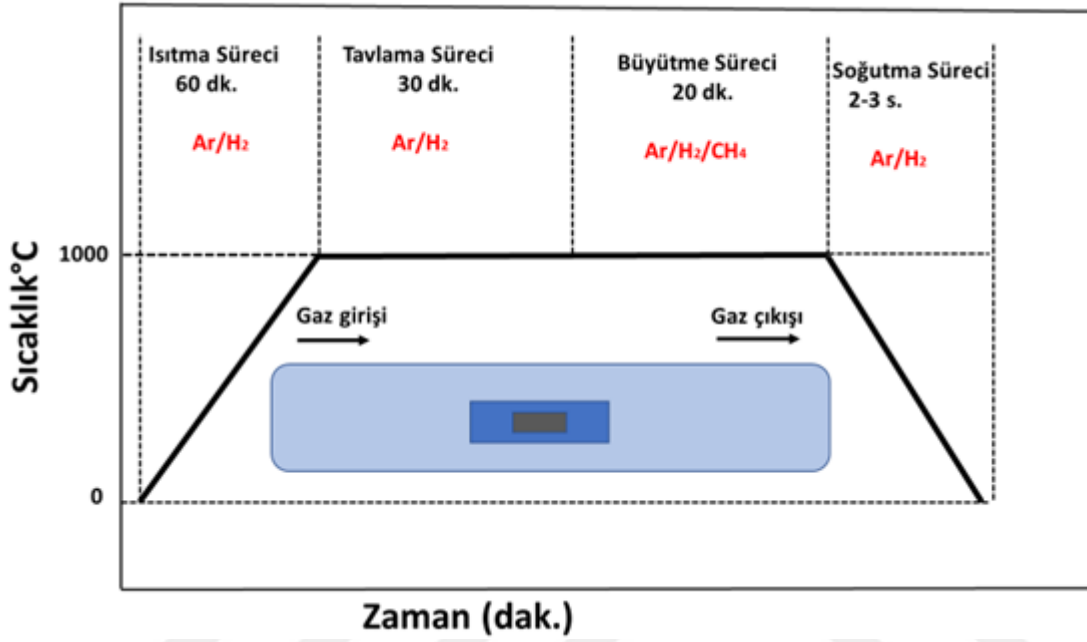
Nikel alt-taş plazma temizliğinden sonra, havayla etkileşime girmemesi için hemen vakum altına alındı. Resim 3.4.'de gösterilen CVD sistemi 2 fırın, 3 gaz girişi, 3 gaz akış kontrolcüsü ve vakumu için bir kompresör motorundan oluşmaktadır. Alt-taş yükleme mekanizması olarak bilinen quartz tüp şekilde görülmektedir. Nikel alt-taşın soğutulma oranı önemli olduğu için quartz tüpün konumlanması yüksek kalitede grafen üretimi için önemlidir. Bu yüzden tüp içerisinde bulunan nikel alt-taş, homojen sıcaklıkta ısınma ve tavlama süreci gerçekleşebilmesi için sıcaklığı sağlayan fırının tam orta noktasına konumlandırılmalıdır. Nikel alt-taş tüp içerisinde konumlandırıldıktan sonra sistem kapatılıp vakuma alınır. Tüp içerisinde herhangi bir kirlilik, kalıntı kalmaması için sistem başlatılmadan önce 15-20 dak. vakum altındayken süpürücü gaz olarak 200-250 sccm Ar verilir. Daha sonra büyütme işlemine geçilir.



Resim 3.4. CVD cihazı

Büyütme işleminin ilk aşaması, CVD cihazının homojen bir şekilde ısınmasıdır. Grafen sentezi için en uygun ısıtma süresi 60 dak. ve sıcaklık değeri 1000 °C belirlendi. Isıtma süresince sisteme süpürücü ve ayrıştırıcı gazlar olarak 20 sccm Ar ve 80 sccm H₂ gönderilir. Bunun sebebi, alt-taşta mevcut oksit grupları varsa sıcaklıkla beraber yok edilmesi ve

tanecik sınırlarının gelişimine yardımcı olması içindir. Nikel alt-taşa, grafen büyütme işlemi gerçekleşmesi için tanecik sınırlarının büyümesi tercih edilen bir durumdur. Bunun için ısıtma aşamasından sonra, 2. işlem olarak tavlama işlemi yapılması gerekmektedir. Optimum tavlama süresinin yapılan üretim süreçleri sonucunda 30 dak. olarak belirlendi.



Şekil 3.1. Grafen büyütme parametreleri mekanizması

Tavlama esnasında tanecik sınırlarının oluşumunu etkileyen en önemli faktörlerden birisi de H₂ değeridir. Bu yüzden tavlama esnasında sisteme aynı değerlerde Ar ve H₂ gönderilmiştir. Son aşama büyütme aşamasıdır. Büyütme süresi, grafen oluşumu için en önemli parametrelerden birisidir. Büyütme süresi eğer kısa tutulursa, herhangi bir yapı gözlenmeyebilir. Aynı oranda büyütme süresinin fazla olması da nikel alt-taş içerisinde daha fazla karbon çözünmesi gerçekleşeceği için grafit yapısının oluşması muhtemeldir. Bu nedenle yapılan deneyler sonucunda en uygun büyütme değeri 20 dak. olarak belirlendi. Tablo-2 de sentez sürecinde kullanılan numune isimleri ve kullanılan ısıtma süresi, gaz akış değerleri ve süreleri belirtildi. Büyütme için karbon kaynağı olarak kullanılan gaz metan gazıdır (CH₄). CH₄ gazının akış miktarı da alt-taş içerisinde çözünecek miktarını etkilediği için en uygun CH₄ gazı miktarı belirlemek amacıyla 100 sccm'den 20 sccm'e kadar, diğer parametreler sabit tutularak uygulandı. Büyütme işlemleri tamamlandıktan sonra grafen oluşması için alt-taş'ın soğutulması gerektiği Bölüm-1 de söz edilmiştir.

Soğutma esnasında H₂ ve Ar gazları aynı akış değerinde verilmeye devam edildi. Sistem oda sıcaklığına geldikten sonra numune sistemden çıkarılır ve karakterizasyon yapılması için transfer işlemleri yapılır.

Çizelge 3.1. CH₄ metan gazı değerlerine göre büyütme süreçleri

Numune İsmi	Isıtma (60dak.)	Tavlama (30dak.)	Büyütme (20dak.)	Soğutma (2-3saat)
NM1	20 sccm Ar 80 sccm H ₂	20 sccm Ar 80 sccm H ₂	20 sccm Ar 80 sccm H ₂ 100 sccm CH ₄	20 sccm Ar 80 sccm H ₂
NM2	20 sccm Ar 80 sccm H ₂	20 sccm Ar 80 sccm H ₂	20 sccm Ar 80 sccm H ₂ 80 sccm CH ₄	20 sccm Ar 80 sccm H ₂
NM3	20 sccm Ar 80 sccm H ₂	20 sccm Ar 80 sccm H ₂	20 sccm Ar 80 sccm H ₂ 60 sccm CH ₄	20 sccm Ar 80 sccm H ₂
NM4	20 sccm Ar 80 sccm H ₂	20 sccm Ar 80 sccm H ₂	20 sccm Ar 80 sccm H ₂ 40 sccm CH ₄	20 sccm Ar 80 sccm H ₂
NM5	20 sccm Ar 80 sccm H ₂	20 sccm Ar 80 sccm H ₂	20 sccm Ar 80 sccm H ₂ 20 sccm CH ₄	20 sccm Ar 80 sccm H ₂

3.3. Grafen Transfer İşlemi

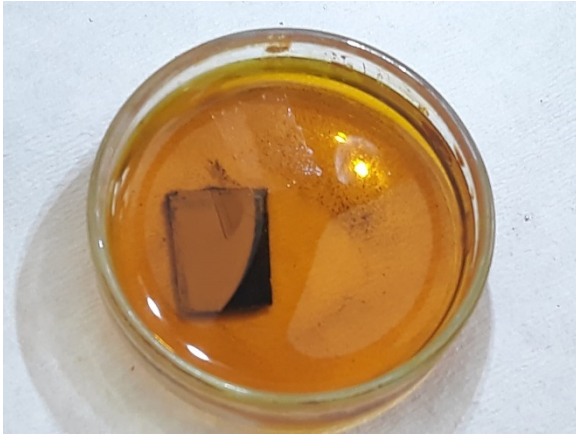
Grafen hem nano boyutta olduğu için hem de yüksek saydamlık özelliğine sahip olduğu için elektrik ve optik karakterizasyonu için sentezlenmesinden sonra farklı süreçler geçirilmesi gerekmektedir. Sentezleme esnasında kullanılan alt-taş yüksek elektrik iletkenlikte ve opak malzeme oluşu karakterizasyonda doğru sonuçlar vermekte engel teşkil eder. Bu yüzden, saydam iletken elektrot olarak grafenin karakterizasyon işlemi için, grafenin nikel alt-taş üzerinden, yalıtkan ve saydam bir malzeme üzerine transfer edilmelidir. Grafenin elektriksel karakterizasyonu için en iyi tercih silisyum dioksit (SiO₂) kaplı silisyum alt-taştır. Si/SiO₂ üzerine transfer edilmeden önce iyi bir temizlik aşamasından geçilmelidir. Bunun için en uygunu standart temizlik işlemidir. Grafen sentezinden önce nikel alt-taş'a uygulanan temizlik işleminin aynısı Si/SiO₂'e de uygulanır. Daha sonra, transfer edilmeden önce grafen, polimetilmetakrilat (PMMA) denilen polimer ile kaplanmalıdır. Bu işlem, grafenin transferi için oldukça önemlidir. PMMA ile kaplama işlemi dönel kaplama yöntemi ile yapılmaktadır. Resim 3.5.'te dönel kaplama cihazı gösterilmektedir. Dönel kaplama cihazı ile PMMA kaplandıktan sonra, Nikel alt-taş çözücülerle birbirlerinden ayrılmalıdır.

Bu ayırma işlemi için, Demir Klorür (FeCl_3), Demir nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), Hidrojen Florür (HF), Sodyum Hidroksit (NaOH) ve Amonyum persülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) gibi birçok metal çözücü kullanılabilir [70].



Resim 3.5. Dönel kaplama cihazı

Grafenin transferi sırasında kullanım kolaylığı açısından, nikel alt-taşı eritmek için en uygun çözücü Demir klorür (FeCl_3) olarak kullanıldı. 1 molar FeCl_3 çözeltisi hazırlanıp uygun petri kaplarında nikel alt-taş üzerinde sentezlenmiş grafen yaklaşık iki saat bekletildi



Resim 3.6. PMMA kaplı grafenin FeCl_3 çözeltisinde nikel alt-taştan ayrılması

Transfer işlemine ilişkin, ayırma işlemi ve sonrası Resim 3.6. ve Şekil 3.2.'de gösterilmektedir. Bu aşamadan sonra saf su içerisinde yüzer haldeki grafen+PMMA filmin Si/SiO_2 üzerine transferi gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Transfer işlemine ilişkin, ayırma işlemi ve sonrası Resim 3.6. ve Şekil 3.2.'de gösterilmektedir.

Bu aşamadan sonra saf su içerisinde yüzer haldeki grafen+PMMA filmin Si/SiO₂ üzerine transferi gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Si/SiO₂ transferi işlemi esnasında Grafenin kalitesi için, mümkün olduğunca kırışma, çatlaklıklar, hava kabarcıkları kalmamasına dikkat edilmesi gerekmektedir. Aksi takdirde Grafenin iletkenliği zarar görebilir. Son işlem olarak, grafenin PMMA polimerinden ayrılması gerekmektedir. Bunun için polimer çözücüsü alkoller ya da aseton kullanılabilir.

Ancak, PMMA çözücü ile grafenin yüzeyinden büyük oranda uzaklaştırılabilse de tamamen yok edilememektedir. Bu da grafenin kalitesini düşürmektedir. Ayrıca karakterizasyon için zorluğa sebep olmaktadır. Tamamen PMMA atığından arındırmak için, transfer edilmiş grafen ısıtma işlemine tabi tutulabilir. Bu son işlemle birlikte, elektriksel karakterizasyon ölçümü için grafen uygun hale gelmektedir.



Şekil 3.2. Grafenin transfer işlemi

Grafenin ışık geçirgenliğini ölçmek için, transfer edilecek alt-taşın saydam olması gereklidir. Bunun için kullanılacak en uygun malzeme cam lameldir. Si/SiO₂ için yapılan transfer işlemlerinin aynısı tekrarlanarak cam lamel üzerine transfer edilir. Transfer işleminden sonra ışık geçirgenliği ölçümü için grafen uygun hale gelmektedir.

3.4. Saydam İletken Elektrot Olarak Grafen Karakterizasyon Yöntemleri

Grafen, sp² hibritleşmesiyle oluşan iki boyutlu (2B) karbon allotropudur. Bu tür iki boyutlu yapıda malzemenin olmayacağı inancı, sentezlenme güçlüğü ve incelemek için yeterli teknolojiye sahip olunmamasından kaynaklı grafen, uzunca bir süre sadece teoride var olan bir malzeme olarak kalmıştır. Ancak 2004 yılında sentezlenmesinden sonra, artık bilim camiasının gözde araştırma konusu haline gelmiştir. Grafenin sentezlenme güçlüğü sonrası karakterizasyon yöntemleri de merak konusu olmuştur. Nano boyutta karbonun araştırılması ve uygulanması için en gerekli şeylerden birisi de onları hem seri üretim hem de laboratuvar ölçeğinde karakterize edilebilmesidir. Bunun için karakterizasyon yapacak cihazlarda aranan özellikler; hızlı olması, yüksek çözünürlüklü olması, malzemede tahribata yol

açmaması, tüm yapısal ve elektronik özelliklerin bilgisini verebilmesi gerekir. Bu özelliklere sahip, grafenin saydam iletken elektrot olarak karakterizasyon için tez kapsamında kullanılan cihazlar, Raman spektroskopisi, tabaka direnci ölçüm cihazı, elektriksel ölçüm cihazı kullanılmıştır [71].

3.4.1. Raman Spektroskopisi

Işık, madde ile etkileşimi sırasında ya madde tarafından emilir ya da saçılabilir. Işık madde tarafından emilmeyip, saçılması esnasında saçılan ışığın enerjisinin büyük bir bölümü, gelen ışığın enerjisiyle eşit olursa bu saçılmaya Rayleigh saçılması (esnek saçılma) denir. Ancak madde ile etkileşen ışığın enerjisi saçılan ışığın enerjisine eşit olmayabilir, bu tür saçılmalara ise Raman saçılması (esnek olmayan saçılma) denir.

Hintli fizikçi C. V. Raman 1928 yılında, bazı moleküller tarafından bu elastik olmayan saçılma ışınının dalga boyunun gelen demetin dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyundaki kaymaların saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısına göre değiştiğini keşfetti. Bu keşifle birlikte C. V. Raman Nobel fizik ödülü kazandı ve bu keşifle malzemelerin yapısal ve elektronik tayinini sağlayan Raman spektroskopisi geliştirildi [70]. Raman spektroskopisi, grafitik malzemelerin karakterizasyonunda önemli rol oynamaktadır.

Grafen ve grafit gibi malzemelerin kristal örgüsü, sp^2 ve sp^3 hibritleşmesi ve safsızlık bilgisi, malzemedeki katkılama, malzemedeki kusurlar ve kirlilikler, malzemenin katman sayısı ve diğer kristal kusurları ile ilgili bilgileri verir. Raman spektroskopisinde grafen ve grafit yapılarını gösteren 3 pik bulunur. Bunlar 1350 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} ve 2700 cm^{-1} pikleridir. sp^2 karbon hibrit yapısını gösteren pik yaklaşık olarak 1580 cm^{-1} piki olarak G piki olarak adlandırılır. 2700 cm^{-1} piki ise grafenin varlığının göstergesi piktir ve 2D piki olarak adlandırılır. Bu pikin genişliği ve uzunluğu grafenin katman sayısı hakkında bilgi verir. 1350 cm^{-1} piki ise sp^2 yapısındaki kirlilik, kusurlar, kimyasal bozukluklar veya sp^3 hibrit yapısının oluşumunu gösteren piktir ve D piki olarak adlandırılır [72,73].



Resim 3.7. Raman spektroskopisi

Resim 3.7.'de Raman spektroskopisi gösterilmektedir. Raman spektroskopisinde yüksek kalitede tek katmanlı kaliteli grafenin değeri için 3 şart vardır. Bunlar;

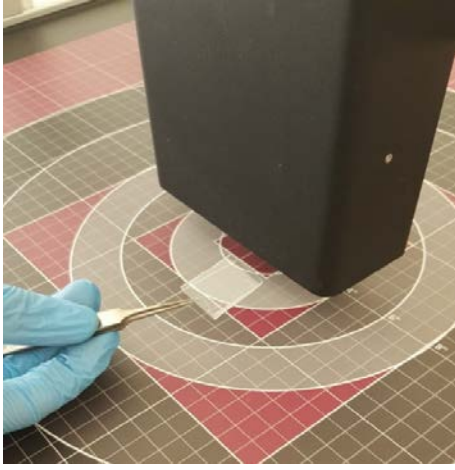
1. 2D pikinin var olması ve bu pikin yüksek ve keskin olması.
2. $I_{2D/G}$ pikleri oranının en az 2 ve üzeri olması.
3. D pikinin gözlenmemesi.

Karakterize edilen grafen numunesi bu 3 şartı sağlıyorsa, elde edilen grafen yüksek kalitede tek tabakalı grafen olarak tanımlanabilir. Grafenin katman sayısının belirlenmesi $I_{2D/G}$ piklerinin oranıyla açıklanmaktadır. Aynı zamanda Raman spektroskopisiyle yüzey haritalama işlemleri yapılarak homojenlik ve yüzey hakkında daha ayrıntılı bilgi alınabilmektedir [74].

3.4.2. Tabaka direnci ve optik geçirgenlik ölçüm cihazı

Nano boyutta malzemelerin karakterizasyonu da nano boyutta olduğu için ölçüm esnasında hassasiyet çok önemlidir. Özellikle iki boyutlu grafen malzemesinin elektriksel ve ışık geçirgenliği karakterizasyonu sırasında yüzey morfolojisinin kalitesi önemli bir rol oynamaktadır.

Bu yüzden grafenin karakterizasyonu sırasında yüzey mümkün olduğunca zarar görmemelidir. Bunun için, tabaka direnci ve optik geçirgenlik ölçüm cihazı (contactless sheet resistance and optical transmittance tester) numune yüzeyine temas etmeden hem optik geçirgenlik hem de tabaka direnci ölçümü yapılabilir. Bu şekilde yapılan tabaka direnç ölçümü numuneye herhangi bir zarar vermeden ve kontak yapmadan ölçüme izin verdiğinden dolayı, 4 nokta ölçümüne göre daha çok tercih edilmektedir. Bu cihaz kullanımı ile gerçekleştirilen optik geçirgenlik ölçümleri için 633 nm dalga boyuna sahip lazer kullanılmıştır. Resim 3.8. de ölçümlerde kullanılan tabaka direnci ve optik geçirgenlik ölçüm cihazı gösterilmektedir.

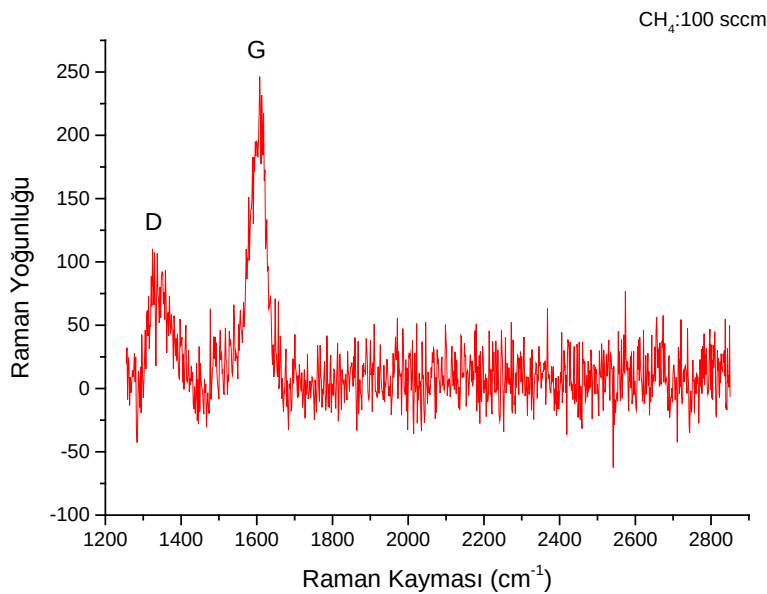


Resim 3.8. Tabaka direnci ve optik geçirgenlik ölçüm cihazı

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

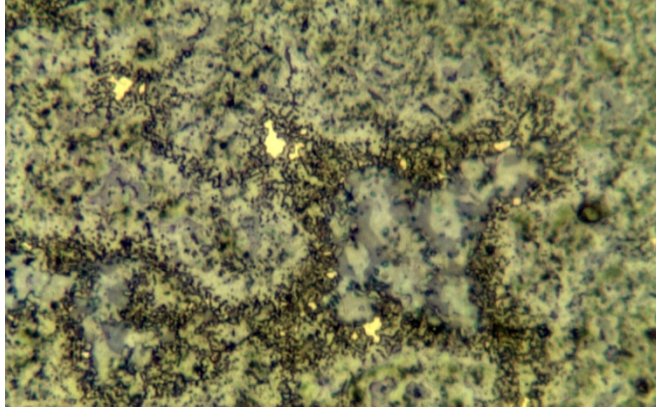
4.1. Grafenin Yapısal Karakterizasyonu (Raman Spektroskopisi)

Grafenin sentezlenme süreci ardından, grafen kalitesinin belirlenmesinde kullanılan birincil yöntem Raman spektroskopisidir. Bölüm 3'te anlatıldığı üzere, Raman spektroskopisinde karbon yapılı iki boyutlu malzemelerin varlığını gösteren 2 temel pik bulunur. Bu pikler 1580 cm^{-1} boyutlara sahip G piki ve 2700 cm^{-1} boyutlara sahip 2D pikidir. G pikinin Raman spektroskopisinde gözlenmesi sentezlenen malzemenin karbon yapılı malzeme olduğunu gösterir. 2D pikinin varlığı ise grafenin sentezlendiğini gösterir ama sadece 2D pikinin gözlenmesi grafenin sentezlenmesinin tek kanıtı olamaz. Aynı zamanda 2D pikinin keskin ve dar yapıya sahip olması gereklidir. Bu yapı FWHM olarak adlandırılır. Bu iki temel pik haricinde ise D piki olarak adlandırılan 1350 cm^{-1} boyutlarına sahip pik mevcuttur ve bu pik, karbon yapılı malzemelerin oluşumu sürecinde meydana gelen yapı kusurları veya alt-taş temizliği sırasında kalan kirliliklerin varlığını tayin etmede kullanılır. Bu tez kapsamında nikel alt-taş üzerinde grafen sentezi optimizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen grafen filmlerin katman sayısı ve kalite tayinleri Raman spektroskopisinde ölçüldü. Şekil 4.1.'da Raman spektroskopisi verilmektedir.

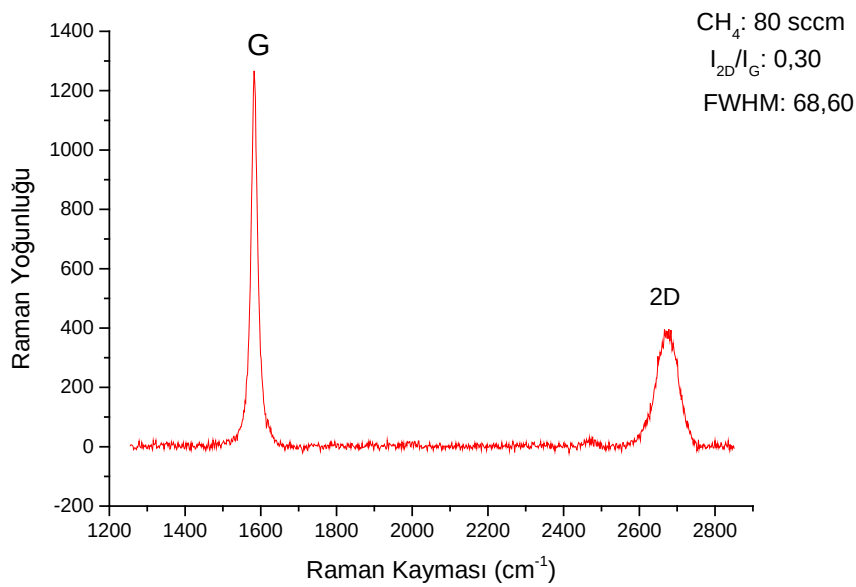


Şekil 4.1. NM1 reçetesiyle sentezlenen numunenin Raman spektroskopisi sonucu

Şekil 4.1. Raman spektroskopisinde 1530 cm^{-1} boyutlarında G piki ve 1350 cm^{-1} boyutundaki D piki oluştuğu görüldü. 2D pikinin gözlenmemesi ve sadece G pikinin gözlenmesi sentezlenen iki boyutlu malzemenin grafit yapısında olduğunu göstermektedir. Oluşan D piki ise malzemede kirlilik ya da yapı kusurunun var olduğunu gösterir. Bu kirliliklerin sebebi, ön temizlik sırasında tam yok edilemeyen kalıntılar veya tavlama esnasında yapıda oluşan tanecik sınırlarının kusurları olabilir. 100 sccm metan gazıyla yapılan sentezde grafit gözlemlendi. Bu yüzden, grafen sentezlenmesi için metan gazı değeri 80 sccm olarak değiştirilmiş ve elde edilen yeni grafen yapısı Raman spektroskopisi ile incelendi (Şekil 4.2. ve Resim 4.2.).

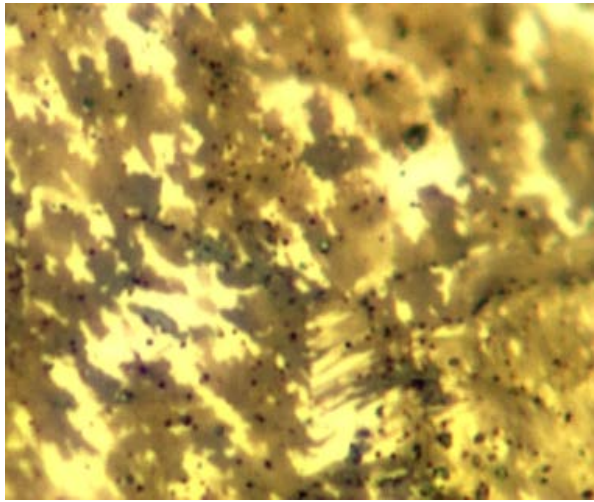


Resim 4.1. NM1 reçetesiyle sentezlenen numunenin optik mikroskop görüntüsü



Şekil 4.2. NM2 reçetesiyle sentezlenen numunenin Raman spektroskopisi sonucu

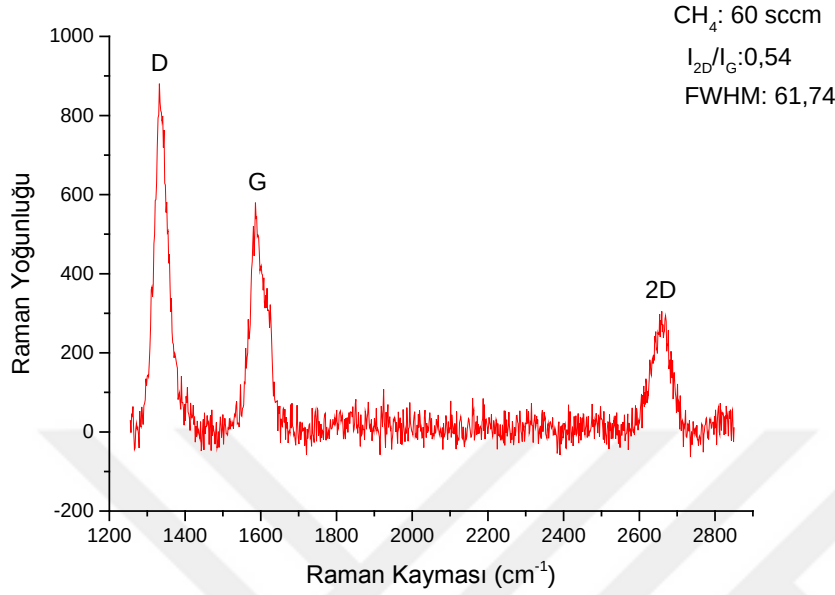
Şekil 4.2.'de 80 sccm metan gazı ile sentezlenen grafen filmin Raman spektroskopisi sonucu gösterilmektedir. Spektrumda 2D ve G pikleri gözlemlendi. 2D pikinin varlığı grafenin sentezlendiğinin kanıtıdır. Oluşan grafenin katman sayısını veren ifadenin $I_{2D/G}$ oranı ise 0,30 bulunmuştur. Bu değer grafenin çok katmanlı (10-7 katman arası) olduğunu gösterir ve FWHM değeri de 68,60 olarak hesaplanmıştır ve bu değer grafenin katman sayısını destekler niteliktedir. Yapıda, Şekil 4.2'da görüldüğü üzere D piki oluşmamıştır. Bu durum sentezlenen grafende herhangi bir kirlilik veya yapı kusuruna sahip olmadığını gösterir.



Resim 4.2. NM2 reçetesiyle sentezlenen numunenin optik mikroskop görüntüsü

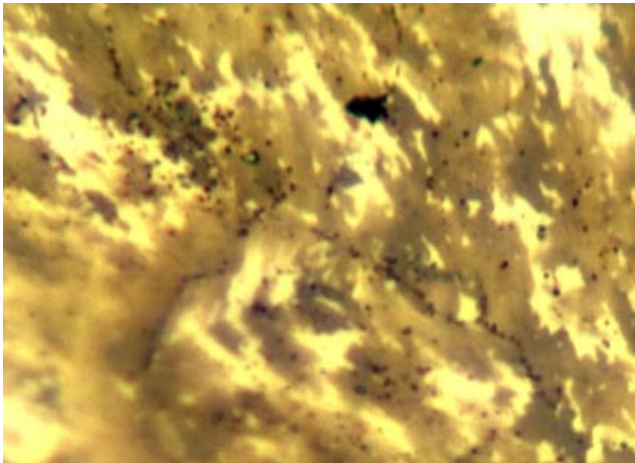
Resim 4.2.' de ise oluşan çok katmanlı grafenin optik görüntüsü verilmektedir. Nikel alt-taş üzerinde sentezlenen grafen görüntü içerisindeki beyaz/parlak alanlarda gözlemlendi. Şekildeki görüntüye bakıldığında sentezlenen grafenin homojen olmadığı gözlemlendi. Nikel alt-taş üzerinde diğer tüm parametreler sabit tutulup metan gaz akış değeri 100 sccm'den 80 sccm'e düşürüldüğünde, oluşan yeni yapı, grafit malzemesi yerine çok katmanlı grafen şeklindedir. Grafenin tabaka sayısını düşürebilmek için, metan gazının değeri 80 sccm'den 60 sccm'e düşürüldü. Oluşan yeni yapı Raman spektroskopisi ile incelendi (Şekil 4.3. ve Resim 4.3.). Şekil 4.3.' de 60 sccm metan gazı akışı altında sentezlenen grafenin Raman spektroskopisi sonucu gösterilmektedir. Spektroskopik incelemede gözlenen pikler 2D, G ve D pikleri ortaya çıkmıştır. Metan gazı değerinin azalmasıyla $I_{2D/G}$ değeri 0,54 olarak hesaplandı. 80 sccm metan gazı etkisinde sentezlenen grafene göre, sentezlenen yeni grafenin katman sayısının azaldığını ifade eder FWHM değeri de 61,74 olarak hesaplandı ve bu değer, katman sayısının azaldığını destekler niteliktedir.

Raman spektroskopisinde D pikinin de gözlenmesinin nedeni temizlik işlemine rağmen kalan kalıntılar veya büyütme süreci esnasında oluşan yapı kusurları olarak yorumlandı.

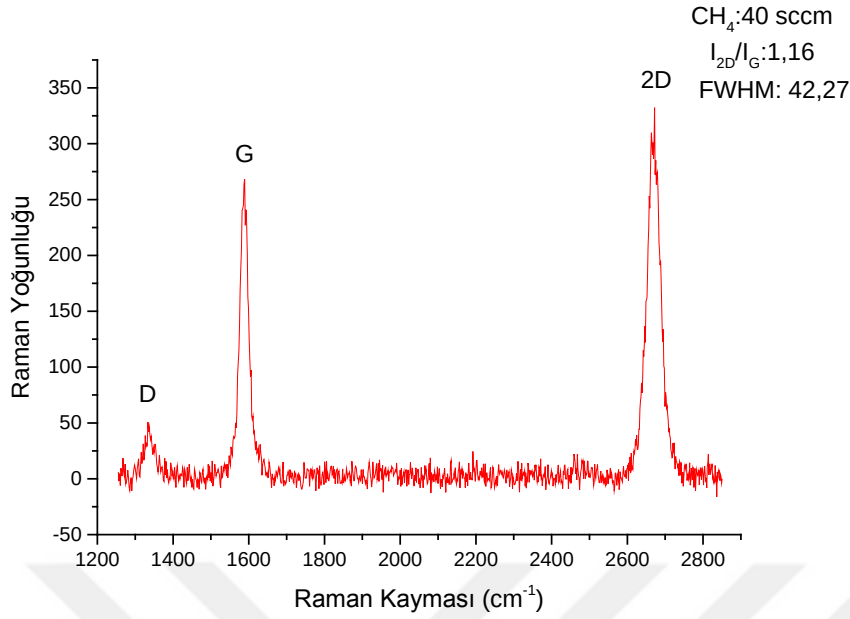


Şekil 4.3. NM3 reçetesiyle sentezlenen numunenin Raman spektroskopisi sonucu

Resim 4.3.'te sentezlenen birkaç katmanlı grafenin optik mikroskop görüntüsü verilmektedir. Nikel alt-taş üzerinde sentezlenen bu birkaç katmanlı grafenin Şekil 4.3.'de gösterilen beyaz bölgelerde grafenin Raman spektroskopisinde pik pozisyonları görüldüğü, diğer bölgelerde hiçbir sonuç alınamadığı gözlemlendi ki bu da bize yapının homojen olmadığını gösterir. Katman sayısını azaltmak için metan gazı değeri 60 sccm'den 40 sccm'e düşürülerek, grafen sentezi gerçekleştirildi ve grafen film Raman spektroskopisi kullanılarak incelendi (Şekil 4.4. ve Resim 4.4.).

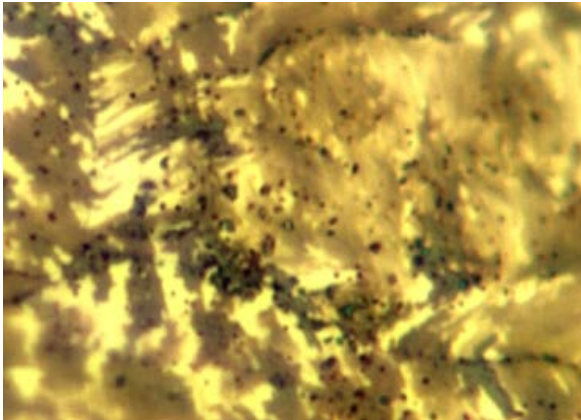


Resim 4.3. NM3 reçetesiyle sentezlenen numunenin optik mikroskop görüntüsü



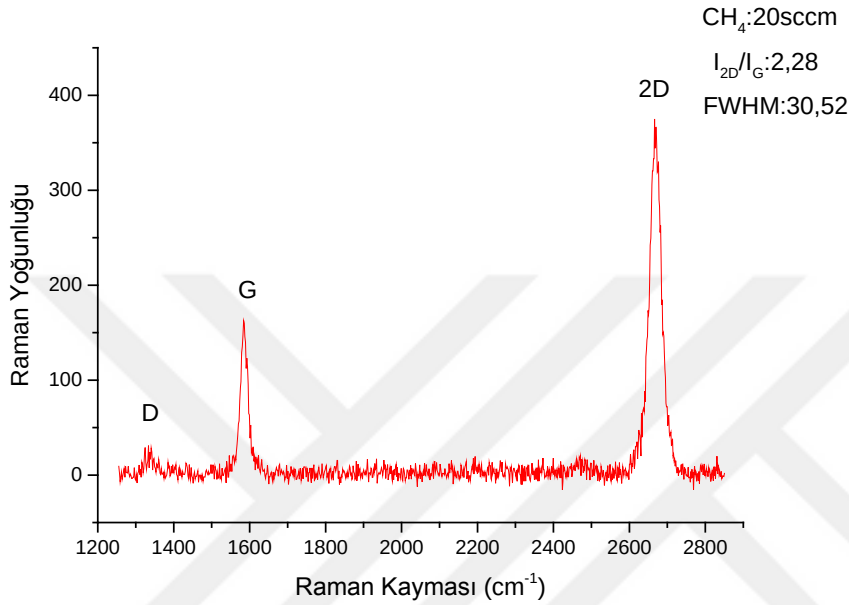
Şekil 4.4. NM4 reçetesiyle sentezlenen numunenin Raman spektroskopisi sonucu

Şekil 4.4.'de 40 sccm metan gazı altında sentezlenen grafenin Raman spektroskopisi gösterilmektedir. Şekilde 2D pikinin bir önceki numuneye göre daha keskin ve daha yüksek olduğu gözlemlendi. I_{2D}/I_G oranı 1,16 olarak hesaplanmıştır. Bu değer iki katmanlı grafene işaret etmektedir. Ayrıca FWHM değeri 42,27 olarak hesaplandı ve bu değer iki katmanlı grafeni destekler niteliktedir. D pikinin ortaya çıkması sentezlenen iki katmanlı grafende yapı kusurları veya kalıntıların olduğunu göstermektedir.



Resim 4.4. NM4 reçetesiyle sentezlenen numunenin optik mikroskop görüntüsü

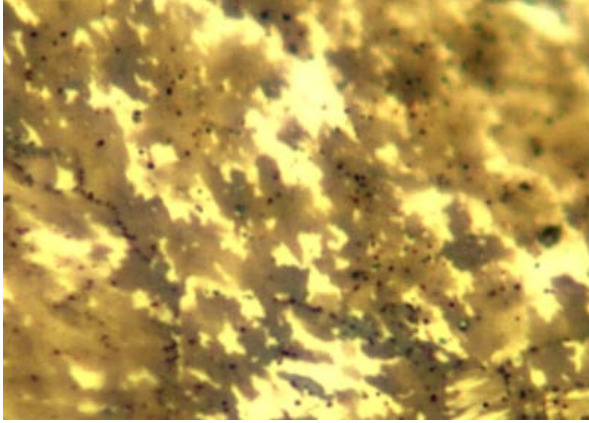
Resim 4.4.'de 40 sccm metan gazı altında sentezlenen iki katmanlı grafenin Raman spektroskopisinde görüntüsü verilmektedir. Şekilde gösterilen beyaz alanlarda grafen saptanırken, diğer bölgelerde herhangi bir yapı gözlenmemiştir. Daha iyi bir grafen sentezlenebilmesi için metan gazı 20 sccm'e düşürülerek büyütme işlemleri tekrarlandı ve karakterizasyon için Raman spektroskopisinde incelendi (Şekil 4.5 ve Resim 4.5).



Şekil 4.5. NM5 reçetesiyle sentezlenen numunenin Raman spektroskopisi sonucu

Şekil 4.5.'de 20 sccm metan gazı altında sentezlenen grafenin raman spektroskopisi verildi. Şekilde 2D, G ve D pikleri görülmektedir. 2D pikinin bir önceki numuneye göre daha keskin ve yüksek olduğu görülmektedir. I_{2D}/I_G oranı 2,28 olarak hesaplandı. Bu değer, sentezlenen grafenin tek katmanlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca FWHM değeri 30,52 olarak hesaplandı ve bu ifade sentezlenen grafenin tek katmanlı olduğunu destekler niteliktedir. Şekilde D pikinin şiddetinin çok düşük olduğu görülmektedir. Oluşan yapı kusurunun ya da artı kalan kalıntının miktarının da çok az olduğunu ifade eder.

Resim 4.5.'de sentezlenen tek katmanlı grafenin optik mikroskop görüntüsü verilmektedir. Bu görüntüde görünen beyaz ya da parlak alanlarda Raman spektroskopisinde grafeni ifade eden pikler gözlenirken, diğer bölgelerde hiçbir yapı gözlenmedi. Bu görüntü, sentezlenen grafenin homojen olmadığını gösterir.

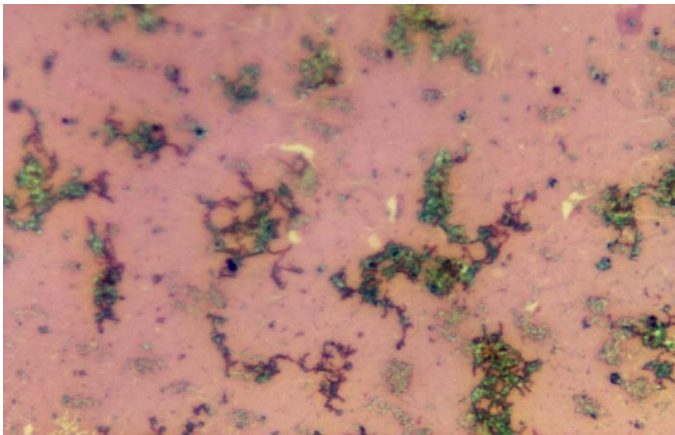


Resim 4.5. NM5 reçetesiyle sentezlenen numunenin optik mikroskop görüntüsü

4.2. Grafenin Elektriksel ve Optik Karakterizasyonu

Grafenin elektriksel ve optik karakterizasyonu Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nde yapıldı. Grafenin elektriksel ve optik karakterizasyonu Suragus Contactless TF Lab 4040 Sheet Resistance Measurement Device cihazı kullanılarak yapıldı. Elektriksel ölçümler için grafen Si/SiO₂ üzerine, optik ölçümler için cam lamel üzerine transfer edilmiş olup, her iki ölçüm için herhangi başka bir numune hazırlığı yapılmadı.

Resim 4.6.'da nikel alt-taş üzerinde sentezlenmiş olan grafenin Si/SiO₂ alt-taş üzerine transfer edilmiş olan optik mikroskop görüntüsü verildi. Görüntü üzerinde mor renkte görülen yapılar grafeni temsil etmektedir. Yüzeyde görülen farklı yapılar ise kontaminasyonları ve PMMA kalıntıları temsil etmektedir. PMMA kalıntıları temizlemek amacıyla daha sonra tavlama ve buna benzer işlemler uygulanarak kirlilik minimum düzeye indirildi.



Resim 4.6. SiO₂ alt-taşa transfer edilen grafenin optik mikroskop görüntüsü

Sentezlenen numunelerin sırasıyla ışık geçirgenlikleri (633 nm dalga boyunda) ve tabaka direnç değerleri Çizelge 4.1.' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Grafen numunelerinin tabaka direnci ve optik geçirgenlik değerleri (633 nm)

NUMUNE İSMİ	CH ₄ AKIŞ DEĞERİ (sccm)	TABAKA DİRENCİ (ohm/sq)	IŞIK GEÇİRGENLİĞİ (%)
NM1	100	~500	72,00
NM2	80	~1000	81,63
NM3	60	~1000-1500	89,84
NM4	40	~2000-2500	94,80
NM5	20	~2500-3000	96,10

Grafen için elde edilen verilerin literatürde ve sanayide yaygın olarak kullanılan ITO ile doğru bir karşılaştırmasının yapılabilmesi için, Niğde Üniversitesi Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde, PVD sistemi kullanılarak 50 Watt güç ve 3 mTorr basınç altında cam yüzeyler üzerine farklı kalınlıklarda ITO filmler üretilmiş olup bunların elektriksel ve optik karakterizasyonu yapıldı. ITO film kalınlıklarına göre elde edilen ölçümler Çizelge 4.2.'de verildi.

Çizelge 4.2. ITO'ya ait tabaka direnci ve optik geçirgenlik değerleri (633 nm)

NUMUNE İSMİ	TABAKA DİRENCİ (ohm/sq)	IŞIK GEÇİRGENLİĞİ (%)
20 nm ITO	~745	86
40 nm ITO	~240	82
60 nm ITO	~130	76
80 nm ITO	~105	75
100 nm ITO	~85	72

4.3. Grafenin Literatürde Elektriksel ve Optiksel Bulguları

Tek tabaka grafen, deneysel çalışmalar sonucunda yaklaşık olarak $<100\Omega/\text{sq}$ tabaka direnci değeri gözlenmesine rağmen, birçok grafen sentezlenmesi sonucunda da yüksek tabaka direnci ($1\text{k}\Omega/\text{sq}$) sonucu alındığı görüldü. Ancak De Arco ve arkadaşları tarafından CVD yöntemiyle sentezlenen grafenin tabaka direnci $230\Omega/\text{sq}$ ve optik geçirgenliği 550 nm dalga boylarında %72 olarak ölçüldü [21]. Literatür taraması sonucunda gözlenen değerler Çizelge 4.3.'de gösterildi.

Çizelge 4.3. CVD yöntemiyle sentezlenen grafenin literatür sonuçları [21]

Grafen	Işık Geçirgenliği (%)	TABAKA DİRENCİ (Ω/sq)
CVD grafen	90	450
CVD grafen	72	230
CVD grafen	92	300
CVD grafen	96,6	750



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında iki boyutlu karbon allotropu olan grafenin kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile sentezlenerek saydam iletken elektrot olarak kullanımının mümkün olup olamayacağı incelendi. Saydam iletken elektrot, güneş hücresi, organik ışık yayan diyotlar ve dokunmatik ekranlar gibi optoelektronik cihazların temel yapı elemanlarından biridir. Bu yüzden saydam iletken elektrotların teknolojiyi geliştirmek adına, tüm işlevsel parametreleri çok iyi durumda olmalıdır. Saydam iletken elektrotlarda aranan en önemli özellikler, ışık geçirgenliğinin yüksek olması, yüksek elektrik iletkenliği, esneklik, düşük maliyetli olması, üretim esnasında çevreye kalıcı zarar vermemesidir. Bu özelliklere sahip, çeşitli teknolojik malzemeler mevcuttur. Mevcut optoelektronik teknolojisinde saydam iletken elektrot olarak yaygın olarak kullanılan malzeme ITO'dur. Ancak ITO'nun kırılkan oluşu, ideal elektrik iletkenliği ve ışık geçirgenliğine sahip olmayışı, indiyum kaynaklarının gün geçtikçe azalması ve çıkarılırken çevreye zarar verilmesi gibi dezavantajlarından dolayı, daha ucuz daha iyi ışık geçirgenliği ve elektrik iletkenliğine sahip yeni malzeme arayışları gündeme geldi. Bu yeni malzeme arayışında grafen, yüksek elektrik iletkenliği, yüksek ışık geçirgenliği, esnek oluşu ve eski formuna dönerken elektronik özelliklerini yitirmeyişi gibi özellikleri sayesinde saydam iletken elektrot olabilecek kuvvetli bir aday oldu.

Bu bilgiler ışığında grafenin saydam iletken elektrot olarak incelenmesi için, öncelikle uygun sentezleme yöntemi belirlendi. Mekanik ayrıştırma, sıvı fazda eksfolasyon, silisyum karbür üzerinde epitaksiyel büyütme ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleri grafen sentezinde uygulanan yaygın yöntemler olsa da saydam iletken elektrot olarak grafen sentezi için uygulanabilecek en iyi yöntem, büyük ölçekte ve homojen sentezlemenin gerçekleştiği kimyasal buhar biriktirme yöntemi seçildi. Uygun yöntemin seçilmesi ardından kaliteli grafenin sentezi için uygun alt-taş olarak nikel seçildi. Nikel alt-taştta grafen sentezinde tabaka sayılarını kontrol altına almak için, diğer tüm parametreler sabit tutularak, metan gazın akış miktarı 100 sccm'den 20 sccm'e 20'şer aralıklarla değiştirilerek, en uygun numune sentezleri gerçekleştirildi.

Metan gazı değeri 100 sccm ile sentezlenen numuneye NM1 ismi verildi. Sentezlenen numune Raman spektroskopisinde gözlendi. Raman spektroskopisinde 1601 cm^{-1} değerlerinde G piki ve 1344 cm^{-1} değerlerinde D piki gözlendi.

100 sccm metan gazı ile sentezlenen numunenin Raman spektroskopisinde 2D piki gözlenmedi. NM1 ismi verilen 100 sccm metan gazıyla sentezlenen grafitin ışık geçirgenliği tabaka direnci ölçüm cihazı ile ölçülerek %72 bulundu. Temel bilgilerde de bahsedildiği üzere, Grafit üst üste istiflenen grafen tabakalarıdır ve 10 tabaka sayısı ve öncesi grafen olarak adlandırılırken, 10 tabaka üstü yapı grafit olarak adlandırılmaktadır. Yapılan literatür taramasında grafenin tabaka sayısı arttıkça, her tabaka için ışık geçirgenliğinin %2.3 azaldığı görüldü. Tabaka sayısının azalması grafenin ışık geçirgenliğinin artması beklenen bir durumdur.

80 sccm metan gazı verilerek sentezlenen NM2 isimli numunenin Raman spektroskopisi incelendiğinde 2D piki gözlenmektedir. 2D pikinin gözlenmesi grafenin sentezlendiğinin bir sonucudur. Sentezlenen grafenin katman sayısını belirlemek üzere I_{2D}/I_G oranı hesaplanmış olup 0,30 değerindedir. Bu değer sonucunda sentezlenen grafenin çok katmanlı grafen (10-6 katman arası) olduğu görülmektedir. Bu çok katmanlı grafende D piki gözlenmemektedir. Bunun sonucunda temizliğin iyi yapıldığı görülmektedir. Tabaka ölçüm cihazıyla ışık geçirgenliği ölçülerek %81,63 bulundu.

NM3 olarak adlandırılan 60 sccm metan gazı ile sentezlenen numunenin Raman spektroskopisi incelendiğinde, 2D pikinin bir önceki numuneye göre daha uzun ve dar yapıda olduğu gözlemlendi. 2D pikinin gittikçe genişliğinin azalması ve uzunluğunun artması, grafenin katman sayısında azalma olduğunu göstermektedir. Katman sayısını belirleyen I_{2D} / I_G oranına bakıldığında 0,64 olarak çıkması da bu sonucu desteklemektedir ve sentezlenen bu grafenin birkaç katmanlı grafen (6-3 katman sayısı) olduğu gözlenmektedir. Ayrıca FWHM değerine de bakıldığında katman sayısının birkaç katmanlı olduğu görülmektedir. Tabaka direnci ölçüm cihazı ile ışık geçirgenliği ölçülerek %89,84 değeri bulundu.

Daha iyi ışık geçirgenliği sonucu almak için metan gazı 20 sccm aralıklarla düşürülüp 40 sccm metan gazı akışı ile sentezlenen NM4 isimli numunenin Raman spektroskopisinde istenen sonuç alınarak 2D pikinin 60 sccm metan gazı akışıyla sentezlenen grafenden daha uzun ve keskin olduğu gözlemlendi. I_{2D} / I_G oranının 1,16 olarak belirlenmiş olması sentezlenen bu grafenin iki katmana yakın olduğunu göstermektedir. FWHM değerinin 42,27 olarak hesaplanması da bu sonucu desteklemektedir. Işık geçirgenliği ölçüldüğünde %94,80 değeri bulundu.

Son olarak 20 sccm metan gazı akışıyla sentezlenen NM5 isimli numune setinin Raman spektroskopisi incelendiğinde 2D piki daha fazla keskinleşmiş olduğu, I_{2D} / I_G oranı 2,28 olarak hesaplandı ve bu sonuç, sentezlenen grafenin tek tabakalı olduğunu göstermektedir. FWHM değerinin de 30,52 olarak hesaplanmasıyla tek tabakalı grafen yapısını desteklemektedir. Sentezlenen tek tabaka grafenin ışık geçirgenliği ölçülerek %96,10 değeri bulundu. Bu değer, tek tabaka grafenin teorik ışık geçirgenliği (%97,7) oldukça yakındır. Ancak, ticari olarak kullanılan saydam iletken elektrot malzemesi indiyum kalay oksitin ışık geçirgenliği göz önünde bulundurulduğunda (yaklaşık olarak %85) tek tabaka grafenin alternatif malzeme olabileceği deneyler doğrultusunda belirlendi.

Nikel alt-taş üzerinde sentezlenen grafene ve ITO'ya ait tabaka direnci değerleri ise Çizelge 4.1. ve Çizelge 4.2.' de verildi. Elde edilen değerler özellikle grafene ait optik geçirgenlik değerleri ile kıyaslandığında, grafenin optik geçirgenlik anlamında ön planda olduğu görülmektedir. Fakat grafenin sahip olduğu tabaka direnci özellikle optoelektronik uygulamalar için bazı sınırlamaları neden olacağı öngörülmektedir. Bunun yanı sıra grafenin yüksek tabaka direncine sahip olmasına karşın sahip olduğu yüksek elektron mobilitesi, yüksek ışık geçirgenliği ve özellikle yüksek çalışma fonksiyonuna sahip olması optoelektronik uygulamalar bakımından grafeni hala güçlü bir aday kılmaktadır. Ayrıca grafenin sahip olduğu yüksek tabaka direnci n-tipi ya da p-tipi katkılama yöntemleriyle (doping) düşürülebilmesinin yanında üretim sürecinin iyileştirilmesi ve farklı alt-taş kullanımı ile de yapılabilir. Bu anlamda daha sonra yapılacak çalışmalar kapsamında belirtilen yöntemler uygulanarak katkılı grafen sentezi gerçekleştirilecektir. Temel anlamda ITO ile grafen elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak karşılaştırıldığında ise grafenin ITO yerine kullanılabilecek güçlü bir rakip olduğu ortaya konuldu. ITO ile grafenin kıyasına gidilmesinde temel amaç ise özellikle ticari uygulamalarda ITO'nun diğer TCO'lara kıyasla yaygın olarak kullanılmasından kaynaklanmıştır.

Bu tez çalışmasında sıra dışı özelliklere sahip grafenin saydam iletken elektrot olarak ticari kullanımda olan ITO'ya alternatif olması açısından incelendi. Yapılan çalışmalar sonucunda grafenin iletken elektrot olarak kullanılabileceği net bir şekilde ortaya konuldu. Özellikle nikel alt-taş üzerinde tek tabakalı yapının elde edilmiş olması, tek tabakalı grafenin nikel alt-taş üzerinde sentezlenebileceğini ortaya koydu.



KAYNAKLAR

1. Ateş, H. ve Bahçeci, E. (2015). Nano Malzemeler için Üretim Yöntemleri. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 3 (2), 483-499.
2. Cao W., LiJ., Chen H. and Xue J., (2014). Transparent electrodes for organic optoelectronic devices: a review, *Journal of Photonics for Energy*, 040990/1-14.
3. Minami, T. (2005, Mart). Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes, *Semiconductor Science and Technology*, (20), 35-44.
4. Jiang, X., Wong, F. L., Fung, M. K. and Lee, S. T., (2003, May). Aluminium-doped zinc oxide films as transparent conductive electrodes for organic light emitting diode devices, *Applied Physics Letters*, (83), 1875-1877.
5. Ghosh, D. S., Martinez, L., Giurgola, S., Vergani, P. and Pruneri, V., Widely transparent electrodes based on ultrathin metals, (2008, December). *Optics Letters*, (34)-3, 325-327.
6. Nickel, F., Andreass, P., Reinhard, M., Do, H., Kayser, C., Colsmann, A. and Lemmer, U., (2010). Cathodes comprising highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) for semi-transparent polymer solar cells, *Organic Letters*, (11), 535-538.
7. Shim, B. S., Tang, Z., Morabito, M. P., Agarwal, A., Hong, H. and Kotov, N. A., , (2007). Integration of conductivity, transparency, and mechanical strength into highly homogeneous layer-by-layer composites of single-walled carbon nanotubes for optoelectronics, *Chem. Mater*, (17), 5467-5474.
8. Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T. and Ferrari, A. C. (2010). Graphene photonics and optoelectronics. *Nature photonics*, 4 (9), 611.
9. Kim, H., Horwitz, J. S., Kushto, G., Pique, A., Kafafi, Z. H., Gilmore, C. M. and Chrisey, D. B. (2000). Effect of film thickness on the properties of indium tin oxide thin films. *Journal of Applied Physics*, 88 (10), 6021-6025.
10. Geim, A. K., and Novoselov, K. S. (2010). The rise of graphene. In *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*, 11-19.
11. Mermin, N. D. (1968). Crystalline order in two dimensions. *Physical Review*, 176 (1), 250.
12. Novoselov, K. S., McCann, E., Morozov, S. V., Fal'ko, V. I., Katsnelson, M. I., Zeitler, U., Jiang, D., Schedin, F. and Geim, A. K. (2006, Feb). Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of 2π in bilayer graphene. *Nature physics*, 2(3), 177.
13. Rao, C. N. R., Biswas, K., Subrahmanyam, K. S. and Govindaraj, A. (2009). Graphene, the new nanocarbon. *Journal of Materials Chemistry*, 19(17), 2457-2469.

14. Morozov, S. V., Novoselov, K. S., Schedin, F., Jiang, D., Firsov, A. A. and Geim, A. K. (2005). Two-dimensional electron and hole gases at the surface of graphite. *Physical Review B*, 72(20), 201401.
15. Babayiğit, M. (2013). *Polikristalin bakır folyo üzerinde büyütülmüş grafenin elektriksel karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
16. Karaduman, I. (2013). *Grafen yapıların karbondioksit ortamında elektriksel karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
17. Ajayan, P. M. (1999). Nanotubes from carbon. *Chemical reviews*, 99(7), 1787-1800.
18. Falcao, E. H. and Wudl, F. (2007). Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 82(6), 524-531.
19. Kuloğlu, F.A. (2012). *Kenarları paladyum ile sonlandırılmış grafen nanoşeritlerin elektronik özelliklerinin karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
20. Pang, S., Hernandez, Y., Feng, X. and Müllen, K. (2011). Graphene as transparent electrode material for organic electronics. *Advanced Materials*, 23(25), 2779-2795.
21. Abbott's, I. E. (2007). Graphene: exploring carbon flatland. *Phys. Today*, 60(8), 35.
22. Jo, J. W., Lee, J. U. and Jo, W. H. (2015). Graphene-based electrodes for flexible electronics. *Polymer International*, 64(12), 1676-1684. electronics.
23. Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., Peres, N. M. R. and Geim, A. K. (2008, Jun). Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881), 1308-1308.
24. Pang, S., Hernandez, Y., Feng, X. and Müllen, K. (2011). Graphene as transparent electrode material for organic electronics. *Advanced Materials*, 23(25), 2779-2795.
25. Yu, K., and Chen, J. (2016). Graphene-based transparent conductive electrodes. *Material Matters*, 9(1), 6-10.
26. De, S. and Coleman, J. N. (2010, March). Are there fundamental limitations on the sheet resistance and transmittance of thin graphene films?. *Acs Nano*, 4(5), 2713-2720.
27. Blake, P., Brimicombe, P. D., Nair, R. R., Booth, T. J., Jiang, D., Schedin, F., Ponomarenko, L. A., Morozov, S. V., Gleeson, H. F., Hill, H. W., Geim, A. K. and Novoselov, K. S. (2008, April). Graphene-based liquid crystal device. *Nano letters*, 8(6), 1704-1708.

28. Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J. S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Kim, H. R., Song, Y., Kim, Y. J., Kim, K. S., Özyılmaz, B., Ahn, J. H., Hong, B. H. and Iijima, S. (2010, June). Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature nanotechnology*, 5(8), 574.
29. Elibol, K., (2012). *Grafit soyma ve epitaksiyel yöntemlerle elde edilmiş grafenlerde manyetoiletim ve yüzey özellikleri incelemeleri*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
30. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. and Firsov, A. A. (2004, October). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666-669.
31. Yi, M. and Shen, Z. (2015). A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(22), 11700-11715.
32. Yazıcı, M., Tiyek, İ., Ersoy, M. S., Alma, M. H., Dönmez, U., Yıldırım, B., Salan, T., Karataş, Ş., Uruş, S., Karteri, İ. ve Yıldız, K. Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (GO) Sentezi ve Karakterizasyonu. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 4(2), 41-48.
33. Er, E., (2013). *Grafen oksidin sülfürik ve fosforik asit varlığında indirgenmesi ve elektroanalitik uygulamaların araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
34. Zhang, Y. I., Zhang, L. and Zhou, C. (2013). Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. *Accounts of chemical research*, 46(10), 2329-2339.
35. Arseven, M. (2011). *Polikristalin bakır folyo üzerinde grafen sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
36. Vlassiounk, I., Regmi, M., Fulvio, P., Dai, S., Datskos, P., Eres, G. and Smirnov, S. (2011). Role of hydrogen in chemical vapor deposition growth of large single-crystal graphene. *ACS nano*, 5(7), 6069-6076.
37. Lee, H. C., Liu, W. W., Chai, S. P., Mohamed, A. R., Lai, C. W., Khe, C. S., Voon, C. H., Hashim, U. and Hidayah, N. M. S. (2016). Synthesis of single-layer graphene: A review of recent development. *Procedia Chemistry*, 19, 916-921.
38. Li, X., Cai, W., Colombo, L. and Ruoff, R. S. (2009). Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling. *Nano letters*, 9(12), 4268-4272.
39. Sutter, P., Sadowski, J. T. and Sutter, E. (2009). Graphene on Pt (111): Growth and substrate interaction. *Physical Review B*, 80(24), 245411.
40. Ago, H., Ito, Y., Mizuta, N., Yoshida, K., Hu, B., Orofeo, C. M., Tsuji, M., Ikeda, K. I. and Mizuno, S. (2010, November). Epitaxial chemical vapor deposition growth of single-layer graphene over cobalt film crystallized on sapphire. *Acs Nano*, 4(12), 7407-7414.

41. Oznuluer, T., Pince, E., Polat, E. O., Balci, O., Salihoglu, O. and Kocabas, C. (2011). Synthesis of graphene on gold. *Applied Physics Letters*, 98(18), 183101.
42. Wang, G., Zhang, M., Zhu, Y., Ding, G., Jiang, D., Guo, Q., Liu, S., Xie, X., Chu, P. K., Di, Z. and Wang, X. (2013, August). Direct growth of graphene film on germanium substrate. *Scientific reports*, 3, 2465.
43. Reina, A., Thiele, S., Jia, X., Bhaviripudi, S., Dresselhaus, M. S., Schaefer, J. A. and Kong, J. (2009). Growth of large-area single-and bi-layer graphene by controlled carbon precipitation on polycrystalline Ni surfaces. *Nano Research*, 2(6), 509-516.
44. Choi, Y. Y., Kang, S. J., Kim, H. K., Choi, W. M. and Na, S. I. (2012). Multilayer graphene films as transparent electrodes for organic photovoltaic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 96, 281-285.
45. Umair, A. and Raza, H. (2012). Controlled synthesis of bilayer graphene on nickel. *Nanoscale research letters*, 7(1), 437.
46. Al-Shurman, K. M. and Naseem, H. (2014). CVD Graphene Growth Mechanism on Nickel Thin Films. In *Proceedings of the 2014 COMSOL Conference in Boston*.
47. Baraton, L., He, Z. B., Lee, C. S., Cojocaru, C. S., Châtelet, M., Maurice, J. L., Lee, Y. H. and Pribat, D. (2011). On the mechanisms of precipitation of graphene on nickel thin films. *EPL (Europhysics Letters)*, 96(4), 46003.
48. Chen, X., Zhang, L. and Chen, S. (2015). Large area CVD growth of graphene. *Synthetic Metals*, 210, 95-108.
49. Kumar, A. and Zhou, C. (2010). The race to replace tin-doped indium oxide: which material will win?. *ACS nano*, 4(1), 11-14.
50. Pode, R. B., Lee, C. J., Moon, D. G. and Han, J. I. (2004). Transparent conducting metal electrode for top emission organic light-emitting devices: Ca-Ag double layer. *Applied physics letters*, 84(23), 4614-4616.
51. Kim, M., Lim, C., Jeong, D., Nam, H. S., Kim, J. and Lee, J. (2016). Design of a MoOx/Au/MoOx transparent electrode for high-performance OLEDs. *Organic Electronics*, 36, 61-67.
52. Kang, M. G., Park, H. J., Ahn, S. H. and Guo, L. J. (2010). Transparent Cu nanowire mesh electrode on flexible substrates fabricated by transfer printing and its application in organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(6), 1179-1184.
53. Zou, J., Yip, H. L., Hau, S. K. and Jen, A. K. Y. (2010). Metal grid/conducting polymer hybrid transparent electrode for inverted polymer solar cells. *Applied Physics Letters*, 96(20), 96.

54. Langley, D., Giusti, G., Mayousse, C., Celle, C., Bellet, D. and Simonato, J. P. (2013). Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review. *Nanotechnology*, 24(45), 452001.
55. Admassie, S., Zhang, F., Manoj, A. G., Svensson, M., Andersson, M. R. and Inganäs, O. (2006). A polymer photodiode using vapour-phase polymerized PEDOT as an anode. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(2), 133-141.
56. Wang, G. F., Tao, X. M. and Wang, R. X. (2008). Flexible organic light-emitting diodes with a polymeric nanocomposite anode. *Nanotechnology*, 19(14), 145201.
57. Levermore, P. A., Jin, R., Wang, X., Chen, L., Bradley, D. D. and de Mello, J. C. (2008). High efficiency organic light-emitting diodes with PEDOT-based conducting polymer anodes. *Journal of Materials Chemistry*, 18(37), 4414-4420.
58. Kim, C. L., Jung, C. W., Oh, Y. J. and Kim, D. E. (2017). A highly flexible transparent conductive electrode based on nanomaterials. *NPG Asia Materials*, 9(10), e438.
59. Pasquier, A. D., Unalan, H. E., Kanwal, A., Miller, S. and Chhowalla, M. (2005). Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer-fullerene solar cells. *Applied physics letters*, 87(20), 203511.
60. Bointon, T. H., Jones, G. F., De Sanctis, A., Hill-Pearce, R., Craciun, M. F. and Russo, S. (2015). Large-area functionalized CVD graphene for work function matched transparent electrodes. *Scientific reports*, 5, 16464.
61. Liu, Z., You, P., Xie, C., Tang, G. and Yan, F. (2016). Ultrathin and flexible perovskite solar cells with graphene transparent electrodes. *Nano Energy*, 28, 151-157.
62. Li, N., Oida, S., Tulevski, G. S., Han, S. J., Hannon, J. B., Sadana, D. K. and Chen, T. C. (2013). Efficient and bright organic light-emitting diodes on single-layer graphene electrodes. *Nature communications*, 4, 2294.
63. Hwang, J., Kyw Choi, H., Moon, J., Yong Kim, T., Shin, J. W., Woong Joo, C. and Lee, J. I. (2012). Multilayered graphene anode for blue phosphorescent organic light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 100(13), 82.
64. Kang, M., Kim, J., Jang, B., Chae, Y., Kim, J. H. and Ahn, J. H. (2017). Graphene-based three-dimensional capacitive touch sensor for wearable electronics. *ACS nano*, 11(8), 7950-7957.
65. Schwierz, F. (2010). Graphene transistors. *Nature nanotechnology*, 5(7), 487.
66. Lin, Y. M., Jenkins, K. A., Valdes-Garcia, A., Small, J. P., Farmer, D. B. and Avouris, P. (2008). Operation of graphene transistors at gigahertz frequencies. *Nano letters*, 9(1), 422-426.

67. Xu, B., Yue, S., Sui, Z., Zhang, X., Hou, S., Cao, G. and Yang, Y. (2011). What is the choice for supercapacitors: graphene or graphene oxide?. *Energy & Environmental Science*, 4(8), 2826-2830.
68. Wang, Y., Shi, Z., Huang, Y., Ma, Y., Wang, C., Chen, M. and Chen, Y. (2009). Supercapacitor devices based on graphene materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(30), 13103-13107.
69. Altuntepe, A., Öztürk, M. F., Kartal, E., Seyhan, A. ve Zan, R., Grafen sentezi için alt-taş temizleme yaklaşımları. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8(1), 559-566.
70. 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. (2009, January). Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457(7230), 706.
71. Long, D. A., "Raman spectroscopy", New York, 1-12, 1977.
72. Dresselhaus, M. S., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G. and Saito, R. (2010). Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. *Nano letters*, 10(3), 751-758.
73. Malard, L. M., Pimenta, M. A. A., Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M. S. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics reports*, 473(5-6), 51-87.
74. Yılmaz, M. ve Eker, Y. R. (2016). Bakır alttaşa yapılan ön işlemin tek tabaka grafen film kalitesine etkisi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 18(54), 548-561.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : BOZKAYA, Meryem
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 13.06.1992 Adana
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (534) 052 21 89
 e-mail : meryem.bozkaya@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/İleri Teknolojiler	Devam ediyor
Lisans	Hacettepe Üniversitesi/ Fizik Öğretmenliği	2016
Lise	Mehmet Özöncel Anadolu Lisesi	2010

İş Deneyimi -

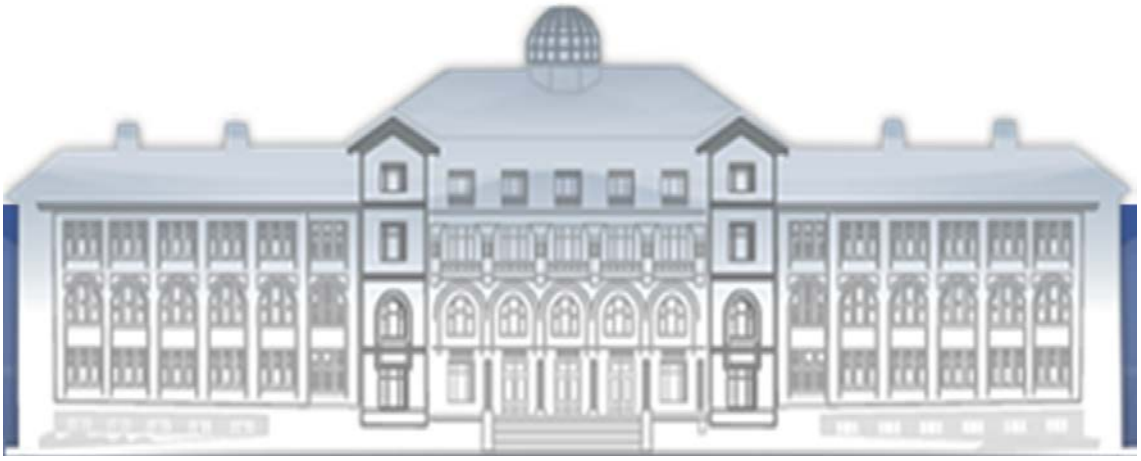
Yabancı Dil

Almanca, İngilizce

Yayınlar

1. Bozkaya, M., Kupa, I., Gonullu, P., M., Zan, R., Okyay, A. K., and Ates, H. (2019). Determination and improvement of deposition parameters of TiO₂ thin films via ALD. *Journal of Materials Science and Engineering*, B 9(1-2), 32-40.
2. Bozkaya, M., Altuntepe, A., Ateş, H. and Zan, R. (2019, April). *Effect of methane gas on synthesis of graphene onto nickel substrate*. 4TH International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences.
3. Bozkaya, M., Altuntepe, A., Ateş, H., and Zan, R. (2019, October). *Improvement growth time of graphene synthesis on nickel substrate*. 6TH International Conference on Material Science and Nanotechnology for Next Generation.

Hobiler -



GAZİ GELECEKTİR..