NANOKOMPOZİT MALZEMELER KULLANILARAK GRAFENİN ELEKTRONİK BANT YAPISININ KONTROL EDİLMESİ

Program Kodu: Uluslararası KRF-Kore

Proje No: 112T686

Proje Yürütücüsü:

Doç. Dr. Coşkun KOCABAŞ

Bursiyer(ler):

1) Erçağ Pince

2) Mehmet Can Günendi

3) Nurbek Kakenov

4) Emre Ozan Polat

5) Denizhan Koray Kesim

Haziran 2017

ANKARA

ÖNSÖZ

Bu raporda TÜBİTAK tarafından desteklenen 112T686 numaralı “Nanokompozit malzemeler kullanılarak grafenin elektronik bant yapısının kontrol edilmesi” başlıklı araştırma projesinden elde edilen sonuçlar açıklanmaktadır. Proje kapsamında karbon nanotüp, grafen, organik yarı iletken, farklı 2-boyutlu malzemeler ve quantum noktalar kullanıldığı kompozit yarıiletken ince filmler üretilmiş ve bu filmlerin elektronik ve optik özellikleri incelenmiştir. Proje kapsamında farklı nano malzemeler kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme metotlarıyla sentezlenmesi için farlı reçeteler üretilmiş ve üretilen filmler kullanarak farklı elektronik ve optik aygıtlar geliştirilmiştir.

Bu proje Türkiye ve Kore uluslararası işbirliği kapsamında ortaklaşa yürütülen bir projedir. Turkiye ekibi Bilkent Üniversitesi Fizik Bölümünde ögretim üyesi olan Doç. Dr. Coşkun Kocabaş ile Kore ortağı Ulsan Universitesi Kimya ve Biyomühendislik Bölümünden Prof. Dr. Seung-Hyun Hur ile birlikte gerçekleşmiştir. Bilkent ekibi kimyasal buhar biriktirme sistemleri kullanarak grafen, karbon nanotüp sentezlemiş ve bu malzemelerin kullanıldığı kompozit filmler üretmiştir. Kore ekibi kimyasal yöntemler kullanarak indirgenmiş grafen oksit ve türevleri malzemeler sentezlemiş ve aygıtlar üretmiştir.

İçindekiler

1 Giriş....10
1.1 Grafenin elektronik özellikleri:....11
1.2 LİTERATÜR ÖZETİ: 15
1.2.1 Grafen nano şeritler 15
1.2.2 İki tabakalı grafen 16
1.2.3 Karbon nanotüplerin açılması 17
1.2.4 Grafen nanomeş 17
2 Kimyasal buhar biriktirme metodu....18
2.1 Grafen adacıkların sentezlenmesi 21
2.2 Transfer printing tekniğinin geliştirilmesi 22
2.3 Karbon nanotüp ağlarının sentezlenmesi 23
2.4 Karbon nanotüp dizilerinin sentezlenmesi....24
2.5 Organik yarı iletkenlerin sentezlenmesi 25
2.5.1 Kore ekibinin projedeki katkıları 25
2.6 Karbon nanotüp ağları ile grafen adacıkların entegre edildiği melez yarı iletken filmler: 26
2.7 Karbon nanotüp dizileri ile grafen adacıkların entegre edildiği melez yarı iletken filmler: 29
2.8 Melez yarı iletken filmlerin kullanıldığı transistörlerin üretilmesi ve karaterize edilmesi: 32
2.9 Çözelti tabalı grafen filmlerin hazırlanması ve optik karakterizasyonu: 36
3 Grafen Oksit nanokompozit malzemenin metalsız katalist olarak kullanılması....37
4 Grafen-MoS_2 nanokpompozit incefilm 41
5 Grafen q-dot nanokompozit yapılar: 43
6 Grafen süperkapasitör tabanlı optik modülatörler: 49
7 Grafen transitörlerden kapı-kotrollü ışıma 55
8 Sonuç....60
9 Kaynaklar 61

Şekiller listesi

Şekil 1 Karbon tabanlı düşük boyutlu sistemleri özetleyen bir resim. Bu düşük boyutlu sistemlerdeki elektriksel iletkenlik sp^2 hibritleşmesi sonucu oluşan hareketli orbitaller sayesindedir (Geim and Novoselov 2007). 11
Şekil 2 (a) Grafen örgü yapısı ve b) ters uzaydaki örgü yapısı 12
Şekil 3 Grafenin enerji bant yapısı. Dirak noktalarında yüksek enerji bandı (π) ve düşük enerji bandı (π^*) bir noktada kesişmektedir ve doğrusal dağılma sağlamaktadır. 12
Şekil 4 Üstten anahtarlanabilen grafen nanoşerit alan etkili transistörün şematik çizimi. 13
Şekil 5 Grafen FET çalışma prensibi. 14
Şekil 6 Grafen transistörün kapı voltajına ve drenaj voltajına göre akımın degişimini gösteren eğrileri (Pince and Kocabas 2010). 15
Şekil 7 Grafen ve grafen nanoşerit için bant yapısının şematik gösterimi. 16
Şekil 8 IBM tarafından gösterilen Bernal-stacking örgü yapısına sahip iki tabakalı grafen yapısı ve FET transistör geometrisi (Xia et al. 2010). 16
Şekil 9 Karbon nanotüplerin fermuar gibi açılması sonucu grafen nanoşerit üretilmesi. 17
Şekil 10 Grafen nanokafes kullanılarak üretilmiş alan etkili transistör 17
Şekil 11 Bilkent Universitesi ileri araştırma laboratuvarında kurduğumuz CVD sistemleri. Birinci sistemi bakır üzerinde vakumda tek tabaka grafen sentezlemek için kullanıyoruz. İkinci sistem atmosferik basınçta nikel üzerinde çoklu grafen tabakalarının büyütülmesinde kullanıyoruz. 18
Şekil 12: Kurduğumuz CVD sistemi ile bakır alttaş üzerinde büyüttüğümüz 20cm x 20cm boyutlarında grafen örneği. Bu projede küçük örnekler üzerinde çalışılmıştır. 19
Şekil 13: Büyütülen grafen örneğinden elde edilmiş Raman spektrumu. 20
Şekil 14: Sentezlenen grafen tabakasının optik soğurma spektrumu. 20
Şekil 15: Yüksek metan oranlarında kar tanesi şeklinde büyüyen grafen adacıklar. Büyüme hızı yüksek olduğu için adacıkların boyutları 100 um ye kadar ulaşmaktadır. 21
Şekil 16: Düşük metan oranlarında büyütülen altıgen seklindeki grafen adacıklar. Düşük metan oranı büyüme hızını düşürdüğü için adacıkların boyutları bir kaç um civarındadır. 22
Şekil 17: Grafen adacıkların $Si0_2$ yüzeyine aktarıldıktan sonraki fotografı. Grafen adacıkların ortasında ikinci tabaka grafenin büyüdüğü görülmektedir. Burada grafen adacıkların boyutları 10 um ve aralarındaki boşluklar bir-iki um civarındadır. 23
Şekil 18: Kimyasal buhar biriktirme metodu ile sentezlenmiş farklı yoğunluktaki karbon nanotüp aglarını göstermektedir. Kullanılan katalizör nanoparçacıkların yoğunluğunu kontrol ederek nanotüp ağlarının yoğunluğu ayarlanmaktadır. 24
Şekil 19: Düzenli karbon nanotüplerin SEM görüntüleri. Tek kristal kuvars üzerinde Farklı $FeCl_3$ katkılı fotoresist yardımıyla büyütülen düzenli karbon nanotüp dizileri. 24
Şekil 20: SiO_2 üzerine kaplanmış organik yarıieletken pentacene. Pentacene Kore ekibi tarafından buharlaştırma metodu ile Si/SiO_2 alataş üzerine 1-5 nm kalınlığında bir film olarak kaplandı. Bu örnekleri kullanarak ürettiğimiz transistörlerde elektrik alan etkisi gözlemleyemedik. Bunun sebebi bu malzeme havada çok kararlı olmamasından kaynaklanmaktadır. Örneklerin Kore'den Türkiye'ye gelmesi sırasında özellikle su buharı ve oksijenden dolayı elektronik yapıları bozulmaktadır. 25
Şekil 21: (a) Kimyasal yöntemler ile sentezlenen indirgenmiş grafen oksit ve grafen oksit örnekler. (b) İndirgenmiş grafen oksitin kuvars alttaş üzerine kaplanmasıyla elde edilmiş ince film. 26
Şekil 22: Karbon nanotüp ağlarının sentezlenmesi için izlenen basamaklar. 27
Şekil 23: Karbon nanotüp ağlarının elektrom mikroskop görüntüleri. Bu görüntüler 1 kV hızlandırma voltajı ile alındığı için karbon nanotüpler alttaşa göre daha parlak görünmektedir. 28
Şekil 24: Bakır folyo altaş üzerinde sentezlenen grafen adacıklarının $Si/Si0_2$ alttaş üzerine aktarılması. 28
Şekil 25: Karbon nanotüp ağlarının üzerine aktarılan grafen adacıklarının SEM görünleri. Grafen adacıkların ortalama boyutları 5-8 μm civarındadır ve bir birinden ayrı adacıklar şeklinde görünmektedir. Altta kalan karbon nanotüp ağları bu adacıkları birbirine elektriksel olarak bağlamaktadır. 29
Şekil 26: Düzenli karbon nanotüp dizilerinin sentezlenmesinde izlenen basamaklar. 30
Şekil 27: Düzenli karbon nanotüp dizilerinin elektron mikroskop görüntüsü. 31
Şekil 28: Düzenli nanotüp dizileri ile grafen adacıkların entegre edildiği melez yarıiletken filmin farklı büyütme oranlarında elektron mikroskop görüntüleri. Parlak beyaz çizgiler karbon nanotüpleri, karanlık bölgeler grafen adacıklarının olduğu yerleri göstermektedir. 31
Şekil 29: Üretilen bir transistörün optik mikroskopta alınmış görüntüsü. Kanal içerisindeki grafen adacıkları görünmektedir. 32

Şekil 30: Karbon nanotüp ağlarının kullanıldığı transistörlerin elektriksel özellikleri. (a) Ağların SEM görüntüsü, (b) Farklı kanal uzunluğundaki transistörlerin transfer eğrileri, (c) Açık durum akım değerlerinin kanal uzunluğuna göre değişimi, (d) on/off oranının kanal uzunluğuna göre değişimi. 33
Şekil 31: (a) Grafen adacıkların SEM görüntüsü. Adacıkların üzerindeki noktalar transfer işlemi sırasında oluşan fotoresist artıklarından kaynaklanmaktadır. (b) Grafen adacıkların kullanıldığı transistörün transfer eğrileri. 34
Şekil 32: Karbon nanotüp ağları ile grafen adacıkların entegre edildiği filmerin elektriksel özellikleri. 35
Şekil 33: Kimyasal yöntemlerle grafen oksit ten grafen filmlerin elde edilmesi. Grafen oksit sıcak alttaş üzerine püskürtülürken, indirgen bir kimyasal yardımıyla grafen filmlerin oluşması sağlanmaktadır. (b,c) Oluşan grafen incefilmlerin atomik kuvvet mikroskobuyla alınmış görüntüleri. 36
Şekil 34: Kore ekibi tarafından hazırlanan indirgenmiş grafen filmlerin kullanıldığı optik modülatör. Bir önceki dönemde geliştirdiğimiz süperkapasitör yapısına benzer şekilde iki grafen film arası iyonik sıvı ile doldurularak grafen örneklerin voltaj altında geçirgenliğinin nasıl değiştiğini ölçtük. (d) Voltaj ile grafenin geçirgenliğinin 500 ile 1100 nm arasında değişimini gösteren grafik. 37
Şekil 35: BN-rGO'lerin spektroskobik karakterizasyonu. (a) BN-rGO'lerin XPS spektrumu. Solda bulunan panel N1s'in XPS spektrumunu verirken sağda bulunan panel B1s'in spektrumunu göstermektedir. (b) GO ve BN-rGO örneklerinin XPS spektrumları. (c) GO, rGO, B-rGO, N-rGO ve BN-rGO örneklerinin Raman spektrumları. (d) BN-rGO örneklerinin taramalı elektrom mikroskop (SEM) resimleri. 38
Şekil 36: rGO'nun elektrokatalitik karakterizasyonu. (a) 0.1 M KOH içerisinde BN-rGO'nun farklı ortamlarda (hava, oksijen, ve nitrojem) CV karektarizasyonu. (b) GO, rGO, N-rGO, B-rGO, ve BN-rGO'ların LSV sonuçları. (c) N-rGO, B-rGO, ve BN-rGO'ların -0.8 V'da hesaplanmış Koutecky-Levich grafikleri. (d) BN-rGO ve ticari Pt/C elektrokatalistlerin uzun dönem kararlılık testleri. 39
Şekil 37: BN-rGO'nun dayanıklılık karakterizasyon ve Pt/C ile karşılaştırılması. (a) BN-rGO'nun LSV sonuçları. (b) Pt/C'nun LSV sonuçları. Katalistler her durumda oksijene doyurulmuş ortamda ve 0.1 M KOH çözeltisi içerisindedir. Voltaj tarama hızı 10 mV/s'dir. 40
Şekil 38: Silikondioksit (SiO_2) üzerinde kimyasal buhar depolama (CVD) yöntemi ile büyütülen tek tabakalı MoS_2 pullarının elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilmiş resimleri gösterilmektedir. 41
Şekil 39: Grafen-MoS_2 melez malzemesinin SEM görüntüsü gösterilmektedir. Silikon dioksit üzerinde büyütülmüş tek tabakalı MoS_2 pulları üzerine kimyasal buhar depolama (CVD) yardımı ile büyütülen tek tabakalı grafen adacıkları transfer edilerek grafen-MoS_2 melez malzeme elde edilmektedir. 42
Şekil 40: Grafen-MoS_2 melez malzemesi kullanılarak üretilen transistör aygıtlarından bir tanesinin SEM de çekilen görüntüleri sunulmaktadır. Grafen-MoS_2 melez malzemesi üzerine buharlaştırılan 20 nm kalınlığındaki Au metali ile elektriksel kontak alınmaktadır. 42
Şekil 41: Grafen-MoS_2 melez malzemesi kullanılarak üretilen transistör aygıtlarının elektriksel performansı gösterilmektedir. a, Farklı kanal uzunluğunda üretilen aygıtlardan ölçülen drenaj akımının kapı voltajına göre değişimi gösterilmektedir. b, Kanal uzunluğu 8 mikrometre olan bir transistörden ölçülen drenaj akımının drenaj voltajına göre farklı kapı voltajlarındaki değişimi gösterilmiştir. 43
Şekil 42: Grafen yüzeyinde floreasan sönümlemesi: (a) Grafen yüzeyindeki floresan sönümlemesi ölçümleri için hazırladığımız örneklerin şematik gösterimi. Grafen ile q-dot'lar arasındaki mesafe malzemenin kalınlığı ile kontrol edilmektedir. (b) Q-dotların ışımasının malzeme kalınlığına göre değişimi. (c) Q-dot'ların ışımasının zamana göre değişimi. (d) Işıma yarı ömrünün malzeme kalınlığına göre değişimi. (e) Işıma siddeti ile ışıma yarı ömrü arasındaki ilişki. 45
Şekil 43: Voltaj kontrollü floresan: (a) Bir grafen transistör üzerinde entegre edilmiş q-dot aygıtının şematik gösterimi ve üretilen transistörün çip üzerine entegre edilmiş hali. (b) Q-dot'ların farklı kapı voltajlarında floresan mikroskop ile kaydedilmiş resimleri. (c) Transistörün direncinin kapı voltaj ile değişimi. (c) Q-dot'ların ışımasının kapı voltaj ile değişimi. (e) Grafenin direnci ile ışıma arasındaki ilişki. (f,g) Q-dot'ların ışımasının farklı kapı voltajlarındaki spektrumları. (h) Farklı kapı voltajlarında ışımanın zamana göre diğişimi. (i) Elde edilen ışıma yarı ömrünün kapı voltaj ile değişimi. 46
Şekil 44: Grafen tabanlı floresan ekran: (a) Üretilen grafen ekran aygıtın şematik gösterimi. (b) Üretilmiş aygıtın fotoğrafı. (c) Durgun floresan deseni elde etmek için yapılmış bağlantı şeması ve elde edilen durgun görüntü. (d) Durgun dama deseni görüntüsünün farklı voltajlar için elde edilmiş floresan görüntüleri. (e) Elde edilen floresan seviyesinin voltaj ile değişimi. (f) Dinamik görüntü elde etmek için ürettiğimiz elektronik devrede elde edilen dinamik görüntüler. "BİLKENT" kelimesini oluşturan harflerin dinamik floresan görüntüsü. (h) Elde edilen dinamik görüntünün zaman göre değişimi. (i) Ekranın farklı anahtarlama zamanları için elde edilmiş floresan seviyesinin zamana göre değişimi. (j) Elde edilen farkın frekansa göre değişimi. 47
Şekil 45: Voltaj ile rengi değişebilen optoelektronik aygıt: (a) Farklı renklerde ışıma yapan q-dot'ların bir aygıt üzerinde entegre edilmesi ile elde edilen, rengi kontrol edilebilen optoelektronik aygıtın şematik gösterimi. (b,c) Farklı voltajlarda elde edilmiş ışıma spektrumları. Üst ve alt elektrotlara uygulanan voltajlar ile kırmızı ve sarı renkli q-dot'ların ışıması ayrı ayrı kontrol edilebilmektedir. 48

Şekil 46: (a) Grafen süperkapasitörün şematik çizimi. (b,c) Voltaj altında grafen elektrotların bant yapısı ve Fermi enerjilerinin dağılımı. (d) grafen süperkapasitörün elektronik devre şeması. Grafen elektrotların yük yoğunluk değerleri düşük olduğu için elektrotların parçacık kapasitansları devrenin genel kapasitansını belirlemektedir. Elektiriksel ölçümler sonucunda elde ettiğimiz kapasitans ve direnç değerlerinin voltaj ile değişimi. 50
Şekil 47: Üretilen grafen süperkapasitörün fotografı. Bu aygıt 1cm x 1cm alanında grafen elektrotlar kullanılarak üretilmiştir. (b) Grafen süperkapasitörün elektro-optik performası. (c) Grafen kapasitörün optik geçirgenliğinin voltaj ile değişimi. (d) Grafen elektrotların Fermi enerjilerinin voltaj ile değişimi ve elde edilen kapasitans değerleri ile karşılaştırmalı gösterimi. 51
Şekil 48: Grafenin Raman spektrumunun voltaja bağlı değişimini gösteren 2-boyutlu grafik. 2D ve G Raman bantlarının frekansının (b) ve şiddetinin (c), voltaj ile değişimi. (d) Farklı voltajlardaki Raman spektrumlarına bir örnek. 52
Şekil 49: (a) İyonik sıvı elektrolit kullanarak ürettiğimiz grafen modülatörün geçirgenliğinin voltaj ile değişimi. (b) Fermi enerjisinin voltaja bağlı değişimi (c) Önerdiğimiz çalışma prensibini anlatan Fermi enerjisinin farklı voltajlardaki değerlerini gösteren elektronik bant yapısı. 53
Şekil 50: (a) Grafen modülatörün ne kadar hızlı çalışabildiğini incelediğimiz deney sonuçları. -3V ve -2 V değerlerindeki ğeçirgenlik spektrumları. (b,c) Periyodik bir voltaj vererek optik geçirgenliğin zamana göre değişimi. (d) Aygıtın kapasitansının frekansa göre değişimi. 54
Şekil 51: Optik modülasyonun artırılması için önerdiğimiz aygıt geometrileri. (a) %2 değişim sağlayan geçirgenlik modülasyonu, (b) çok katmanlı grafen kullanaılarak üretilmiş geçirgenlik modülatörü, (c) yansımayı kontrol eden çoklu modülatör. 54
Şekil 52: Kapı kontrollü XPS ölçümleri için kullandığımız grafen transistörün gösterimi. B) Elde edilen XPS spektrumu. (c) C1S, O12 ve N1S için XPS sinyallerinin kapı voltajı ile değişimini göstermektedir. 56
Şekil 53: (a) XPS ölçümlerinde kullandığımız grafen transistörün elektriksel karakterizasyonu. Mavi çizgi kapı voltaj ile değişen akımı kırmızı çizgi ise transistörün toplam direncini göstermektedir. Grafen transistör tipik bir p-katkılı alttan kapılanbilen bir transistördür. (b) Grafen transistörde Raman spektrumlarının kapı voltaj ile değişimini göstermektedir. Grafen nin iki Raman aktif modu bulunmaktadır. G band grafenin optik fononlarını 2D bandı ie grafenin zone-edge ikinci derece optik fononlarını göstermektedir. Grafen transistörün üzerine uygulanan voltaj ile grafen üzerinde biriken yükler Fermi enerjisinin değişmesine sebep olmaktadır. (c) Raman spektrumlarından ölçülen sinyaller yapılan yerleştirmelerden elde edilen Raman frekansının 2D ve G bandı için değişimini gösteren grafik. Hem 2D hem de G bandı kapı voltaj ile değişmektedir. (d) Grafenin optik fononlarının spektral genişliğinin kapı voltajı ile değişimi. 2D badının genişliğinin değişmediği fakat G bandının genişliğinin kapı voltaj ile azaldığı gözlemlenmektedir. Bunun temel sebebi, grafenin Fermi enerjisinin değişmesiyle bazı inelastik saçılmların kapanması sonucu fononların yaşam ömrü uzamaktadır. (e) Raman siddetinin kapı voltaj ile değişimi gösteren grafik. 57
Şekil 54: Grafen transistörden C1s çekirdek elektronlarının farklı kapı voltajlarda ölçülmüş XPS spektrumları. (b) Grafen transistörün Raman ölçümlerinden elde edilen Fermi enerjisinin XPS spektrumundan elde edilen enerji ile bağlantısını gösteren grafik. (c) C1s çekirdek elektronlarının XPS bağlanma enerjilerinin Fermi enerjisi ile değişimini gösteren mekanizma. 57
Şekil 55: Grafen transistörün kapı dielektrik malzemeden gelen XPS sinyallerinin kapı voltjı ile değişimini gösteren grafik. 58
Şekil 56: Grafen transistörün Fermi kenar ve ikincil elektron kesme bölgesinin XPS spektrumları. Bu bölgedeki spektrumlar kapı voltaj ile çok etkili bir şekilde değişmektedir. Bu bölgede kimyasal bilginin kaybolması bu bölgelerdeki etkileri anlamamıza engel olmaktadır. 59

Özet

2 boyutlu karbon kristali olan grafen, sıradışı elektronik bant yapısı ve geniş alanlar üzerinde sentezlenebilir olması nedeniyle hızlı elektronik uygulamalar için ümit verici bir malzeme olmuştur. Bal peteği örgüsüne sahip atomik yapısı sayesinde dogrusal bir elektronik bant yapısına sahip olan grafen üzerindeki yük taşıyıcıları çok düşük geçerli kütleye sahiptirler. Sıradışı bant yapısı, grafen üzerinden geçen akımın hem elektronlar hem de delikler (hole) sayesinde taşınmasına olanak sağlamaktadır. Bu sıradışı elektronik özellikleri grafenin yüksek frekans elektroniğinde kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Literatürde grafen transistörlerin 100 GHz frekansına kadar çalışabildiğini gösteren çalışmalar mevcuttur.

Grafen normal yarı iletken malzemelerden farklı olarak elektronik bant aaralığına sahip degildir. Elektronik bant aralığının olmayışı özellikle dijital elektronik uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Bant aralığının olmamasından dolayı transistörlerden geçen akım tam olarak kapatılamadığı için, kaçak akıma sebep olmakta ve transistörün anahtarlama görevini yapmasına izin vermemektedir. Bunun yanında analog elektronik uygulamalar anahtarlama mekanizmasına ihtiyaç duymadığından grafen için daha elverişli bir uygulama alanı olmuştur. Fakat analog uygulamar için kilit role sahip güç kazanımı, grafenin elektronik bant aralığının olmasından dolayı çok sınırlıdır. Hem dijital hem de analog uygulamalar için grafenin elektronik özelliklerini kaybetmeden bant aralığı oluşturmak günümüzde çözülmesi gereken bir teknolojik ve bilimsel problem olarak durmaktadır.

Bu projede grafen ile birlikte farklı nanomalzemeler kullanılarak, kompozit farklı nanokompozit incefilmler üretilmiştir. Bu yarı iletken nanokompozit malzeme grafenin yüksek taşıyıcı mobilitesi ile birlikte diğer malzemelerin elektronik bant aralığını kullanarak yeni nesil bir kompozit yarıiletken oluşturacaktır. Grafen ile birlikte 3 farklı nanomalzeme, (1) karbon nanotüp ağları, (2) karbon nanotüp dizileri ve (3) organik yarı iletken (4) q-nokta ve (5) MoS_2 iki-boyutlu yarıiletken malzemeler kullanılarak elektronik bant aaralığına sahip olmalarına rağmen yük taşıyıcı mobiliteleri grafen kadar yüksek degildir. Bu araştırmaların yanında çeşitli melez yapılar kullanarak farklı optik aygıtlar üretilmiştir.

Bu proje Turkiye ve Kore arasında ortaklaşa yürütülen bir projedir. Türkiye ortağı Bilkent Üniversitesi Fizik Bölümü ile Kore ortağı Ulsan Universitesi Kimya ve Biyomühendislik bölümünden Profesör Seung-Hyun Hur ile birlikte gerçekleşmiştir.

Proje kapsamında grafen-nanokompozit malzemelerin üretilesinde iki farklı metod izlenecektir; (1) kimyasal buhar biriktirme metodu, (2) çözelti metodu. Kimyasal buhar

biriktirme metodu tabanlı çalışmalar Türkiye de, çözelti tabalı araştırmalar Kore de gerçekleşecektir.

Elde edilen bulgular ışığında TÜBİTAK tarafından desteklenen 112T091 numaralı projemiz bir çok bilimsel yayının, konferans sunumu ortaya çıkmasına ve ışık-madde etkileşimi yönünde yeni projelerin ortaya çıkmasına vesile olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Grafen, karbon nanotüp, 2-boyutlu yarıiletkenler, alan etkili transistör, kimyasal buhar biriktirme

Abstract

The two-dimensional crystal of carbon, graphene, stimulates a great research interest because of its unique electronic band structure. The unusual band structure provides very small effective mass of electrons. The very high carrier mobilities of graphene, together with the ability to be synthesized over large areas make graphene a promising materials for high frequency electronics. In the literature graphene based transistörs with cut-off frequencies of 100 GHz have been demonstrated.

Unlike normal semiconducting materials, graphene does not have any band gap in its electronic band structure. The lack of band gap limits application of graphene in the field of digital electronics. The graphene based transistörs cannot be fully turned off, therefore they provide leakage current in their off state. Recently analog electronics have been an emergent area for graphene electronics. Since analog devices do not require perfect switching behavior, graphene can be used for real analog applications. The lack of band gap, however, still limits the performance of this type of devices, because of limited power gain. Opening a band gap without reducing the electronic performance of graphene, still remains as a technological and scientific challenge.

In this project we integrate graphene with different types of nanomaterials to form an effective composite semiconducting material which has high mobility together with an electronic band gap. We used 5 different types of nanomaterials, (1) carbon nanotube networks, (2) carbon nanotube arrays and (3) organic semiconductors, (4) quantum dots and (5) MoS2 2-d semiconductor in parallel with graphene to form an effective semiconducting thin film.

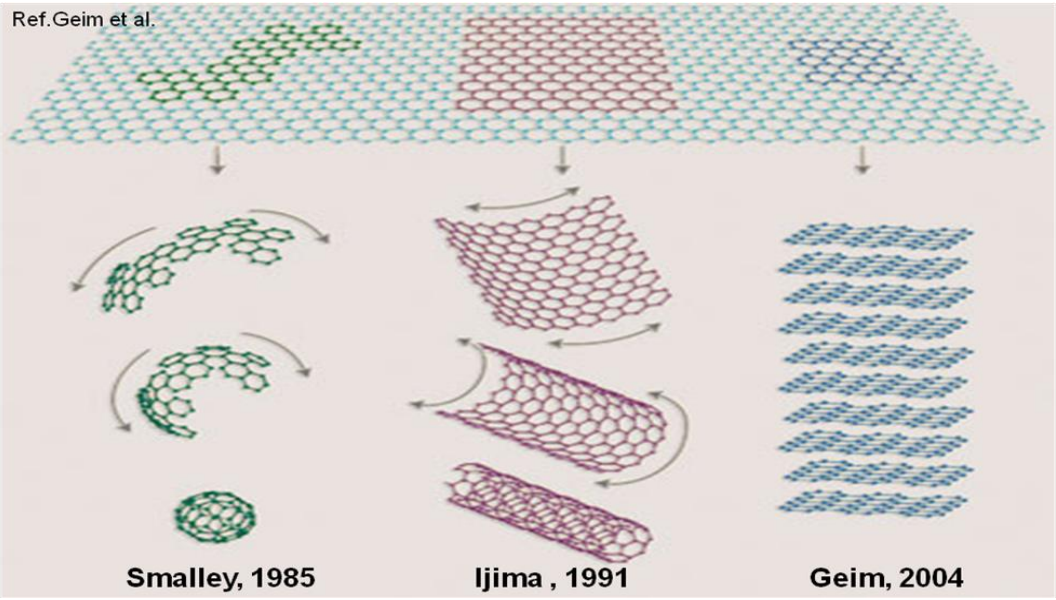
This project is conducted by researcher from Turkey and Korea. Turkish partner is from Bilkent University, Department of Physics and the Korean partner is from Ulsan University, Department of Chemical and Biological engineering. The Turkish partner is an expert in the field of carbon nanotube electronics , graphene electronics and their synthesis with chemical vapor deposition techniques. The Korean partner of the project is an expert on graphene based composite materials and their synthesis with solution based processes.

Keywords: Graphene, carbon nanotubes, 2-d semiconducting materials, Ffield effect transistörs, chemical vapour deposition.

1 Giriş

Karbon organik moleküllerin yapıtaşını oluşturmaktadır. Karbon atomunun orbitalleri melezleşme sonucu çok farklı fiziksel özelliklere sahip malzemeler oluşturmaktadır. En sert malzeme olan elmas ile en yumuşak malzemelerden biri olan grafit sadece karbon atomlarından oluşmaktadır. Elmas sp hibritleşmesi yaparak mekanik olarak çok şağlam bir yapısı varken, grafit sp^2 hibritleşmesi ile tabakalı bir yapıya sahiptir. Tabakalar arası etkileşme zayıf van der Waals etkileşmeleri ile bir arada durmaktadır. Bu farklı hibritleşmeler sonucu çok zengin mekanik, ısı ve elektriksel özellikte malzemeler elde etmek mümkündür. Elektriksel olarak bakıldığında sp^2 hibritleşmesi ilginç özellikler göstermektedir. Sp^2 hibritleşmesi sonucu oluşan pi orbitalleri sayesinde atomların etkileşmesi sağlanmakta ve elektronların bir atomdan diğerine rahat bir şekilde geçmesine izin verilmektedir. Bu sayede elektriksel iletkenlik oluşmaktadır. Grafen, tek tabakalı grafit yapısı, bu bakımdan ilgi çekmektedir. 1985 yılında buckyball C60 keşfedilmesiyle başlayan süreç, karbon nanotüplerin bulunması ve günümüzde grafen tabakasının sentezlenmesiyle farklı bir boyut kazanmıştır. Özellikle grafen tabaksının farklı şekillerde katlanması sonucu elde edilen düşük boyutlu yapılar parçacık etkilerin ortaya çıkmasını sağlayarak zengin bir elektronik araştırma alanı doğurmuştur. Şekil 1 tek atom kalınlığındaki grafen tabakasının farklı şekillerde katkanmasıyla elde edilen buckyball, karbon nanotüp ve grafen gibi düşük boyutlu malzemeleri özetlemektedir.

Son yıllarda hızla artan araştırmalar neticesinde grafenin geniş alanlar üzerinde sentezlenmesi bu konuda yapılan araştırmaları çok hızlanmasını sağlamıştır (Li et al. 2009; Lin et al. 2011). Grafen konusunda yapılan temel araştırmalar mikroelektronik uygulamalar üzerinde odaklanmasına rağmen farklı uygulamalar orataya cıkmaktadır (Kocabas et al. 2008; Lin et al. 2011). Grafen tabanlı makroelektronik (Rogers 2008), çok ince iletken ve geçirgen (Falkovsky and Pershoguba 2007; Papasimakis et al. 2010) ve fotovoltaik uygulamalar bu uygulamalara bir kaç örnek olarak verilebilir. Özellikle radyo frekansında çalışan elektronik devreler grafen için en belirgin uygulama alanlarıdır (Pince and Kocabas 2010; Huang et al. 2011; Nagashio et al. 2011; Wu et al. 2011). Literatürde kesme frekansı 100 GHz olan grafen tabanlı transistörler gösterilmiştir (Wu et al. 2011). Grafenin bu uygulamalar için kullanımını anlamak için öncelikle bant yapısını anlamamız gerekmektedir (Lin et al. 2011).

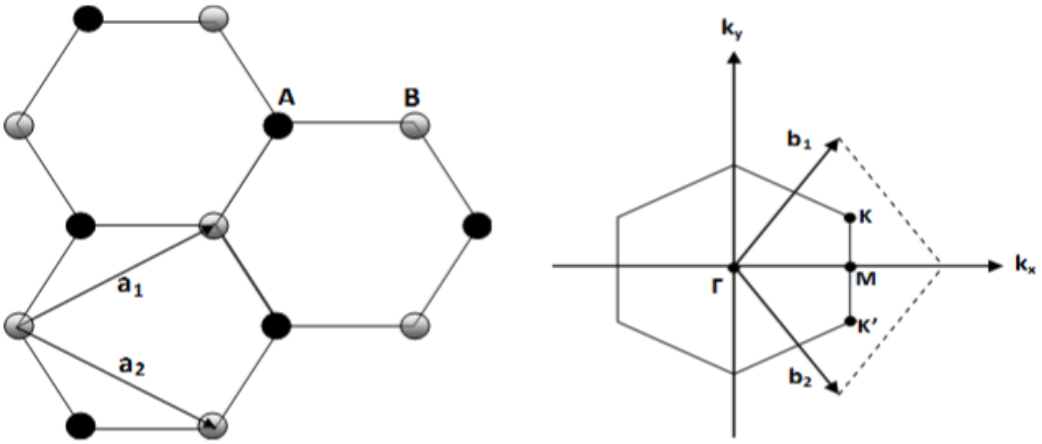


Şekil 1: *Karbon tabanlı düşük boyutlu sistemleri özetleyen bir resim. Bu düşük boyutlu sistemlerdeki elektriksel iletkenlik sp^2 hibritleşmesi sonucu oluşan haraketli orbitaller sayesindedir (Geim and Novoselov 2007).*

1.1 Grafenin elektronik özellikleri:

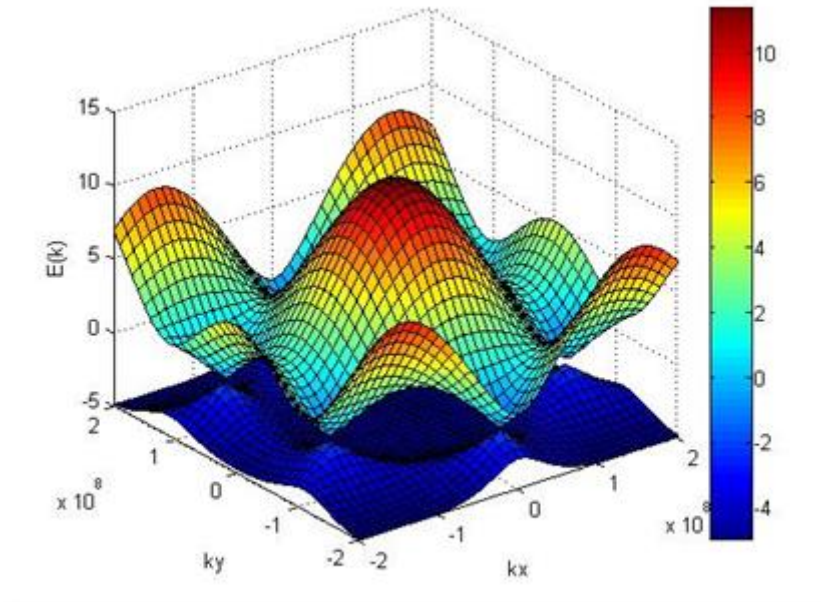
Grafen karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesi sonucu oluşturdukları bal peteği örgüsüne sahip tek atom kalınlıgındaki yapıdır. Grafen için hegzagonal örgü vektörleri a_1 ve a_2 şu şekilde yazılabilir, $a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3})$, $a_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3})$. Şekil 2 grafenin örgü yapısını göstermektedir. Burada K ve K' noktaları Dirak noktası olarak ismlendirilir. Dirak noktaları etrafında elektronik bant yapısı sıkı bağlama (tight binding) metodu ile hesaplandığında denklem 1 elde edilir. Bu denklemde yüksek enerji bandı (π) ve düsük enerji bandı (π*) bir noktada kesiştiği görülür. Bu noktalar etrafında elektronlar ışığa benzer doğrusal bir dağılma egrisi gösterir.

$$E_{\pm}(k_x, k_y) = \pm\gamma_0 \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a}{2}}$$



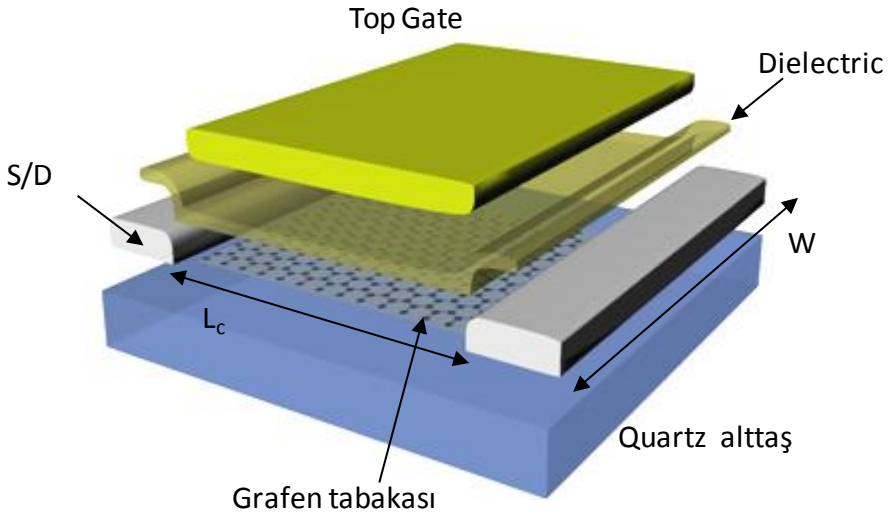
Şekil 2: *(a) Grafen örgü yapısı ve b) ters uzaydaki örgü yapısı*

Grafen tabakasındaki elektronların sahip oldugu doğrusal dağılma sayesinde elektronların etkin kütlelesi Dirak noktasında sıfırdır. Dirak noktasından uzaklastıkça yük yoğunluğuna bağlı olarak belirli bir etkin kütleye ulaşmaktadırlar. Düşük etkin kütle sayesinde elektonlar ve elektron boşlukları çok yüksek mobilite değerleri (10^4 cm^2/Vsec) gösterebilmektedir.



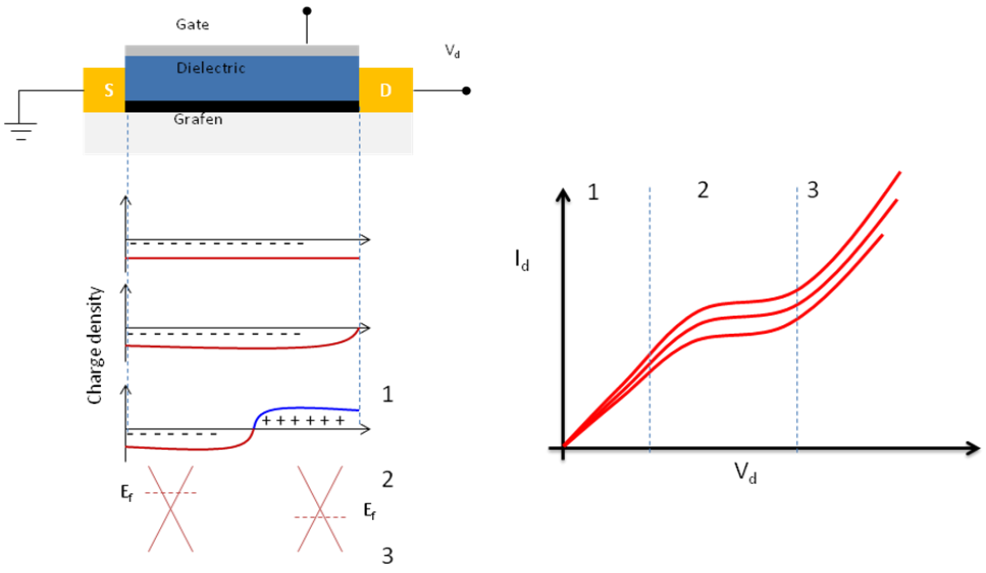
Şekil 3: *Grafenin enerji bant yapısı. Dirak noktalarında yüksek enerji bandı (π) ve düşük enerji bandı (π*) bir noktada kesişmektedir ve doğrusal dağılım sağlamaktadır.*

Grafenin elektronik bant yapısı bant aaralığına sahip değildir. İletkenlik ve valans bantları 6 noktada kesişmektedir. Bant aralığının olmayışı bir çok elektronik uygulamada problem ouşturmaktadır. Grafen elektroniğin temel yapı taşı alan etkili (FET) transistördür. Şekil 4 bir FET yapısının kesidini göstermektedir. Grafen tabakası iki elektrot arasında akımın geçmesini sağlamaktadır. Üçüncü bir kapı elektrodu dielektrik malzeme ile bir kapasitör görevi yaparak grafen üzerinde elektrik alan oluşmasına ve Fermi seviyesinin kontrol edilmesini sağlamaktadır. Kapı elektroda uygulanan voltaj sayesinde grafen üzerindeki yük taşıyıcılarının yoğunluğu kontrol edililebilir ve geçen akım degiştirilebilir.



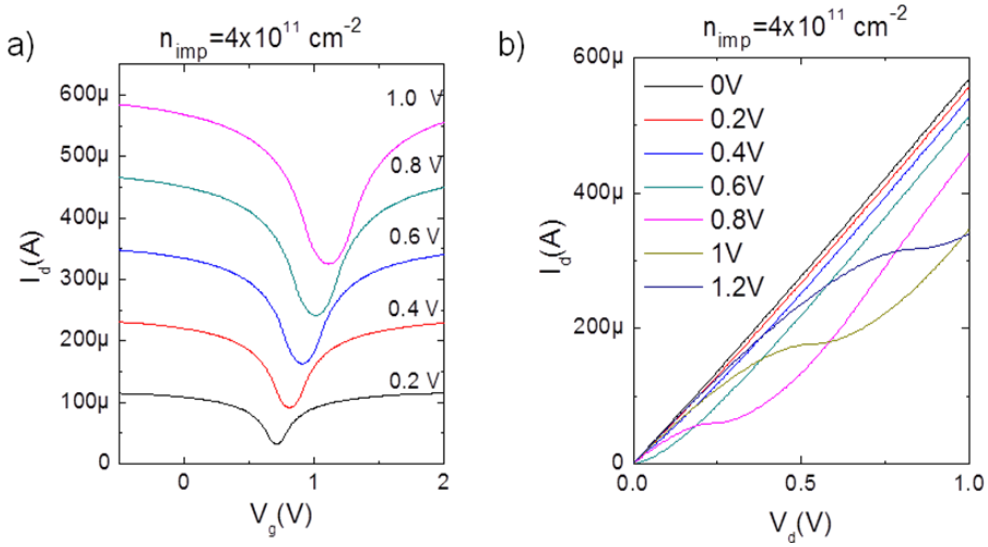
Şekil 4: *Üstten anahtarlanabilen grafen nanoşerit alan etkili transistörün şematik çizimi.*

Grafen transitörlerin çalışma prensibleri sıradan yarı iletkenler kullanılarak üretilen transistörlerden farklı çalışmaktadır. Grafen üzerindeki akım hem elektronlar hem de elektron boşlukları tarafından simetrik bir şekilde taşınmaktadır. Bant yapısındaki simetri elektronların ve deliklerin benzer ve eşit şekilde davranmasına olanak sağlamaktadır. Şekil 5 bir grafen transistörün çalışma prensibini özetlemektedir. Düşük drenaj voltajlarında transistör üzerindeki yük yoğunluğu homojen bir şekilde dağıldığından grafen doğrusal bir direnç gibi davranmaktadır. Drenaj voltajı arttıkça yük yoğunluğundaki dağılım drenaj elektroduna yaklaştıkça azalmakta ve bir noktada sıfır olmaktadır. Bu yük yogunluğunun azalması akımda bir doyuma sebep olmaktadır. Drenaj volatjını biraz daha arttırdığımızda grafene drenaj elektrodundan elektron boşlukları iletilir. Transistör üzerinde hem elektronların hem de deliklerin birlikte hareket ettiği bir ortam oluşur. Bunun sonucu olarak akımdaki doyum bozulur ve akım tekrar artmaya başlar.



Şekil 5: *Grafen FET çalışma prensibi.*

Grafenin bant aralığının olmayışı transistörün çalışmasında kısıtlamalara sebep olmaktadır (Datta 1995; Pince and Kocabas 2010; Robinson et al. 2011; Xia et al. 2011; Moon et al. 2012). Şekil 6 bir grafen transistörünün kapı voltajına göre ve drenaj voltajına göre akımın değişimini göstermektedir. Bu sonuçlar yaptığımız teorik bir çalışmadan alınmıştır (Pince and Kocabas 2010). Grafenin bant aralığının olmayışından dolayı, kapı voltajı degiştikçe akım değeri azalmakta fakat sıfır değerine ulaşmadan tekrar artmaktadır. Benzer bir sonuc drenaj voltajında da görünmektedir. Akım doyuma ulaşmakta fakat elektron boşluklarının oluşmasından sonra tekrar artmaktadır. Bant aralığının olmaması dijital uygulamalar için transistörlerin anahtarlama yapmasını engellemektedir. Analog uygulamalar için anahtarlama mekanizmasına ihtiyaç olmamasına rağmen elde edilecek net güç kazanımı bant aralığı ile orantılıdır. Bant aralığının olmayışı akımın doyuma ulaşmamasını ve dolayısıyla güç kazanımının sınırlı olmasına sebep olmaktadır. Buradan da net olarak anlaşılıyor ki grafenin elektronik uygulamalar için kullanılmasında en önemli problem bant aralığının olmayışıdır.



Şekil 6: *Grafen transistörün kapı voltajına ve drenaj voltajına göre akımın degişimini gösteren eğriler (Pince and Kocabas 2010).*

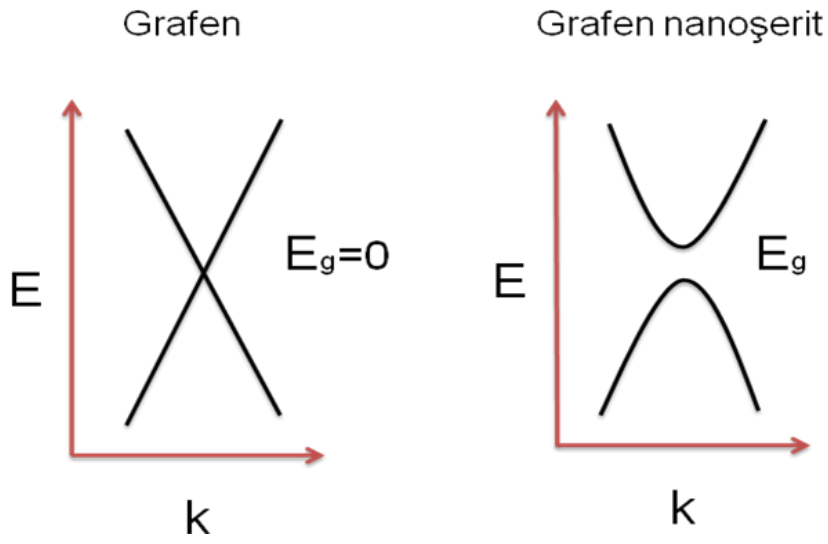
1.2 LİTERATÜR ÖZETİ:

Grafen üzerinde bant aralığı oluşturulması grafen elektroniği için en temel problem olduğu için çok farklı teknikler kullanılarak elektronik bant aralığı oluşturulmaya çalışılmıştır. Bu bölümde bu tekniklerin bir kısmını kısaca anlatmak istiyoruz.

1.2.1 Grafen nano şeritler

Şekil 7 grafen ve grafen nanoşerit için bant yapısını şematik olarak göstermektedir. Grafen nanoşeritler şerit genişliği ile ters orantılı bir bant aralığı göstermektedir. Bu bant aralığının fiziksel sebebi şeritlerin, şerit genişliği boyunca elektronları hapsetmesi sonucunda oluşan sınır koşulunun bu yöndeki momentum değerlerinin aralıklı olması prensibine dayanır. Karbon nanotüplere benzer bir elektronik bant yapısı gösterirler. Bu konuda özellikle IBM ve Stanford grupları tarafından yapılan bir çok öncü çalışma bulunmakatdır (Son et al. 2007; Wang et al. 2008; Cai et al. 2010). Bu çalışmaların temelinde grafen sentezlendikten sonra nanolitografi teknikleriyle ince şeritler halinde desenlenerek bant aralığının oluşması sağlanmaya çalışılmıştır. Bu çalışmaların çok başarılı olduğu söylenemez. Oluşan bant aralığı grafenin genişliği ile ters orantılı olduğu için kullanılabilir bir bant aralığı için 5 nm genişliğin altına inilmesi gerekmektedir. Bu bilinen litografi teknikleriyle mümkün degildir. Elde edilen grafen şeritler çok geniş olduğu için oluşan bant aralığı da çok küçük olmaktadır.

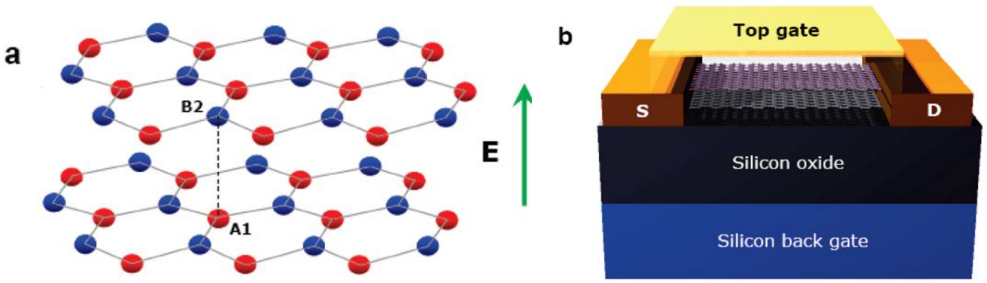
Bir diğer problem de elde edilen grafen nanoşeritlerin kenarlarından dolayı oluşan şaçılmalar grafenin elektronik özelliklerinin ölmesine sebep olmaktadır.



Şekil 7: *Grafen ve grafen nanoşerit için bant yapısının şematik gösterimi.*

1.2.2 İki tabakalı grafen

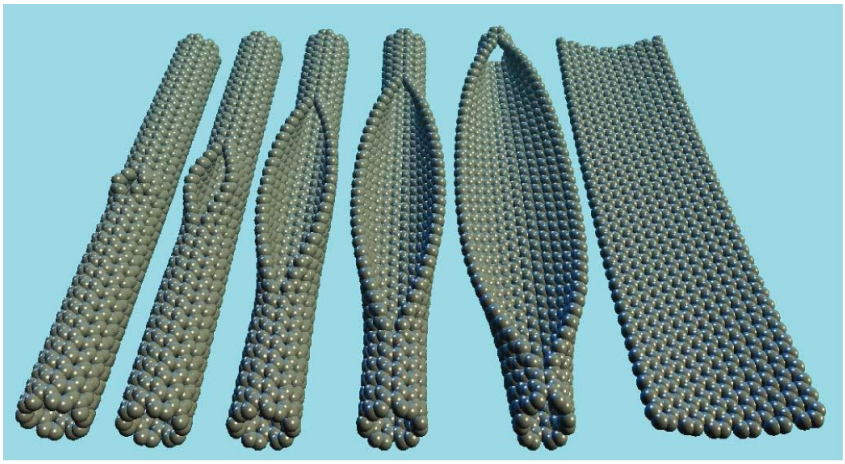
İki tabakalı grafen yapısı tabakalar arasındaki etkileşmeden dolaytı 300 meV civarında bir elektronik bant aralığına sahiptir. IBM grubu teorik olarak öngörülen bu bant aralığını iki tabakalı grafen kullanan transistör üreterek göstermiştir (Xia et al. 2010). İki tabakalı Bernal-stacking örgü yapısına sahip grafen tabakalarının oluşturdugu bant aralığı dik elektrik alan yardımıyla belirli bir oranda kontrol edilebilmektedir. Şekil 8 İki tabakalı grafen tabakasında bant aralığının oluşumunu göstermektedir.



Şekil 8: *IBM tarafından gösterilen Bernal-stacking örgü yapısına sahip iki tabakalı grafen yapısı ve FET transistör geometrisi (Xia et al. 2010).*

1.2.3 Karbon nanotüplerin açılması

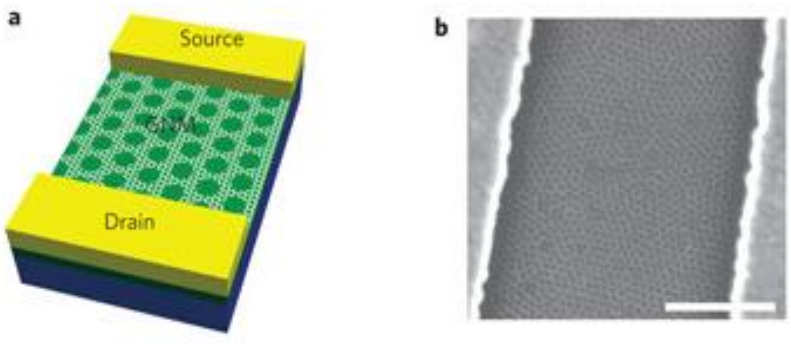
Son zamanlarda geliştirilen çok ilginç bir tekniktir. Bu teknik silindir şeklindeki karbon nanotüplerin kimyasal bir yolla fermuar gibi açılması mantığına dayanır (Kosynkin et al. 2009). Şekil 9 bu tekniği özetlemektedir. Bir kimyasal yardımıyla nanotüp üzerinde bir kusur oluşturulur. Bu kusur yüksek sıcaklıkta örgü boyunca ilerler ve tüpün tamamen açılmasını sağlar. Bu teknik kapsamında karbon nanotüplerin kullanılması zorunlu olduğu için uygulama alanı sınırlıdır.



Şekil 9: *Karbon nanotüplerin fermuar gibi açılması sonucu grafen nanoşerit üretilmesi.*

1.2.4 Grafen nanokafes

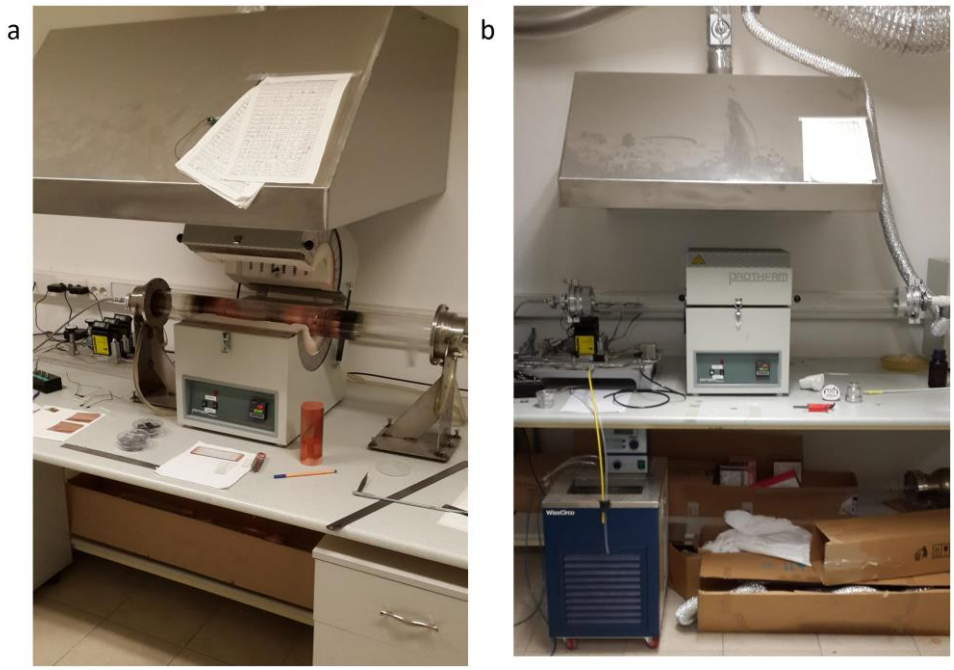
Grafen nanokafes yapıları grafen üzerinde bant aralığının açılması için kullanılmış başka bir yapıdır. Bu yapı grafen üzerinde 40 nm periyodunda ve 10 nm aralıklı periyodik delikler açarak bant aralığının oluşmasını sağlamaktadır (Bai et al. 2010). Burada bant aralığının oluşması grafen üzerinde giden elektronların belirli açılarda haraket etmesi ve saçılımları sonucu bir bant aralığı oluşturması prensibine dayanmaktadır. Şekil 10 grafen nanokafes kullanılarak üretilmiş bir transistörün şematik gösterimini vermektedir.



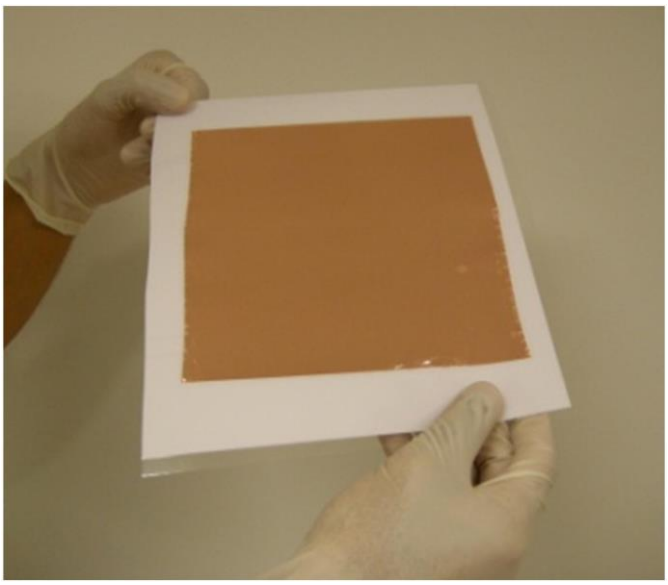
Şekil 10: *Grafen nanokafes kullanılarak üretilmiş alan etkili transistör*

2 Kimyasal buhar biriktirme metodu

Bu iş paketi içerisinde kimyasal buhar biriktirme metodu ile bakır alttaş üzerinde grafen sentezlenmesi üzerinde çalışmalar yapıldı. Proje kapsamında daha önceden kurduğumuz 2 adet CVD sistemini 8 cm çapında bir kuvars reaktör ile değiştirdik. Birinci CVD sistemi tek tabakalı grafen sentezlenmesi için kullanılmaktadır. İkinci CVD sistemi çok tabakalı grafen sentezlemek için kullanılmaktadır. Şekil 11 kurulan CVD sistemlerini göstermektedir. Bu sistemlerde karbon kaynağı olarak metan gazı kullanılmaktadır. Metan gazı 1000 derecede bakır alttaş üzerine gönderildiğinde, metal yüzeyde grafenin büyümesi sağlanmaktadır. Karbonun bakır içerisinde çözünürlüğü çok az olduğu için grafen büyüdükten sonra reaksiyon kendiliğinden durmaktadır. Çok tabakalı grafen sentezlenmesi için nikel alttaş kullanılmaktadır. Bakırın tersine karbonun nikelde çözünürlüğü çok yüksektir. Nikel üzerinde büyüme nikel soğurken olmakatdır. Yüksek sıcaklıkta nikel içerisinde çözünen karbon alttaş soğurken hızlı bir şekilde yüzeyde birikmekte ve çok tabakalı grafenin büyümesini sağlamaktadır. Bu teknikte tabaka sayısını kontrol etmek çok zordur. Reaksiyon kendiliğinden durmadığı için nikel içerisinde çözünmüş karbon oranını kontrol ederek tabaka sayısı belirlenebilir.

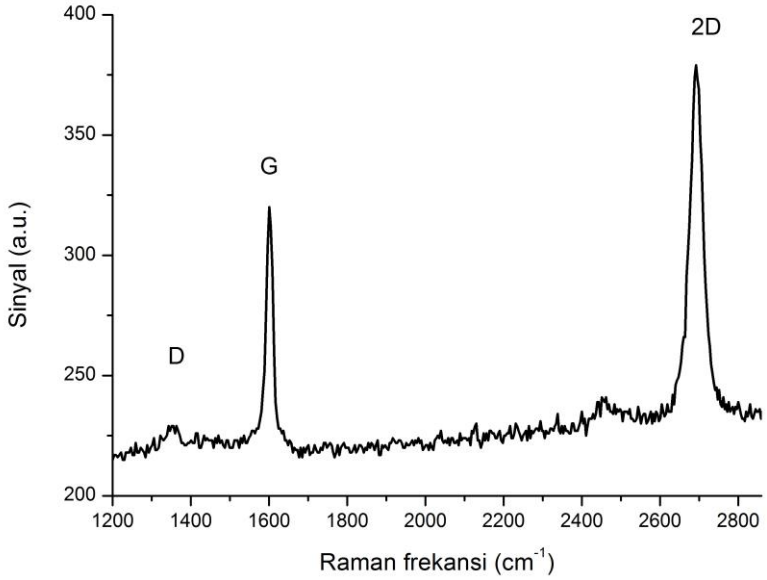


Şekil 11: *Bilkent Universitesi ileri araştırma laboratuvarında kurduğumuz CVD sistemleri. Birinci sistemi bakır üzerinde ve vakumda tek tabaka grafen sentezlemek için kullanıyoruz. İkinci sistemi atmosferik basınçta nikel üzerinde çoklu grafen tabakalarının büyütülmesinde kullanıyoruz.*



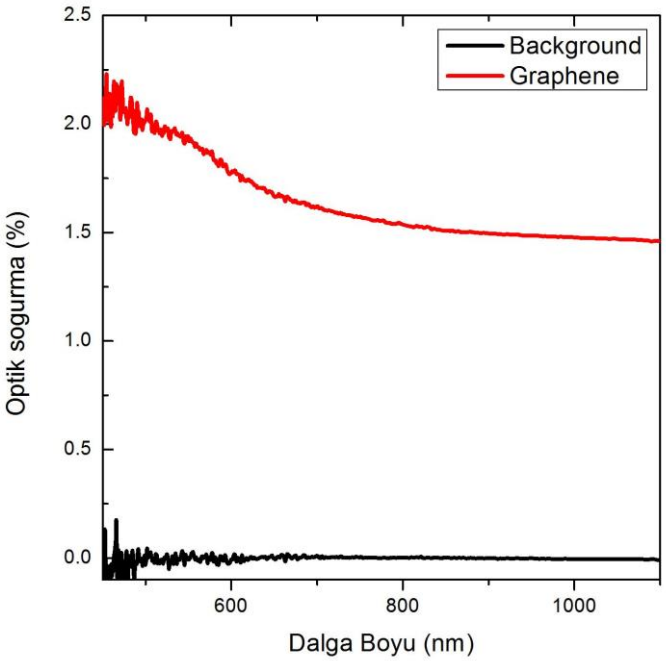
***Şekil 12**: Kurduğumuz CVD sistemi ile bakır alttaş üzerinde büyüttüğümüz 20cm x 20cm boyutlarında grafen örneği. Bu projede küçük örnekler üzerinde çalışılmıştır.*

Projenin ilk 6 ayında yapılan çalışmalarda geniş alan (20cmx20cm) grafen sentezini optimize ettik, Şekil 12. CVD sistemi ile bakır üzerinde sentezlediğimiz grafen örneklerinin fotoğrafını göstermektedir. Büyütülen grafenler tüm bakır yüzeyini kaplamakta ve tek tabakalıdır. Tek tabakalı olduğunu yaptığımız Raman ölçümlerinden anlıyoruz. Şekil 13 büyütülen grafenlerden alınmış bir Raman sektrumunu göstermektedir. Raman spektrumunda 3 adet Raman aktif fonon modu bulunmaktadır. 1350 cm^{-1} frekansındaki D-bandı grafen üzerindeki kusurlardan dolayı oluşan bir sinyaldir. D-bandının şiddetinin düşük olması büyütülen örneğin kusur oranının az oldğunu göstermektedir. 1600 cm^{-1} frekansındaki sinyal grafenin optik fononlarını göstermektedir. 2700 cm^{-1} frekansındaki 2D-bandı ise D-bandının ikinci harmoniğini göstermektedir. Grafen üzerinde kusur olmasa bile D-bandının ikinci harmoniği yüksek sinyal vermektedir. 2D-bandının genişliği ve şiddetinin G-bandından fazla olması büyütülen grafenlerin tek tabakalı olduğunu desteklemektedir.



***Şekil 13**: Büyütülen grafen örneğinden elde edilmiş Raman spektrumu.*

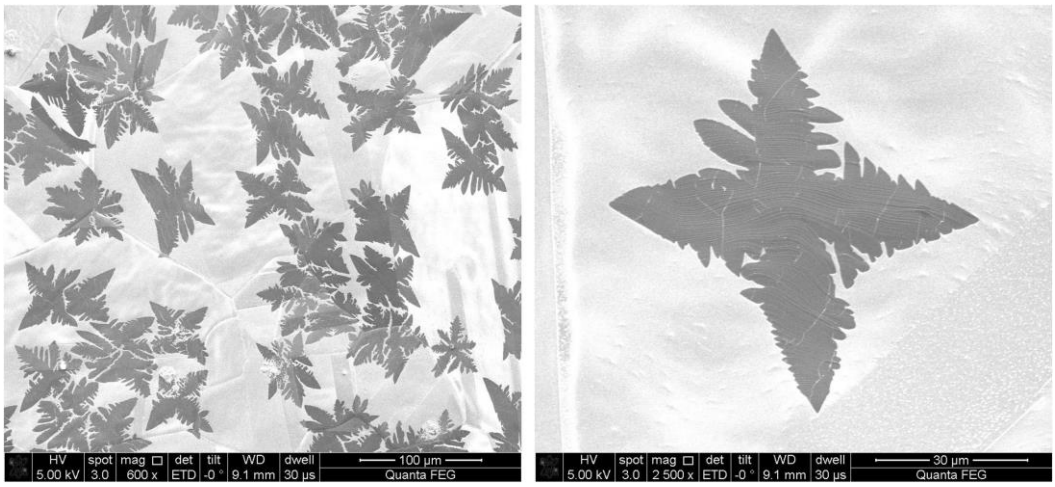
Grafen tabakalarının tek tabakalı olduğunu doğrulamak için optik olçümler yaptık. Şekil 14 grafinin optik soğurma spektrumunu göstermektedir. Geniş bir alan üzerinden alınan optik soğurma grafenin geniş bir spektrumda 1.5-2 % oranında bir soğurma göstermektedir. Bu da bize grafen örneklerinin tek tabakalı olduğunu doğrulamaktadır.



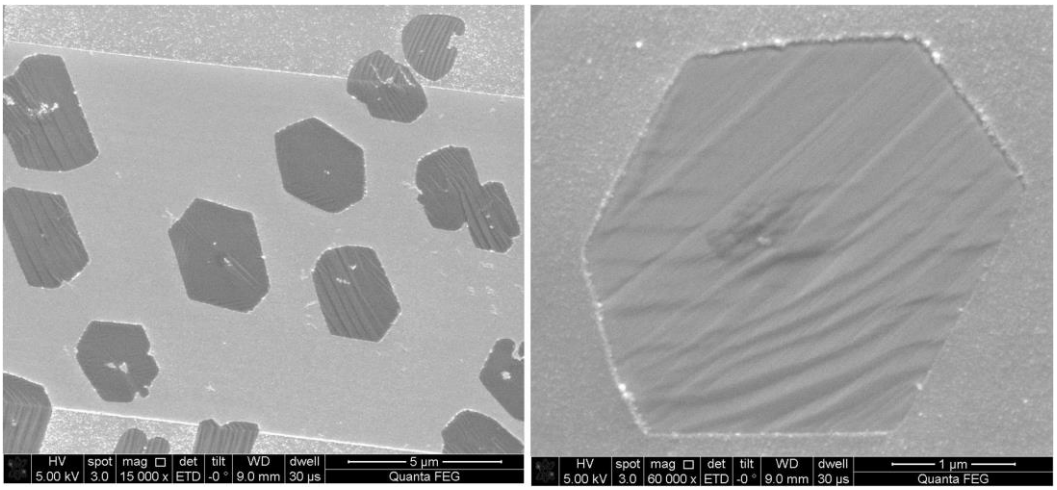
***Şekil 14:** Sentezlenen grafen tabakasının optik soğurma spektrumu.*

2.1 Grafen adacıkların sentezlenmesi

Projenin ikinci iş-paketinde grafen adacıkların sentezlenmesi üzerinde çalışmalar yaptık. Grafen sentezinde kullanılan basınç, sıcaklık ve metan oranı gibi parametreleri değiştirerek farklı koşullarda kısa büyütme sürelerinde (10 saniye) adacıklar sentezledik. Şekil15 büyütülen grafen adacıklarının SEM resimlerini göstermektedir. Bakır üzerinde kar tanesi şeklinde büyüyen grafen adacıkları büyütme parametrelerine göre şekilleri değişiklik göstermektedir. Adacıkların büyüme hızı kullanılan metan gazının hidrojen gazına oranı ile kontrol edilmektedir. 3.5 Torr hidrojen ve 1.5 Torr metan kısmi basınçlarında büyüme çok hızlı olmaktadır. Şekil 15 elde edilen kar tanesi şeklinde grafen adacıklarını göstermektedir. Daha sonra metan oranını 10 kat azaltarak grafen sentezledik. Şekil 16 düşük metan oranındaki büyütülen altıgen şeklindeki grafen adacıkları göstermektedir.



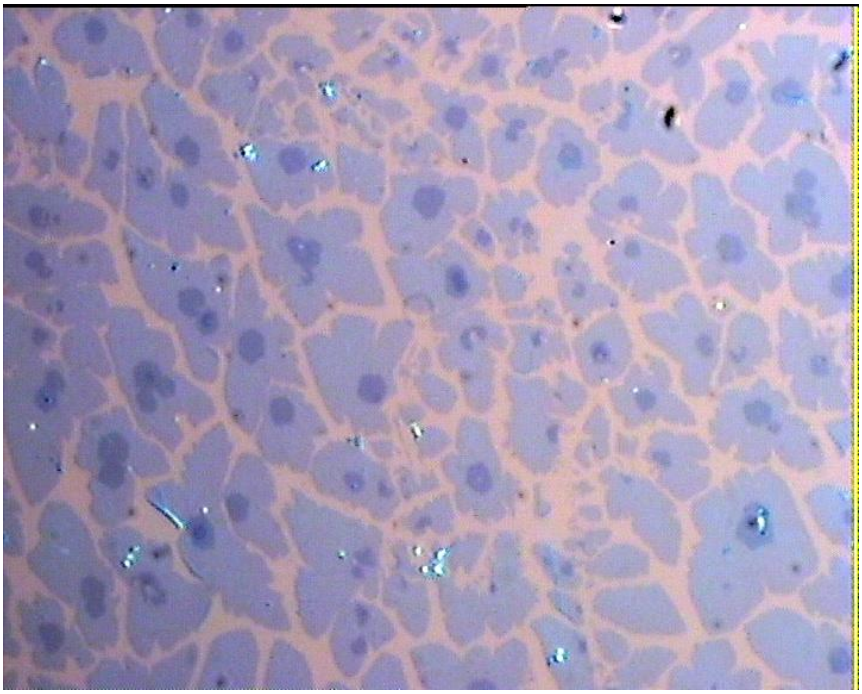
Şekil 15*: Yüksek metan oranlarında kar tanesi şeklinde büyüyen grafen adacıklar. Büyüme hızı yüksek oldugu için adacıkların boyutları 100 um'ye kadar ulaşmaktadır.*



***Şekil 16**: Düşük metan oranlarında büyütülen altıgen seklindeki grafen adacıklar. Düşük metan oranı büyüme hızını düşürdüğü için adacıkların boyutları bir kaç um civarındadır.*

2.2 Transfer baskı tekniğinin geliştirilmesi

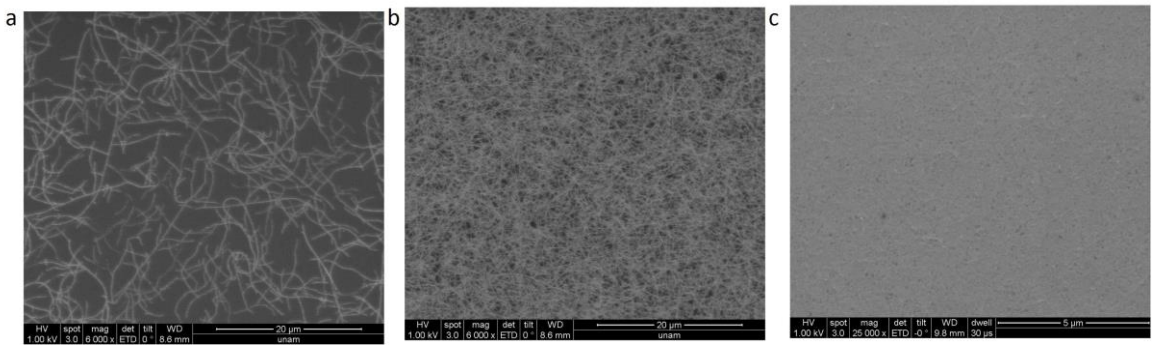
Bu iş paketinde bakır üzerinde büyütülen grafenlerin başka yüzeylere aktarılma işlemleri üzerinde çalıştık. Bunun için iki farklı yöntem geliştirdik. Birinci yöntem grafen üzerine kalın bir polimer kaplayarak bakır aşındırıldı. Grafen bakır üzerinde sentezlendiktan sonra üzerine kalın photoresist tabakası kaplanarak 8 saat 70 derecede kuruması için bekledik. Photoresist kuruduktan sonra alttaş olan bakırı nitrik asit içerisinde aşındırdık. Bakır eridikten sonra grafen tabakası photoresist üzerinde yapışık olarak kalıyor. Photoresisti bir cımbız yardımıyla alıp aktarma işlemini yapmak istediğimiz yuzeye yerleştiriyoruz ve 120 derecede ısıttıktan sonra photoresisti aseton içerisinde çözerek eritiyoruz. Photoresit eridikten sonra grafeni istediğimiz bir yüzeye aktarmış oluyoruz. Bu teknik 1 cm boyutlarındaki örnekler için çok güzel çalışmaktadır. Şekil 17 sentezlediğimiz grafen adacıkların SiO_2 yüzeyine aktarıldıktan sonraki optik mikroskop fotografını göstermektedir. Grafen adacıkların ortalama boyutları 10 um ve adacıklar arasındaki boşluk bir kaç mikron mertebesindedir. Bu örnekler projede önerilen melez yapıların temelini oluşturmakatdır. Bir sonraki dönemde karbon nanotüp ağları ile grafen adacıkları entegre edilerek melez transistörler ürettik.



***Şekil 17**: Grafen adacıkların $Si0_2$ yüzeyine aktarıldıktan sonraki fotografı. Grafen adacıkların ortasında ikinci tabaka grafenin büyüdüğü görülmektedir. Burada grafen adacıkların boyutları 10 um ve aralarındaki boşluklar bir-iki um civarındadır.*

2.3 Karbon nanotüp ağlarının sentezlenmesi

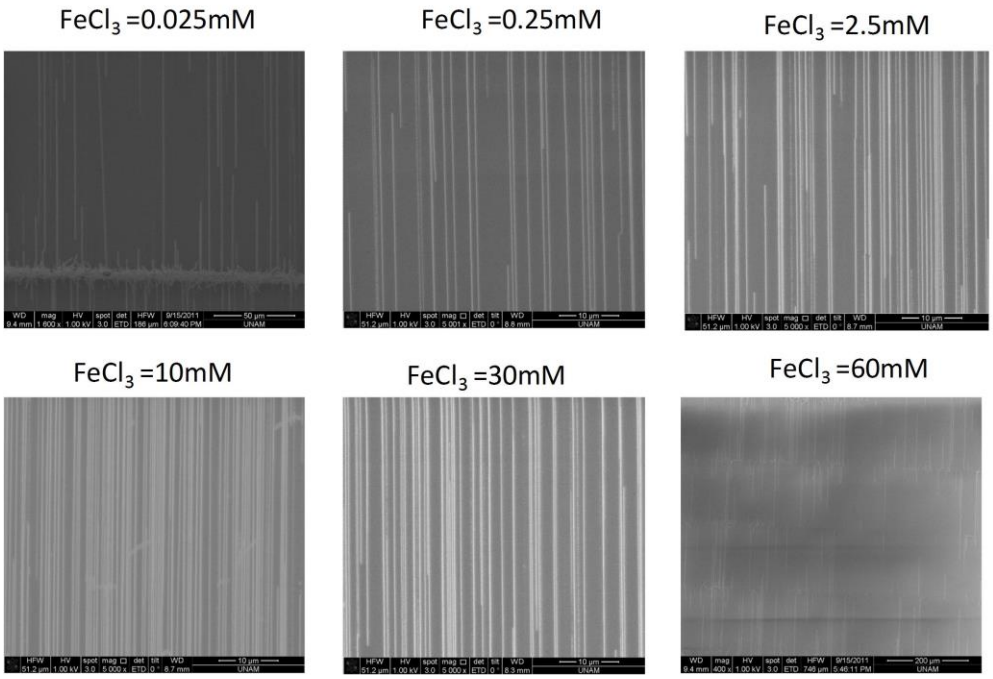
Bu iş paketinde dağınık nanotüp ağlarının büyütülmesi ve büyütme koşullarının optimize edilmesi üzerine çalışmalar yaptık. Şekil 18 kimyasal buhar biriktirme metodu ile sentezlenmiş karbon nanotüp ağlarının SEM resimlerini göstermektedir. Bu teknikte, SiO_2 yüzeyine demir nanoparçacıklar yerleştirdikten sonra metan, hidrojen ve argon gazlarıyla büyütülme yapıldı. Demir nanoparçacıklar, photoresit içerisine $FeClO_3$ katılarak sentezlendi. Fotoresit yüksek sıcaklıkta yakıldıktan sonra yüzeyde FeO nanoparçacıkların oluşması sağlandı. FeO nanparçacıklar hidrojen ortamında indirgendikten sonra katalizör olarak kullanıldı. Nanotüplerin yoğunluğu büyüme süresi ve $FeClO_3$ yoğunluğu ile kontrol edildi.



***Şekil 18**: Kimyasal buhar biriktirme metodu ile sentezlenmiş farklı yoğunluktaki karbon nanotüp ağlarını göstermektedir. Kullanılan katalizör nanoparçacıkların yoğunluğunu kontrol ederek nanotüp ağlarının yoğunluğu ayarlanmaktadır.*

2.4 Karbon nanotüp dizilerinin sentezlenmesi

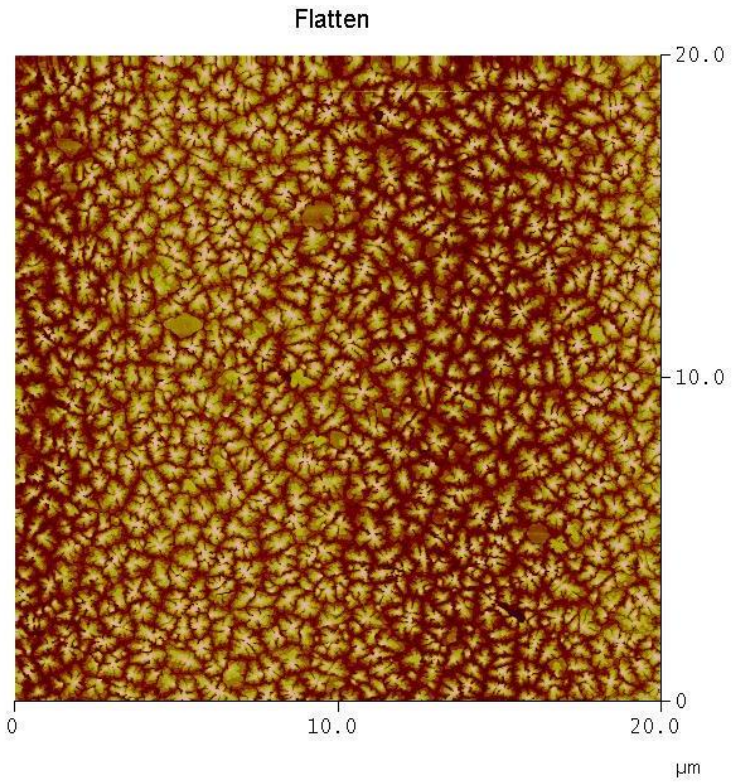
Proje kapsamında sentezlenen üçüncü nanomalzeme düzenli karbon nanotüp dizileridir. Bu diziler tek kristal kuvars üzerinde demir nanoparçacıklar kullanılarak büyütüldü. Düzenli olmalarının sebebi tek kristal kuvars alttaş kullanılmasıdır. Bu alttaş yönelimsel kuvvetler sayesinde karbon nanotüplerin belirli bir kristal yönünde büyümesine olanak sağlamaktadır. Farklı yoğunluktaki $FeCl_3$ katkılı fotoresistler yardımıyla, dizilerdeki nanotüp yoğunluğunu kontrol edebiliyoruz. Şekil 19 elde ettiğimiz karbon nanotüp dizilerinin SEM gösüntülerini göstermektedir.



***Şekil 19**: Düzenli karbon nanotüplerin SEM görüntüleri. Tek kristal kuvars üzerinde Farklı $FeCl_3$ katkılı fotoresist yardımıyla büyütülen düzenli karbon nanotüp dizileri.*

2.5 Organik yarı iletkenlerin sentezlenmesi

Bu iş paketinde organik yarı iletken sentezlenmesi ve bu organik iletkenlerin grafen ile entegre edilmesini hedefleyen çalışmalar yürütük. Bu konuda uzun bir süre çalıştık fakat çok başarılı olmadık. İlk olarak ODTÜ kimya bölümünden M. Fatih Danışman'ın pentacene büyütme sistemini kullandık. Fakat büyütülen örneklerin hiçbiri istenilen elektriksel özellikleri sağlamadı. Bu konuda Koreli ekipten yadım istedik. Şekil 20 de Kore ekibinin büyüttüğü pentacene adacıkların atomik kuvvet mikroskobu ile alınmış fotoğrafını göstermektedir. Pentacene örneklerinde başarısız olduktan sonra farklı malzemeler aradık. Grafen den sonra son günlerde çok çalışılan 3-atom kalınlığındaki MoS_2 (Kang et al. 2015) filmler üzerinde araştırmalar yaptık.

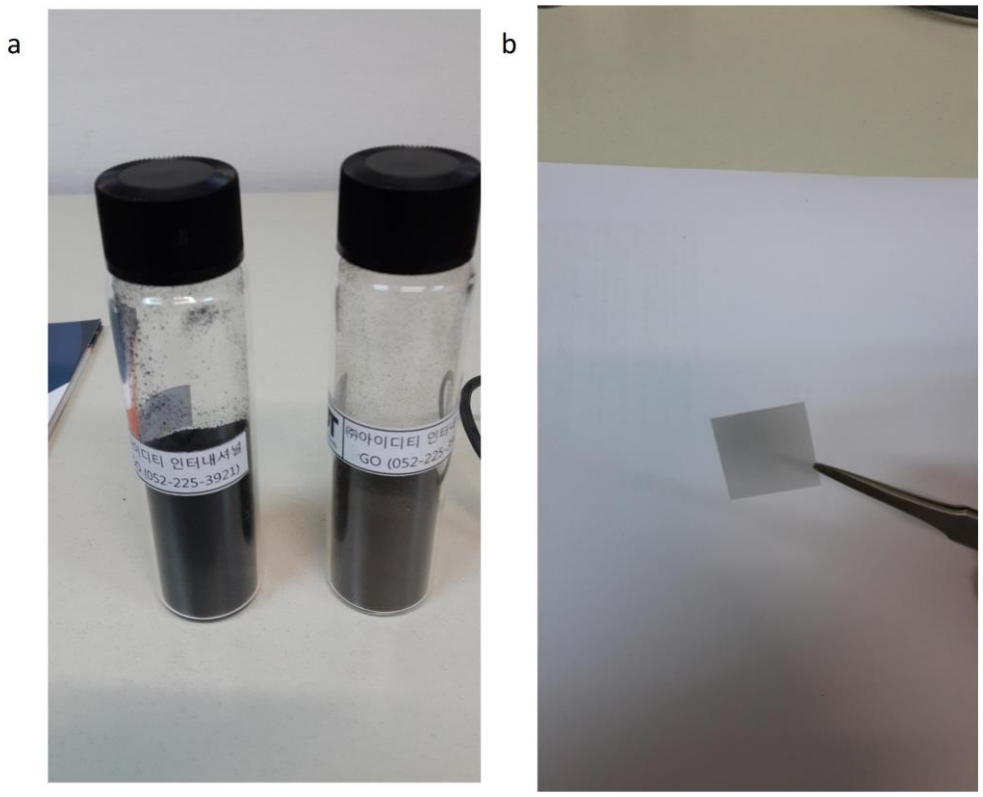


Şekil 20: *SiO_2 üzerine kaplanmış organik yarıieletken pentacene. Pentacene Kore ekibi tarafından buharlaştırma metodu ile Si/SiO_2 alttaş üzerine 1-5 nm kalınlığında bir film olarak kaplandı. Bu örnekleri kullanarak ürettiğimiz transistörlerde elektrik alan etkisi gözlemleyemedik. Bunun sebebi bu malzemenin havada çok kararlı olmamasından kaynaklanmaktadır. Örneklerin Kore'den Türkiye'ye gelmesi sırasında özellikle su buharı ve oksijenden dolayı elektronik yapıları bozulmaktadır.*

2.5.1 Kore ekibinin projedeki katkıları

Kore ekibinin projedeki rolü, kimyasal yöntemler ile grafen ve grafen oksit örneklerinin sentezlenmesi ve bu örneklerden aygıt üretilmesidir. Bu konuda çalışmalarımız devam ediyor. Ağustos 2014 ayında Koreye gerçekleştirdiğimiz ziyaretten sonra indirgenmiş grafen

oksit ve grafen örnekleri üretildi ve bize göderildi. Şekil 21 kimyasal yollar ile üretilmiş indirgenmiş-grafen oksit ve grafen oksit örneklerini göstermektedir. Bu örnekleri kullanarak elde edilen ince filmler Şekil 21b de gösterilmiştir. Farklı kalınlıklarda ince filmler üretebiliyoruz. Proje kapsamında bu örneklerin kullanıldığı optik modülatörler ürettik.

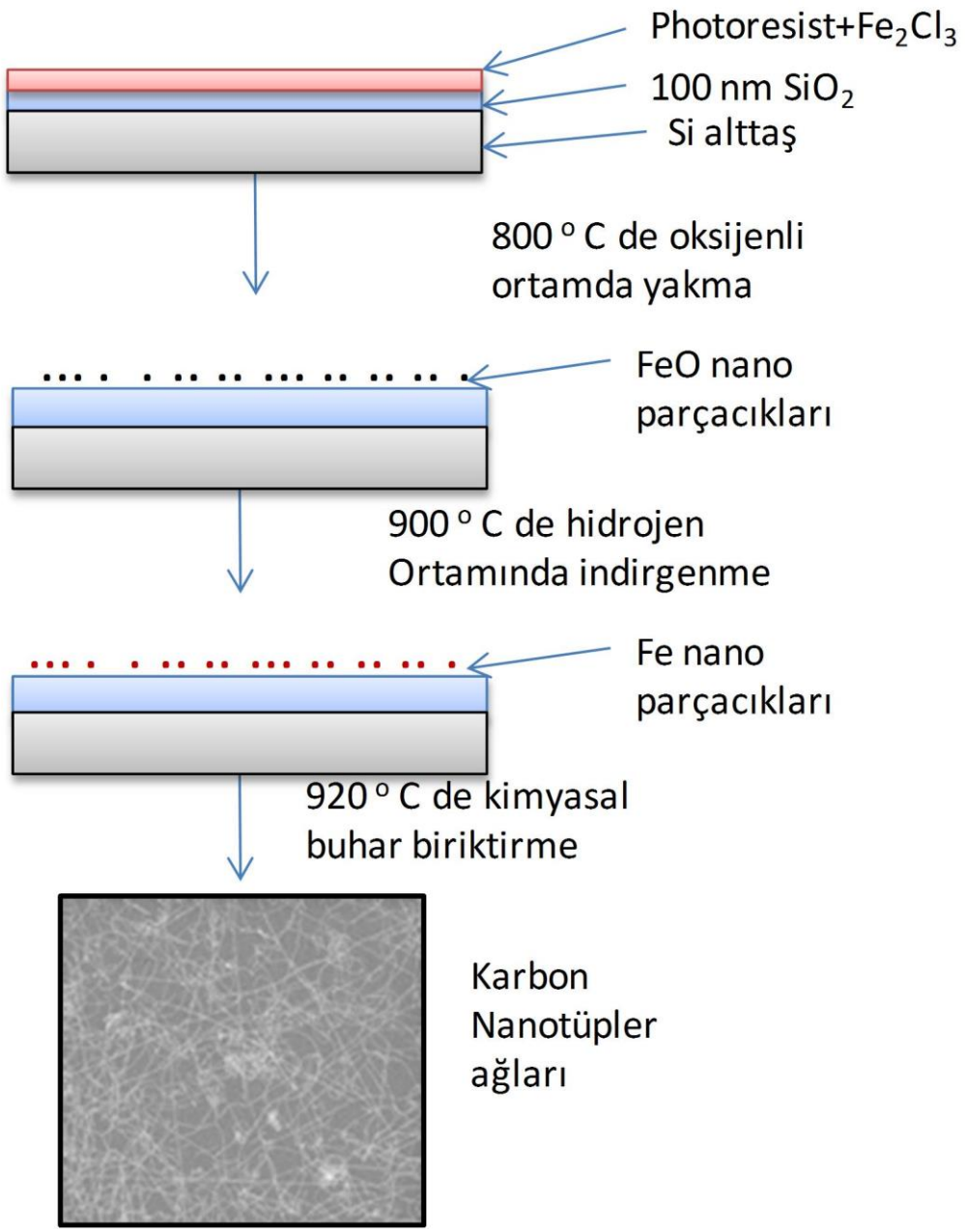


Şekil 21: *(a) Kimyasal yöntemler ile sentezlenen indirgenmiş grafen oksit ve grafen oksit örnekler. (b) İndirgenmiş grafen oksitin kuvars alttaş üzerine kaplanmasıyla elde edilmiş ince film.*

2.6 Karbon nanotüp ağları ile grafen adacıkların entegre edildiği melez yarı iletken filmler

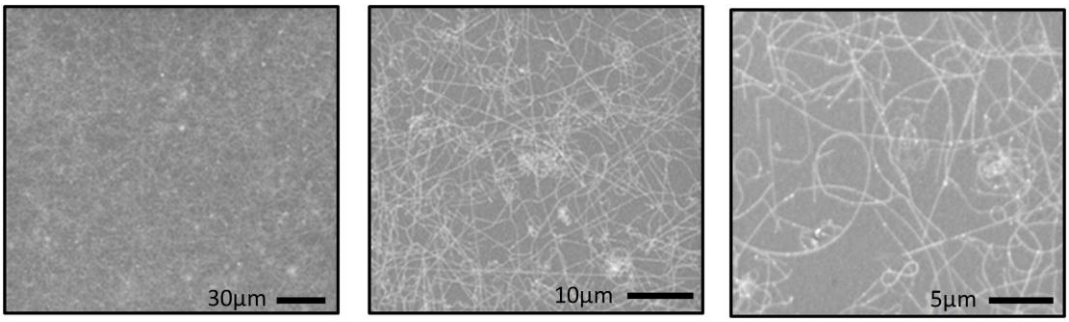
Bu iş paketinde karbon nanotüp ağları ile grafen adacıklar farklı kimyasal buhar biriktirme metodları ile sentezlendikten sonra aynı alttaş üzerine entegre edilmiştir. Birinci basamakta karbon nanotüp ağları kimyasal biriktirme metodu ile sentezlendi. Şekil 22 bu işlem sırasında izlenen basamakları özetlemektedir. Fotoresist içerisine katkılanmış Fe_2Cl_3, alttaş üzerine kaplandıktan sonra 800 derecede yakıldı. Bu ısıl işlemden sonra FeO nanoparçacıkları alttaş üzerinde oluşmasını sağlamaktadır. Yakma işleminden sonra yüksek sıcaklıkta hidrojen ortamında bekletilen örneklerde karbon nanotüplerin büyümesi için gerekli Fe nanoparçacıkların oluşması sağlanmıştır. Fe nanoparçacıklar oluştuktan sonra reaktöre

ethanol buharı ve hidrojen gönderilerek nanotüpler sentezlendi. Karbon nanotüplerin yoğunluğu kullanılan Fe_2Cl_3 ile ayarlandı.



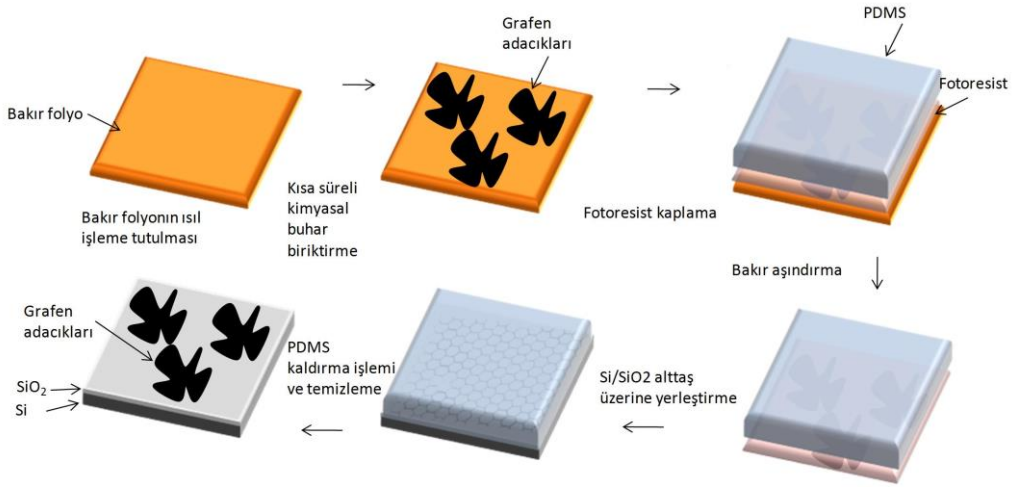
Şekil 22: *Karbon nanotüp ağlarının sentezlenmesi için izlenen basamaklar.*

Şekil 23 Si/SiO_2 alttaş üzerinde sentezlediğimiz karbon nanotüplerin elektron mikroskobu ile elde edilmiş resimlerini göstermektedir. Çok yoğun karbon nanotüp filmler metallik özellik gösterdiği için özellikle düşük yoğunlukta nanotüp ağları ürettik. Sızma sınırından biraz fazla yoğunlukta örnekler yarı iletken özellik göstermektedir.



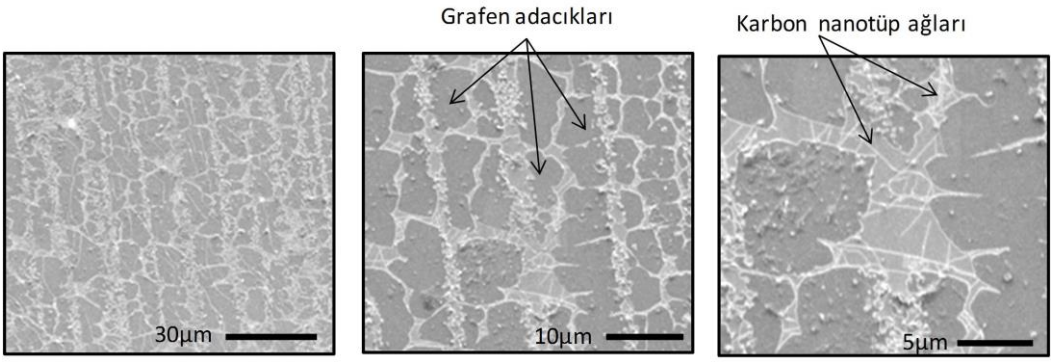
Şekil 23: *Karbon nanotüp ağlarının elektrom mikroskop görüntüleri. Bu görüntüler 1 kV hızlandırma voltajı ile alındığı için karbon nanotüpler alttaşa göre daha parlak görünmektedir.*

Grafen adacıklarını (flakes) benzer şekilde bakır alttaş üzerinde kimyasal buhar biriktirme metodu ile sentezledik. Birbirinden ayrı adacıkların oluşması için metan gazının oranını azalttık ve büyüme süresini bir dakika ile sınırlandırdık. Şekil 24 grafen adcıklarının bakır alttaştan alınıp karbon nanotüp ağlarının üzerine aktarılma işlemlerini özetlemektedir. Üzerinde grafen sentezlenmiş bakır folyo fotoresist ile kaplandıktan sonra, üzerine bir PDMS parçası yerleştirdik. Bakır folyo Fe_2Cl_3 içerisinde aşındırıldıktan sonra PDMS yardımıyla ince fotoresist tabakası grafenler ile birlikte alınıp Si/SiO_2 üzerine yerleştirildi. Bir ısıl işlemden sonra PDMS kaldırılarak fotoresist temizlendi.



Şekil 24: *Bakır folyo alttaş üzerinde sentezlenen grafen adacıklarının $Si/Si0_2$ alttaş üzerine aktarılması.*

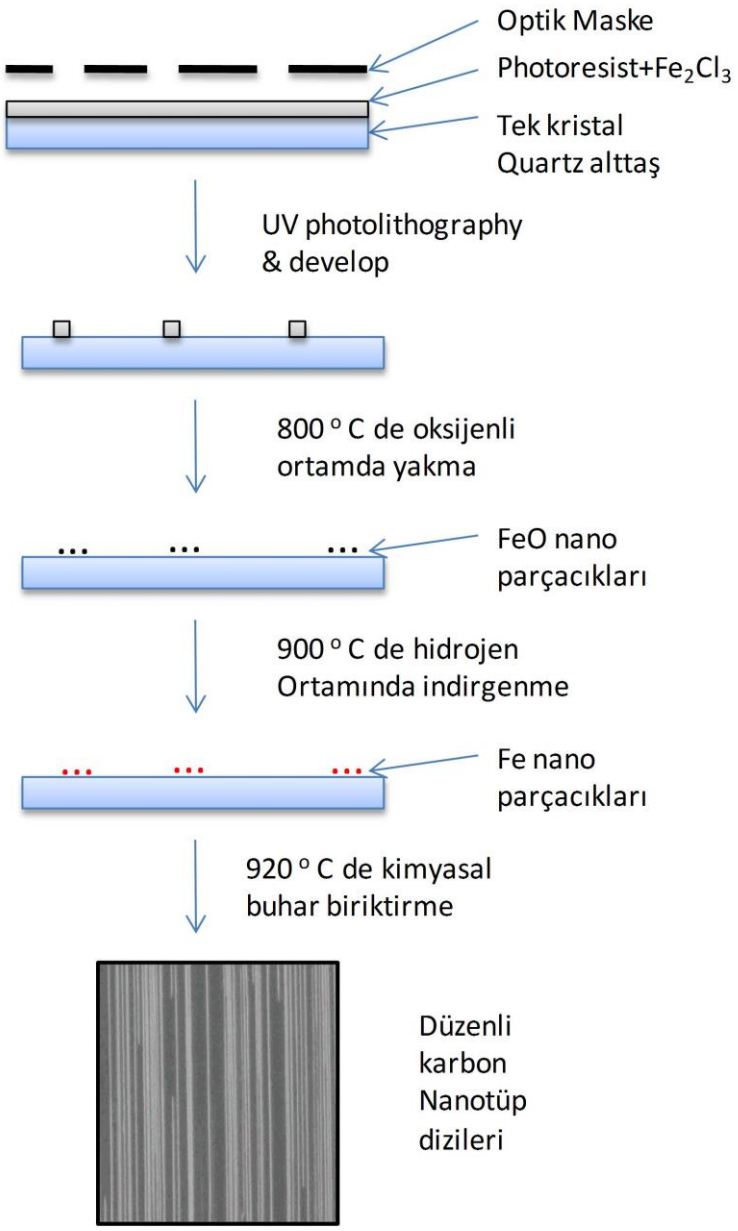
Şekil 25 karbon nanotüp ağları ile grafen adacıkların entegre edilerek elde edilmiş melez ince filmleri göstermektedir. Bu ince filmler, ortalama boyutu 5-8 μm olan grafen adacıklarının karbon nanotüp ağlarıyla birbirine bağlanmasıyla oluşmuş melez yapılardır. Grafen adacıkları birbirlerine bağlı olmadığı için, elektriksel olarak iletken bir film oluşturamazlar. Fakat sızma sağlayan karbon nanotüp fimler grafen adacıkları bağlayarak elektriksel iletkenliğin oluşmasını sağlamaktadır.



Şekil 25: *Karbon nanotüp ağlarının üzerine aktarılan grafen adacıklarının SEM görünleri. Grafen adacıkların ortalama boyutları 5-8 μm civarındadır ve bir birinden ayrı adacıklar şeklinde görünmektedir. Altta kalan karbon nanotüp ağları bu adacıkları birbirine elektriksel olarak bağlamaktadır.*

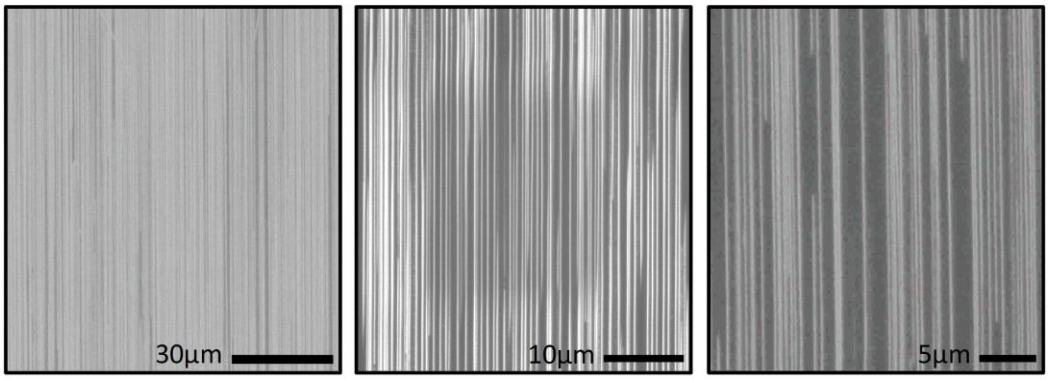
2.7 Karbon nanotüp dizileri ile grafen adacıkların entegre edildiği melez yarı iletken filmler

Projenin bu bölümünde ürettiğimiz ikinci film düzenli karbon nanotüp dizileri ile grafen adacıkların entegre edilmesiyle yeni bir ince film elde edildi. Bu örneklerin hazırlanması için önce düzenli karbon nanotüpler kimyasal buhar biriktirme metodu ile sentezlendi. Şekil 26 sentez sırasında izlenen basamakları özetlemektedir. Nanotüp ağlarından farklı olarak, tek kristal kuvars alttaş kullanıldı ve kullanılan fotoresist litografi ile desenlenerek katalist parçacıkların belirli yerlerde oluşması sağlandı.



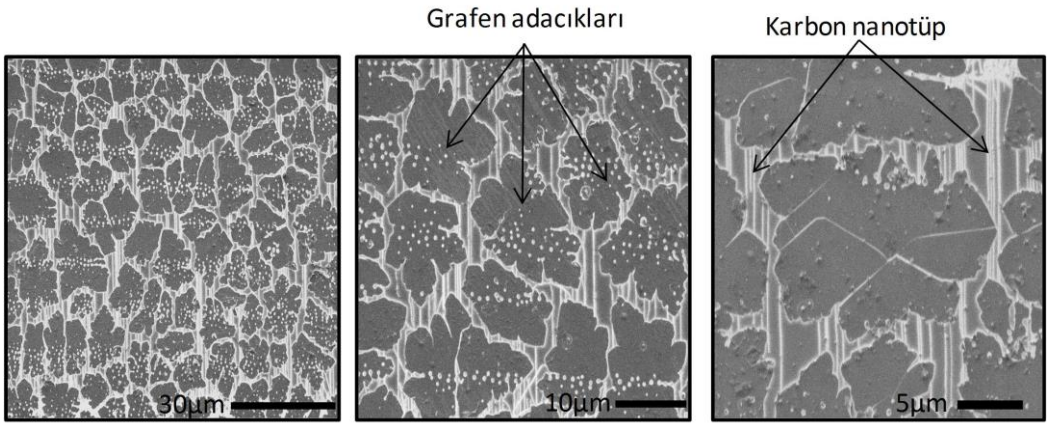
Şekil 26: *Düzenli karbon nanotüp dizilerinin sentezlenmesinde izlenen basamaklar.*

Şekil 27 melez filmlerin sentezlenmesinde kullanılan düzenli nanotüp dizilerini göstermektedir. Tüp yoğunluğu 1 μm de tek tüp olacak şekilde seçilmiştir. Karbon nanotüplerin boyu 100 μm civarındadır.



Şekil 27: *Düzenli karbon nanotüp dizilerinin elektron mikroskop görüntüsü.*

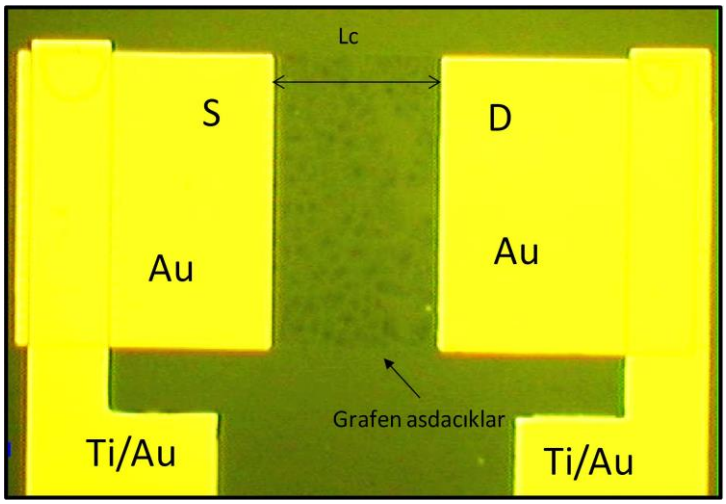
Düzenli nanotüpler sentezlendikten sonra grafen adacıklar nanotüplerin üzerine aktarıldı. Aktarma işleminden sonra oluşan melez yapının SEM görüntüleri Şekil 28'de verilmiştir. Bu melez ince film tek yönde grafen adacıkların birbirine elektriksel olarak bağlanmasını sağlamaktadır.



Şekil 28: *Düzenli nanotüp dizileri ile grafen adacıkların entegre edildiği melez yarıiletken filmin farklı büyütme oranlarında elektron mikroskop görüntüleri. Parlak beyaz çizgiler karbon nanotüpleri, karanlık bölgeler grafen adacıklarının olduğu yerleri göstermektedir.*

2.8 Melez yarıiletken filmlerin kullanıldığı transistörlerin üretilmesi ve karaterize edilmesi

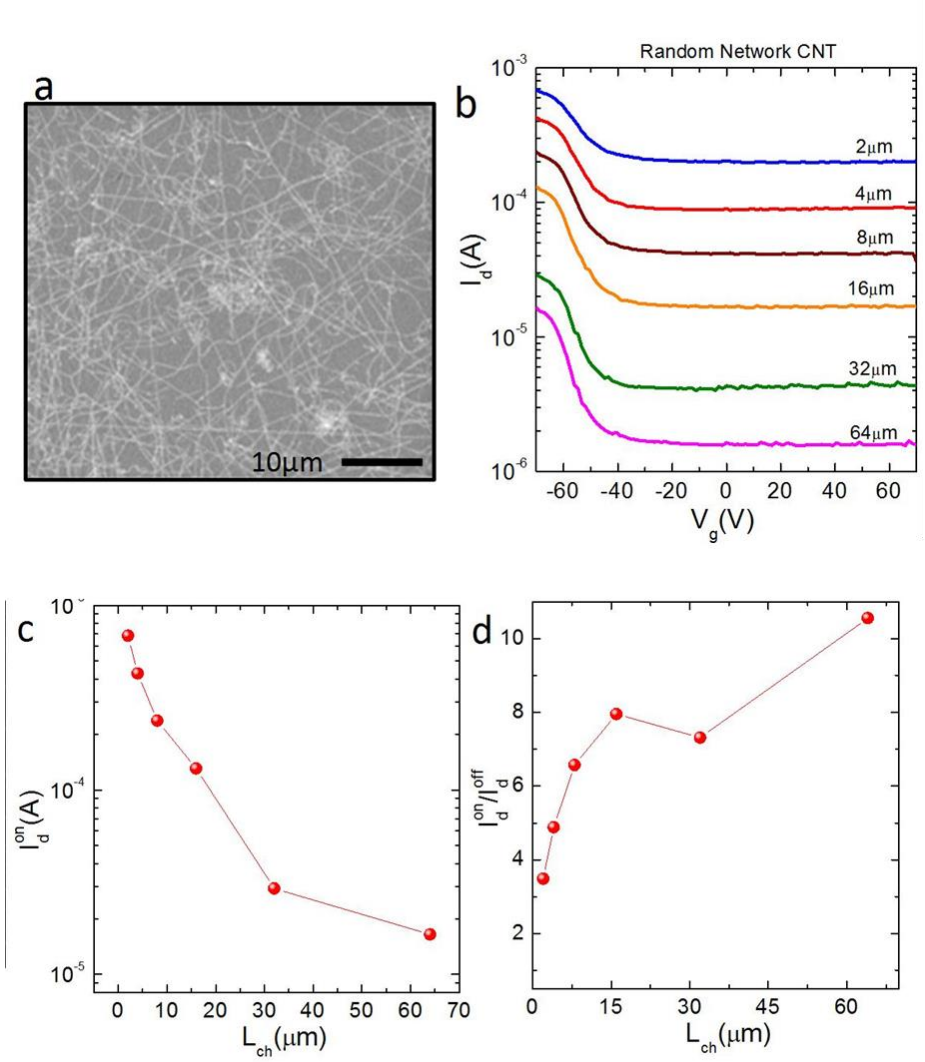
Projenin bu bölümünde içerisinde üretilen melez filmlerin kullanıldığı transistörler ürettik ve bunları elektriksel olarak karaktarize ettik. Elektriksel özelliklerin karşılaştırılması için, grafen adacıklar, karbon nanotüp ve melez film olmak üzere üç farklı örnek kullanarak transistör ürettik. Üretilen transistörler arka-kapılama yapıdadır. Yüksek iletkenliğe sahip Si alttaş kapı elektrodu olarak görev yapmaktadır. Bunun yanında 100 nm kalınlığındaki SiO_2 tabakası kapı dielektrik olarak çalışmaktadır. Şekil 29 üretilen transistörlerin fotoğrafını göstermektedir. Bu transistörlerde iki farklı metal kontak kullanılmıştır. Grafen ve karbon nanotüplere iyi kontak yapmak için sadece altın kullanıldı. Daha sonra elektriksel ölçümler için uçların dokunacağı kontak metalleri için de Ti/Au kullanıldı. İnce filmler, sadece kanal bölgesinde kalacak şekilde oksijen plazma ile desenlenmiştir.



Şekil 29 *Üretilen bir transistörün optik mikroskopta alınmış görüntüsü. Kanal içerisindeki grafen adacıklar görünmektedir.*

Birinci örnekte sadece nanotüp ağlarının kullanıldığı transistörler ürettik. Şekil 30 farklı kanal uzunluklarına sahip transistörlerin performasını özetlemektedir. Şekil 30 a kullanılan nanotüp ağlarının SEM görüntüsünü vermektedir. Transistörlere -1 V drenaj ve -70 -+70 V aralığında kapı voltaj uygulayarak transfer eğrileri elde edildi. Şekil 30 b farklı kanal uzunluklarına sahip (2 ile 64 μm arasında) transistörlerden geçen akımın kapı voltajı ile değişimini göstermektedir. Transistörlerin açık durumda akım değerlerinin kanal uzunluğuna göre değişimi Şekil 30 c de gösterilmiştir. Akım değerleri kanal uzunluğu ile hızlı bir şekilde azalmaktadır. Karbon nanotüp ağları sızma oluşturduğu için 64 μm kanal uzunluğunda dahi 15 μA akım sağlayabilmektedir. Üretilen transistörlerin açık ve kapalı durumda akım

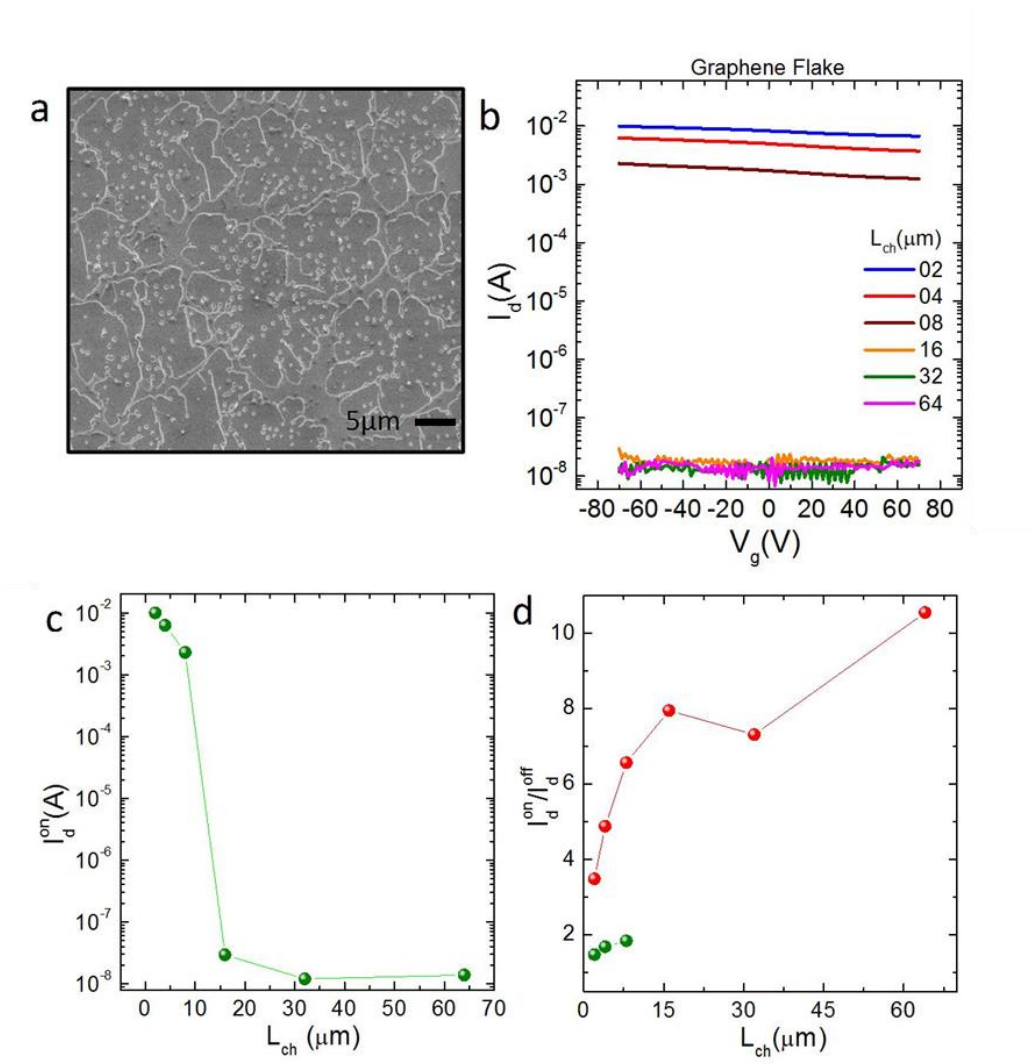
değerlerini belirledikten sonra on/off oranları hesapladık. Şekil 30 d bu değerlerin kanal uzunluğu ile değişimini gösterektedir. Kısa kanal uzunluklarında 3 olan on/off oranı 64 μm kanal uzunluğunda 10'a kadar artmaktadır.



Şekil 30: *Karbon nanotüp ağlarının kullanıldığı transistörlerin elektriksel özellikleri. (a) Ağların SEM görüntüsü, (b) Farklı kanal uzunluğundaki transistörlerin transfer eğrileri, (c) Açık durum akım değerlerinin kanal uzunluğuna göre değişimi, (d) on/off oranının kanal uzunluğuna göre değişimi.*

İkinci örnekte sadece grafen adacıkların kullanıldığı transistörler ürettik. Şekil 31 bu transistörlerin elektriksel karaktarizasyonlarını özetlemektedir. Adacıklar biribirinden ayrı ve ortalama uzunlukları 8-10 um oldukları için sızma oluşmamaktadır. Şekil 31 b transistörden geçen akımın kapı voltajı ile değişimini göstermektedir. Transistörün kanal uzunluğu ortalama adacık uzunluğundan kısa olduğunda, kaynak ve drenaj elektrodunu bağlayan bir grafen adacığı her zaman olmaktadır ve dolayısıyla transistörün akım değerleri 10-20 mA

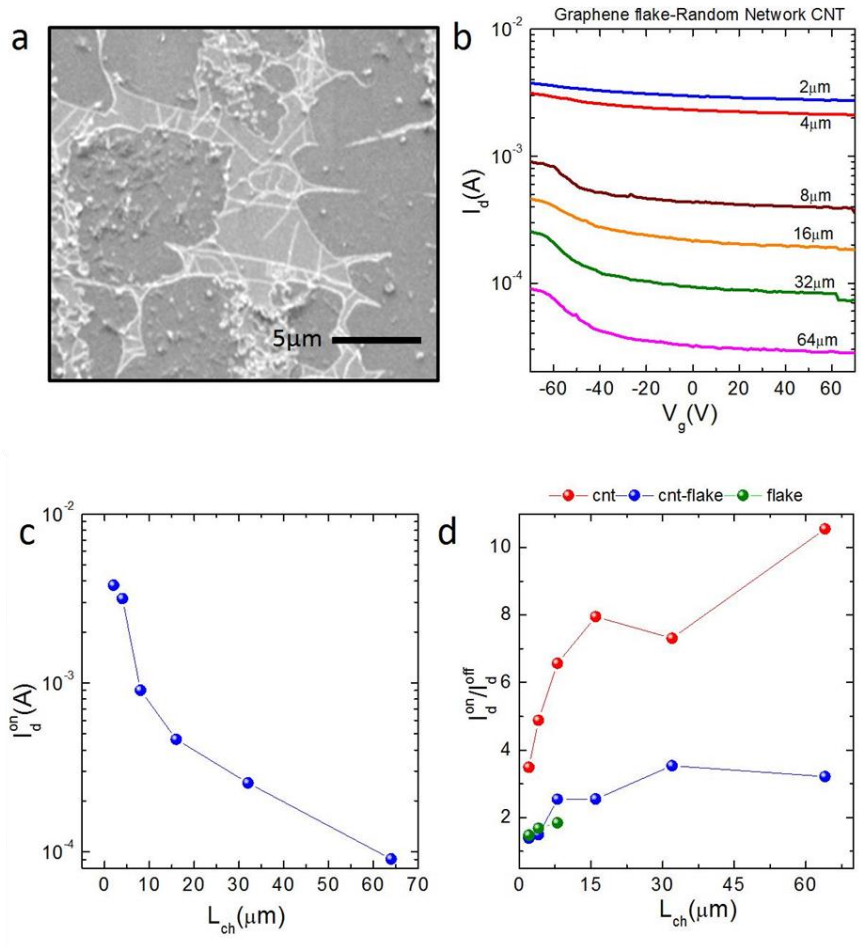
seviyelerine kadar çıkmaktadır. Fakat kanal boyu 10 μm den daha uzun olunca akım birden sıfıra kadar düşmektedir. Şekil 31 c transistörün akımının kanal uzunluğuna göre değişimini göstermektedir. Transistörün on/off oranının kanal uzunluğuna göre değişimi Şekil 31 d'de karbon nanotüp transistörler ile karşılaştırmalı gösterilmektedir.



Şekil 31: *(a) Grafen adacıkların SEM görüntüsü. Adacıkların üzerindeki noktalar transfer işlemi sırasında oluşan fotoresist artıklarından kaynaklanmaktadır. (b) Grafen adacıkların kullanıldığı transistörün transfer eğrileri.*

Üçüncü örnekte melez filmler kullanarak transistör ürettik. Şekil 32 bu transistörlerin elektriksel özelliklerini özetlemektedir. Şekil 32 a'da verilen SEM görüntüsünde grafen adacıklar ve bu adacıkları birbirine bağlayan nanotüpler net bir şekilde görünmektedir. Şekil 32 b'de bu filmin yarıiletken olarak kullanıldığı farklı kanal uzunluklarına sahip transistörlerin akım değerlerinin kapı volatj ile değişimi gösterilmektedir. Grafikten de anlaşıldığı gibi, bu filmler farklı bir davranış göstermektedir. Şekil 32 c transistörlerin açık durumdaki akım değerlerini kanal uzunluğuna göre değişimini göstermektedir. Kısa kanal uzunluklarında

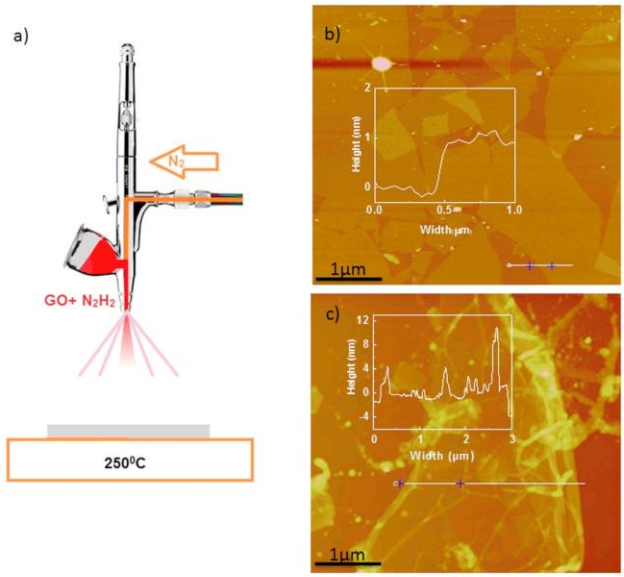
grafen adacıkları gibi davranan melez film, uzun kanallarda grafen ve karbon nanotüp arasında bir akım değeri göstermektedir. Kaynak ve drenaj arasından geçen akım grafen ve karbon nanotüplerden geçerek farklı bir sızma davranışı göstermektedir. Şekil 32 d üç farklı transistörün on/off değerlerini göstermektedir. Beklediğimiz gibi melez transistörün on/off değeleri grafen ve karbon nanotüp arasında bir değer göstermektedir.



Şekil 32: *Karbon nanotüp ağları ile grafen adacıkların entegre edildiği filmerin elektriksel özellikleri.*

2.9 Çözelti tabalı grafen filmlerin hazırlanması ve optik karakterizasyonu

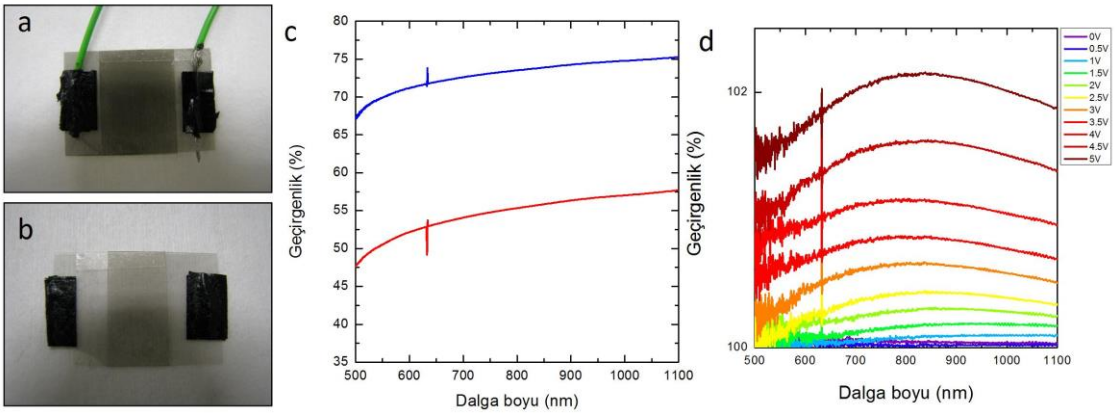
Bu proje kapsamında yaptığımız diğer bir çalışma Kore ekibi tarfından hazırlanan çözelti tabanlı grafen filmlerin hazırlanması ve optik karakterizasyonu konusundadır. Koreli ekip kimyasal yöntemler ile grafitten yüksek kalitede grafen filmler üretmeyi başardı. Şekil 33 çözelti tabalı grafen filmlerin püskürtme metodu ile hazırlanma işlemini özetlemektedir. Grafen oksit çözeltisi içerisine indirgen bir kimyasal olan N2H2 katılarak sıcak kuvars alttaş üzerine püskürtülüyor. Bu işlem sırasında grafen oksit ve indirgen kimysal yardımıyla sıcak alttaş üzerinde grafen film oluşması sağlanıyor.



Şekil 33: *Kimyasal yöntemlerle grafen oksitten grafen filmlerin elde edilmesi. Grafen oksit sıcak alttaş üzerine püskürtülürken, indirgen bir kimyasal yardımıyla grafen filmlerin oluşması sağlanmaktadır. (b,c) Oluşan grafen ince filmlerin atomik kuvvet mikroskobuyla alınmış görüntüleri.*

Kore ekibi tarafından sentezlenen grafen filmleri kullanarak, bir önceki dönemde geliştirdiğimiz optik modülatöre benzer bir aygıt ürettik. Bu aygıt bir süperkapasitör yapısındadır. Şekil 34 a ve b indirgenmiş grafen oksit ile üretilen 2 farklı optik modülatörü göstermektedir. Üretilen grafen filmlerin optik geçirgenlikleri Şekil 34c de gösterilmektedir. Grafen tabaka sayısı arttıkça optik soğurma artmaktadır. Grafen filmlerin arasını iyonik sıvı ile doldurduktan sonra voltaj atında geçirgenlikteki değişimi kaydettik. Şekil 34 d 500 nm ile 1100 nm arasında, aygıtın optik geçirgenliğinin değişimini göstermektedir. Grafen elektrotlara voltaj uygulandığında grafen tabakaları elektrostatik olarak katkılandığı için optik geçirgenlik artmaktadır. Bu değişim temel sebebi Pauli bloklaması prensibidir. Grafenin bantlar arası geçişleri elektron katkılandıkça kapanır ve grafenin optik soğurması azalır. Optik geçirgenlikteki değişim %2 civarında olması bize sadece en üst grafen tabakasının

katkılandığını göstermektedir. Elektrostatik katkılama tüm tabakaların katkılanması için yeterli olmamaktadır.



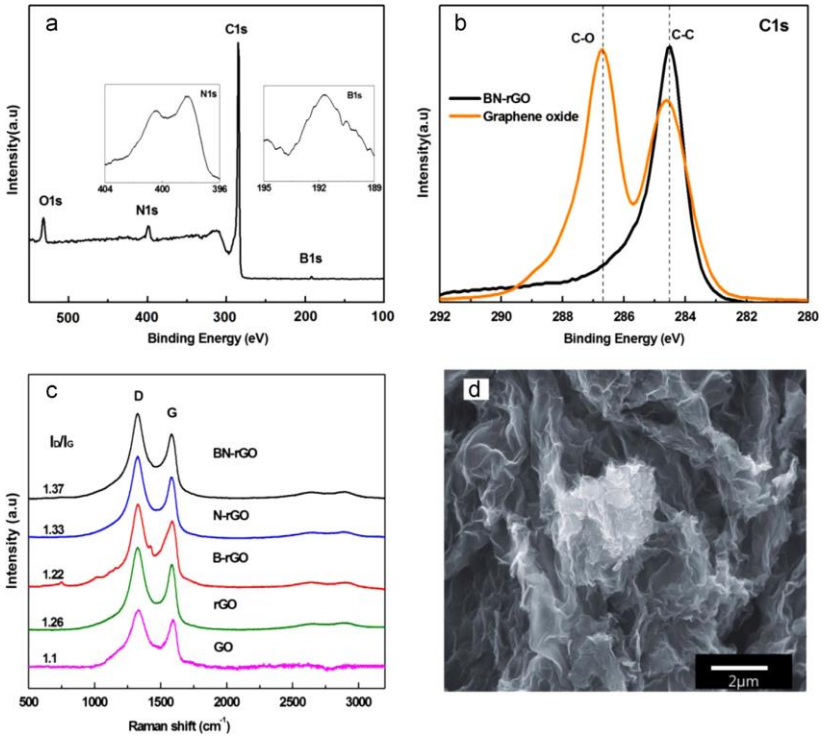
Şekil 34: *Kore ekibi tarafından hazırlanan indirgenmiş grafen filmlerin kullanıldığı optik modülatör. Bir önceki dönemde geliştirdiğimiz süperkapasitör yapısına benzer şekilde iki grafen film arası iyonik sıvı ile doldurularak grafen örneklerin voltaj altında geçirgenliğinin nasıl değiştiğini ölçtük. (d) Voltaj ile grafenin geçirgenliğinin 500 ile 1100 nm arasında değişimini gösteren grafik.*

3 Grafen Oksit nanokompozit malzemenin metalsız katalist olarak kullanılması

Projenin bu basamağında boron ve nitrojen ile katkılandırılan indirgenmiş grafen oksitlerin (BN-rGO) sentezlenmesinden ve yüksek verimli bir metalsız elektrokatalist olarak kullanılmasından bahsedilecektir (Tien et al. 2015). Projenin bu kısmının büyük bir kısmı Kore ekibi tarfından yürütüldü. Bizim grubumuz Kore ekibine CVD ile sentezlenmiş grafen örnekleri sağladı. BN-rGO örnekleri bir basamakta borik ve nitrik asit karışımları kullanılarak üretildi. Bozulmamış rGO ve tek katkılandırılmış rGO örneklerine göre BN-rGO'nun daha yüksek verimlilikte oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR) aktivitesinin olduğu gözlemlendi. Ticari olarak kullanılan Pt/C katalistine göre sentezlenen BN-rGO'lerin çok iyi uzun-dönem dayanıklılığının ve CO toleransının olduğunu gözlemledik.

Son zamanlarda, matalsız katalistler ve değerli olmayan metal katalistler yakıt hücrelerinde kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle katkılandırılmış grafenler bu amaçlara ulaşmak için büyük ilgi çekmektedir (Kong et al. 2014). İndirgenmiş grafen oksitler (rGO) üzerlerinde bulundurdukları farklı fonksiyonel guruplardan dolayı bir çok farklı molekülün yüzeylerine kolayca yapışmasına olanak sağlarlar. Aynı zamanda sp^2 karbon örgüsüne sahip olmalarından dolayı elektriksel iletkenlikleri vardır. Bundan dolayı rGO'ler yakıt hücrelerinde kullanılan metal katalistlere (Pt/C) alternatif olabilmektedirler (Duan et al. 2015). Ancak,

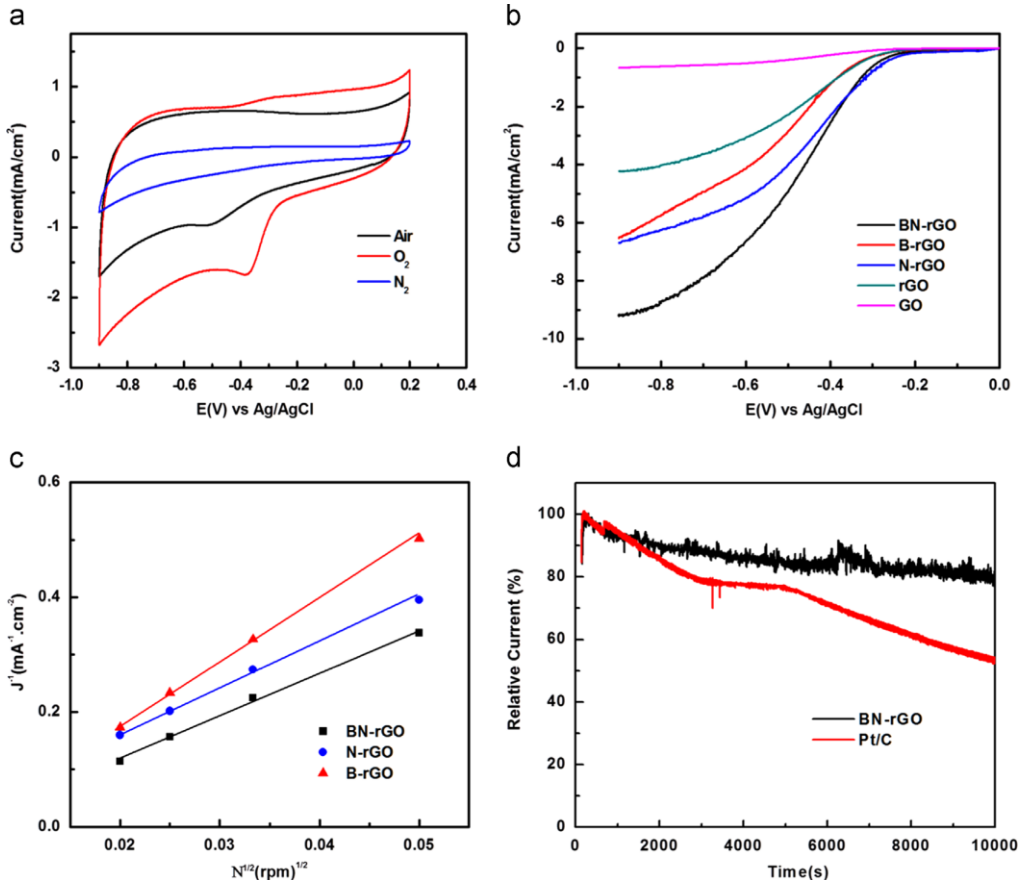
grafenin bantları aralıksız bir yarıiletken olması katalitik uygulamalarını büyük ölçüde sınırlamaktadır. Kimyasal katkılandırma metodu kullanarak grafenin hetero atomlarla katkılandırılması grafenin bu zayıflığını yapılan çalışmalarla azaltmıştır (Duan et al. 2015). Hetero atomlar grafenin elektronik bant yapısını değiştirmektedir ve dolayısı ile katalitik özelliğine doğrudan katkı yapmaktadır. Bu çalışma sırasında boron ve nitrojen atomları aynı anda rGO'lere katkılandırılmıştır. Karbondan düşük elektronegatifliğe sahip boron ve karbondan yüksek eleektronegatifliğe sahip nitrojen atomları ile rGO'lerin aynı anda katkılandırılması rGO'lerin elektronik bant aralığını etkin bir şekilde değiştirmektedir. BN-rGO örnekleri elektrokatalist olarak kullanıldığında çok yüksek oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR) aktivitelerinin olduğu gözlemlendi.



Şekil 35: *BN-rGO'lerin spektroskobik karakterizasyonu. (a) BN-rGO'lerin XPS spektrumu. Solda bulunan panel N1s'in XPS spektrumunu verirken sağda bulunan panel B1s'in spektrumunu göstermektedir. (b) GO ve BN-rGO örneklerinin XPS spektrumları. (c) GO, rGO, B-rGO, N-rGO ve BN-rGO örneklerinin Raman spektrumları. (d) BN-rGO örneklerinin taramalı elektrom mikroskop (SEM) resimleri.*

GO Hummers metodu kullanarak grafitten sentezlendi (Hummers and Offeman 1958). B-rGO, N-rGO, ve BN-rGO'leri hazırlamak için üretilen GO'lar N-Methyl-2-pyrrolidone içersinde 0.1 M borik asit, nitrik asit, borik ve nitrik asit karışımlarına 180 ^{0}C'de 1 saat maruz bırakıldı. Daha sonra örnekler 800 ^{0}C'de argon gazı altında 1 saat bekletildi. rGO'ler aynı koşullarda ısısal indirgenme ile GO'lardan elde edildi. Şekil 35 hazırlanan örneklerin XPS (X-ray photoelectron Spectroscopy), Raman, ve SEM (Scanning eleckton Microscopy) karakterizasyonunu göstermektedir. C1s'in pozisyonu katkılandırılmadan sonra GO'da

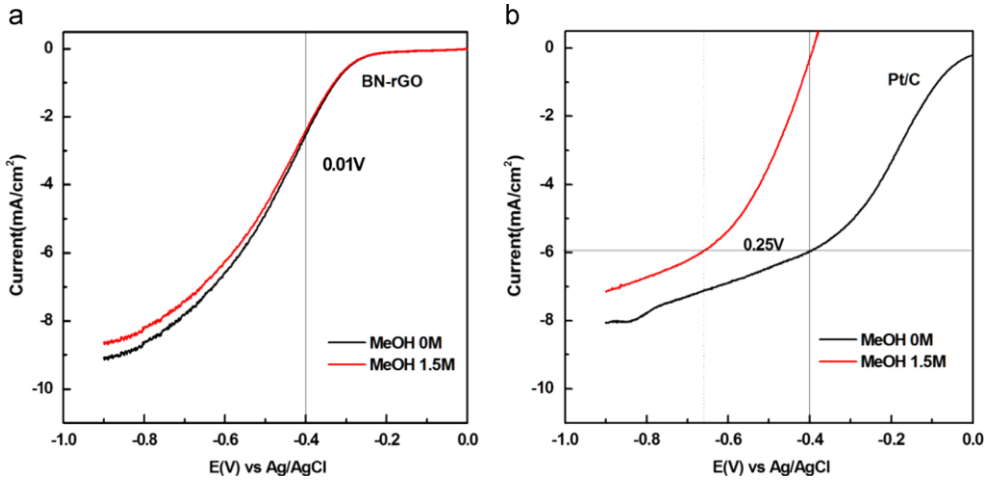
bulunan C-O bağlarının kaybolduğunu göstermektedir, Şekil 35(b). XPS spektrumlarında gösterilen N1s ve B1s sinyalleri reaksiyondan sonra nitrojen ve boron atomlarının GO'lara kimyasal olarak tutunduğunu göstermektedir. GO tabakaları Şekil 1d'de açık bir şekilde gözlemlenmektedir. Bunun yanında BN-rGO örneklerinden yapılan elementsel analizler bu örneklerde yüksek miktarda boron ve nitrojen atomlarının olduğunu gösterdi.



Şekil 36: *rGO'nun elektrokatalitik karakterizasyonu. (a) 0.1 M KOH içerisinde BN-rGO'nun farklı ortamlarda (hava, oksijen, ve nitrojem) CV karektarizasyonu. (b) GO, rGO, N-rGO, B-rGO, ve BN-rGO'ların LSV sonuçları. (c) N-rGO, B-rGO, ve BN-rGO'ların -0.8 V'da hesaplanmış Koutecky-Levich grafikleri. (d) BN-rGO ve ticari Pt/C elektrokatalistlerinin uzun dönem kararlılık testleri.*

Hazırlanan farklı örneklerin elektrokatalitik özellikleri CV (Cyclic Voltamogram) farklı ortamlarda çekilerek çalışıldı. 0.1 M KOH çözeltisi içerisinde BN-rGO'un hava, oksijen, ve nitrojem ortamlarındaki elektrokatalitik davranışı çalışıldı, Şekil 36. Yapılan çalışmalarda Ag/AgCl elektrodu 50 mV/s tarama hızında referans elektrot olarak kullanıldı. Oksijenle doyurulmuş ortamda BN-rGO örnekleri -0.37 V'da oksijen indirgenme sinyali vermiştir. Hava ile doyurulmuş ortamda oksijen indirgenme sinyali alınmıştır fakat sinyalin gücü oksijenli ortama göre azalmıştır. Nitrojenle doyurulmuş ortamda oksiyen sinyali tamemen kaybolmuştur. Bu deneyler sonucu BN-rGO'nun oksijen indirgemek için iyi bir katalist olduğunu söylemek mümkündür ve yakıt hücrelerinde metalsız katalist olarak kullanılması

mümkündür. BN-rGO örneklerinin LSV (Linear Sweep Voltametry) grafikleri oksijenle doyurulmuş ortamda 0.1 M KOH çözeltisi içerisinde çekilmiştir. Tarama hızı 10 mv/s olarak kullanılmıştır. Kullanılan örneklerden BN-rGO örneklerinin akım yoğunluğunun en yüksek olduğu görülür, Şekil 2b. Burada gözlemlenen en önemli bulgu boron ve nitrojen atomları ile katkılandırılan rGO'ların sadece boron veya sadece nitrojen ile katkılandırılan rGO'lara göre daha iyi performans (sinerji) göstermesidir. Koutecky-Levich (K-L) denklemi kullanarak Şekil 2c'de verilen değerlerden tek bir oksijen atomunu indirgemek için kullanılan elektron sayısı hesaplanabilir. Bu değerler BN-rGO için 3.8, N-rGO için 3.5 ve B-rGO için ise 2.6'dır. Bu sonuçlar da BN-rGO örneklerinin diğer B-rGO veya N-rGO örneklerine göre daha iyi oksijen indirgeme katalitik kabiliyetinin olduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 37: *BN-rGO'nun dayanıklılık karakterizasyon ve Pt/C ile karşılaştırılması. (a) BN-rGO'nun LSV sonuçları. (b) Pt/C'nun LSV sonuçları. Katalistler her durumda oksijene doyurulmuş ortamda ve 0.1 M KOH çözeltisi içerisindedir. Voltaj tarama hızı 10 mV/s'dir.*

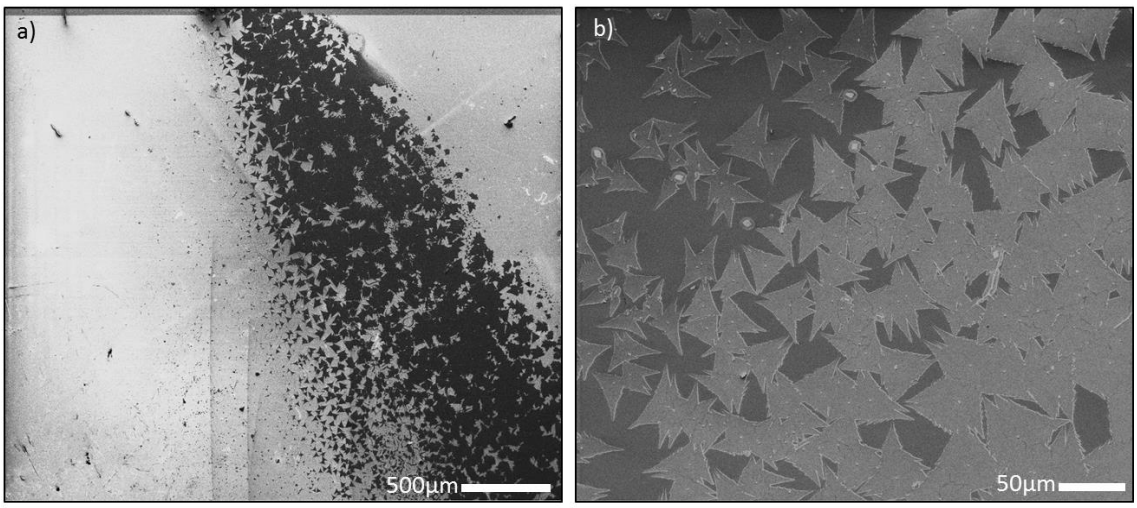
BN-rGO'nun dayanıklılık testi -0.4 V'da oksijene doyurulmuş ortamda ve 0.1 M KOH çözeltisi içerisinde yapılmıştır, Şekil 2d. Şekilden anlaşılacağı gibi BN-rGO örnekleri yaklaşık olarak 1000 s sonra yaklaşık olarak 80% akım değerinde kalırken aynı duurmda ticari Pt/C katalisti yaklaşık olarak 50% akım değerinde kalmaktadır. BN-rGO örneklerinin metalsız olmasından dolayı metal nanoparçacık toplanması ve karbon oksidasyonu (grafidik karbon örgüsüne sahip olmasından dolayı) göstermemesi uzun dönemde diğer ticari metal içeren katalistlere göre daha iyi performans gösterdiği düşünülmektedir.

CO zehirlenmesi katalistlerde katalitik özelliklerin azalmasının başlıca nedenlerinden biridir çünkü CO molekülleri metal yüzeylere kolayca tutunabilir (Ahmed and Dincer 2011). BN-rGO ve Pt/C katalistlerinin CO zehirlenme performansları methanol içersinde denendi, Şekil 37. Şekilde görüldüğü gibi BN-rGO katalistinin CO zehirlenmesine karşı büyük bir direnç gösterdiği anlaşılmaktadır.

Sonuç olarak projenin bu basamağında farklı bir nanokompozit malzeme olan BN-rGO katalisti borik ve nitrik asit karışımı kulalnarak sentezlendi. BN-rGO malzemesi diğer B-rGO, N-rGO, GO, ve rGO malzemeleri ile karşılaştırıldığında oksijeni indirgemek için daha iyi elektrokatalitik özelliklere sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bunun başlıca nedenlerinden biri BN-rGO'nun oksijen atomları yüzeyine çok iyi tutnabilmesidir. Yakıt hücrelerinde ticari olarak en çok kullanılan elektrokatalistlerden biri olan Pt/C'e göre bu proje kapsamında öne sürülen BN-rGO elektrokatalisti oksijen indirgenmede daha uzun süre dayanıklılık göstermektedir ve CO zehirlenmesine karşı çok dayanıklıdır. Yapılan çalışmaların yakıt hücreleri ve benzeri sistemlerde kullanılan oksijen indirgenme reaksiyonlarında BN-rGO malzemesinin kullanılabileceğini göstermektedir.

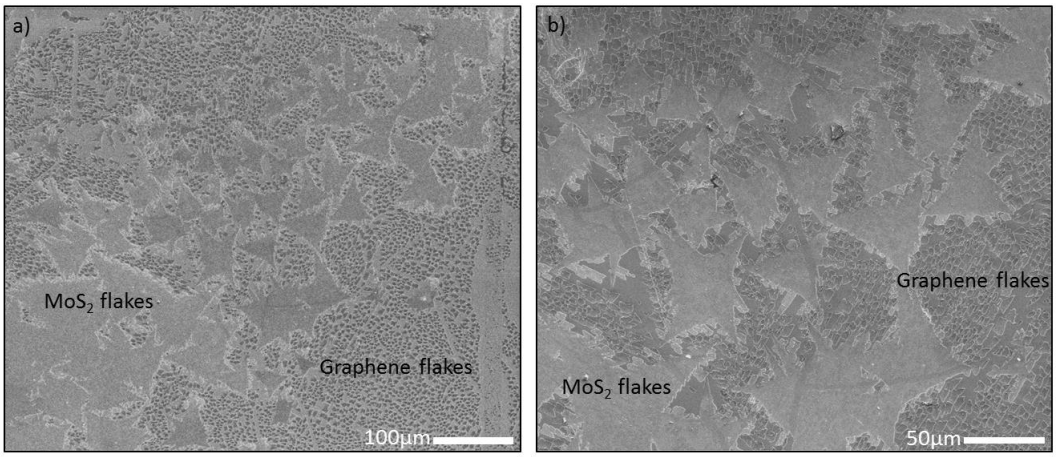
4 Grafen-MoS_2 nanokpompozit incefilm

Organik yarıiletken kullanarak yaptığımız nanokompozit malzemelerin istenilen sonuçları vermediği için farklı bir 2-boyutlu yarıiletken olan MoS_2 kullanmaya karar verdik. MoS_2 üç atom kalınlığında elektronik bant aralığı bulunan bir yarı iletkendir (Kang et al. 2015). Grafen sentezine benzer bir şekilde kimyasal buhar biriktirme sistemi ile sentezlenebilmektedir. Molimden oksit ve kükürtün birlikte buharlaştırılması ile MoS_2 kristalleri büyütüldü. Şekil 38 $Si0_2$ üzerinde büyümüş MoS_2 kristallerini göstermektedir. Grafene göre daha az homojen büyümektedir. Şekil 38 b üçgen şeklindeki kristallerin oluşturduğu incefilmi göstermektedir.



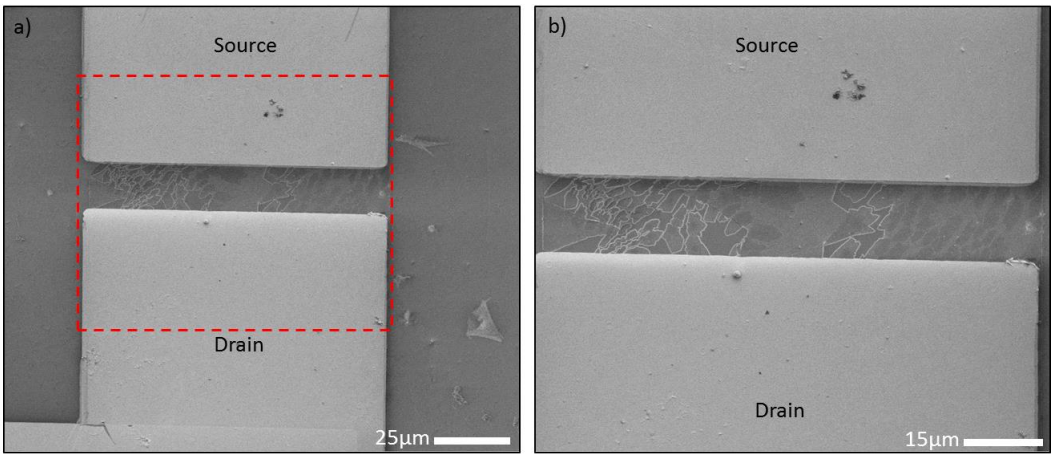
Şekil 38: *Silikondioksit (SiO_2) üzerinde kimyasal buhar depolama (CVD) yöntemi ile büyütülen tek tabakalı MoS_2 pullarının elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilmiş resimleri gösterilmektedir.*

MoS_2 büyütüldükten sonra grafen flake sentezlenerek kompozit bir yarıiletken film elde edildi. Grafen adacıklar MoS_2 üzerine mekanik transfer metodu ile aktarıldı. Şekil 39 MoS_2-grafen kompozit filmin SEM resimlerini göstermektedir. Bu kompozit film grafen adacıkların MoS_2 adacıklarını birbirine bağlayarak etkin olarak bir yarı iletken film oluşmasını sağlamaktadır.



Şekil 39: *Grafen-MoS_2 melez malzemesinin SEM görüntüsü gösterilmektedir. Silikon dioksit üzerinde büyütülmüş tek tabakalı MoS_2 pulları üzerine kimyasal buhar depolama (CVD) yardımı ile büyütülen tek tabakalı grafen adacıkları transfer edilerek grafen-MoS_2 melez malzeme elde edilmektedir.*

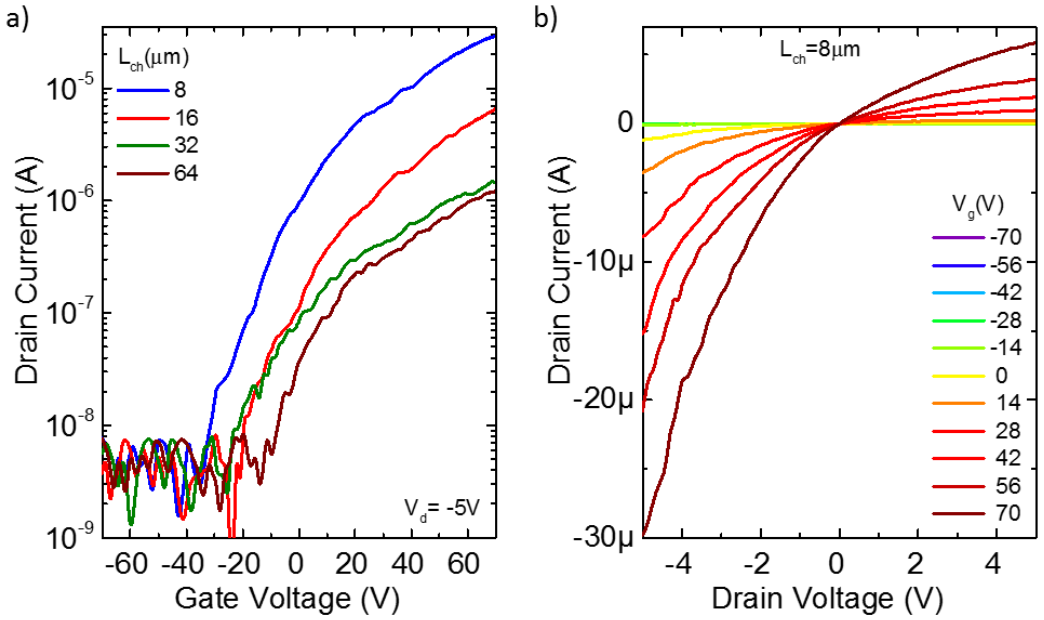
Kompozit filmleri ürettikten sonar farklı geometrilerde alan etkili transistörler ürettik. Şekil 40 kanal uzunlugu 16 um kanal genişliği 100 um olan bir transistörün elektrotlarını ve elektrotlar arsındaki kompozit filmi göstermektedir. Bu film hem grafen hem de MoS_2 kristallerinden oluşmaktadır.



Şekil 40: *Grafen-MoS_2 melez malzemesi kullanılarak üretilen transistör aygıtlarından bir tanesinin SEM de çekilen görüntüleri sunulmaktadır. Grafen-MoS_2 hibrid malzemesi üzerine buharlaştırılan 20 nm kalınlığındaki Au metali ile elektriksel kontak alınmaktadır.*

Şekil 41 üretilen dört farklı kanal uzunluğuna sahip transistörlerin ölçülen elektriksel karakterizasyonunu göstermektedir. Şekil 41 a trasistörlerin akım değerlerinin kapı voltajı ile

değişimi göstermektedir. Bu eğriden transistörün n-çeşit bir iletkenlik sağladığı görünmektedir. Kompozit yarı iletken n-çeşit iletkenlik ile birlikte yaklaşık 10^4 on/off oranına sahiptir. Yaklaşık 2 nA sızma akımı göstermektedir. Bu diğer kompozit filmler ile elde edemediğimiz bir değerdir. Şekil 41 b transistörün çıkış eğrisini göstermektedir. Transistör n-çeşit olduğu için positif kapı ve drenaj voltajlarında çok güzel doyum göstermektedir.



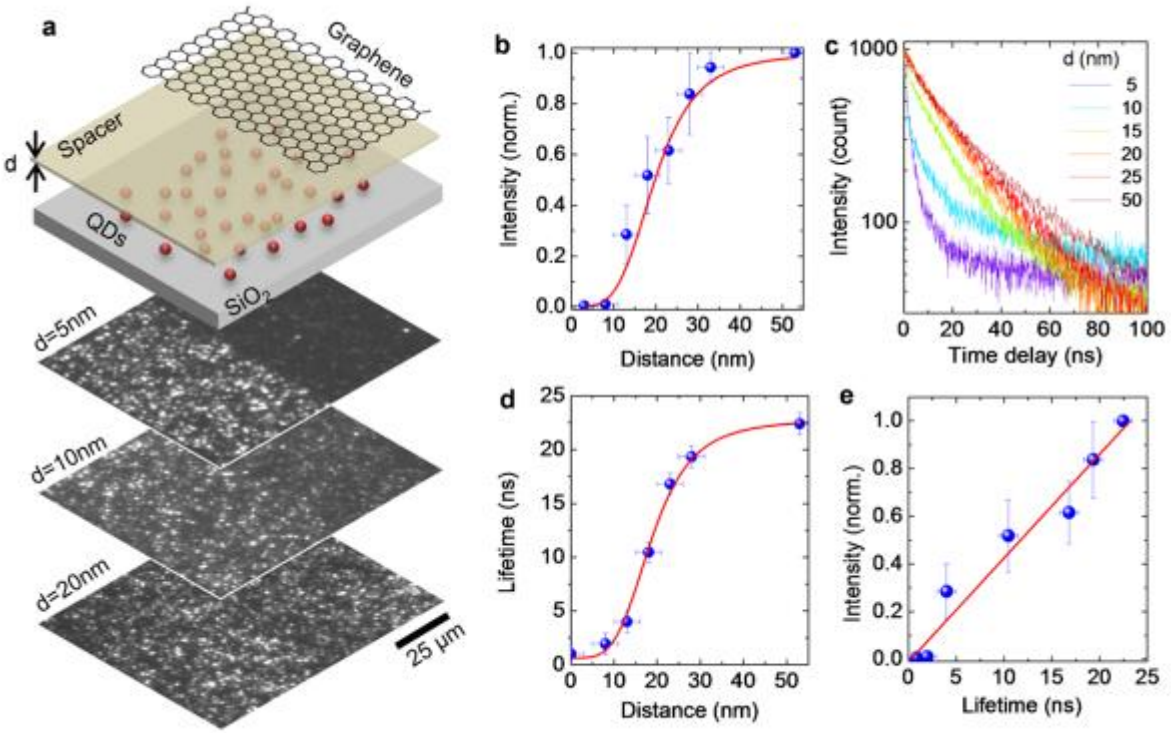
Şekil 41: *Grafen-MoS_2 melez malzemesi kullanılarak üretilen transistör aygıtlarının elektriksel performansı gösterilmektedir. a, Farklı kanal uzunluğunda üretilen aygıtlardan ölçülen drenaj akımının kapı voltajına göre değişimi gösterilmektedir. b, Kanal uzunluğu 8 mikrometre olan bir transistörden ölçülen drenaj akımının drenaj voltajına göre farklı kapı voltajlarındaki değişimi gösterilmiştir.*

5 Grafen q-dot nanokompozit yapılar

Işığın madde ile etkileşmesinin nanometre boyutlarında kontrol edilmesi nanofotonik konusunun temel hedefidir. Bu amaç doğrultusunda plazmonik nano yapılar, kuantum-kuyu gibi farklı elektronik yapılar kullanılmıştır (Dicken et al. 2008; Jander et al. 2011; Koppens et al. 2011; Kim et al. 2012; Sensale-Rodriguez et al. 2012; K.J. Tielrooij 2014). Fakat ışık-madde etkileşmesinin zayıf olması ve metallerdeki elektrik alan etkisinin olmaması aktif-nanofotonik aygıtların üretilmesini engellemektedir. Grafenin kapı-voltajı ile değişebilen optik özellikleri aktif nano-fotonik aygıtlar için olanak sağlamaktadır. Fakat bu aygıtların görünür bölgede çalışması için çok yüksek yük yoğunluklarına sahip olmaları gerekmeketdir. Bu proje kapsamında yaptığımız araştırmalarda, grafen-tabanlı optoelektronik aygıtların görünür bölgede çalışmasını sağlayan yeni bir teknik geliştirdik. Bu teknik bir nanokompozit malzeme olan grafen-q-dot filmleri kullanmaktır. Grafen yüzeyine yerleştirilmiş q-dot foton yayıcıların

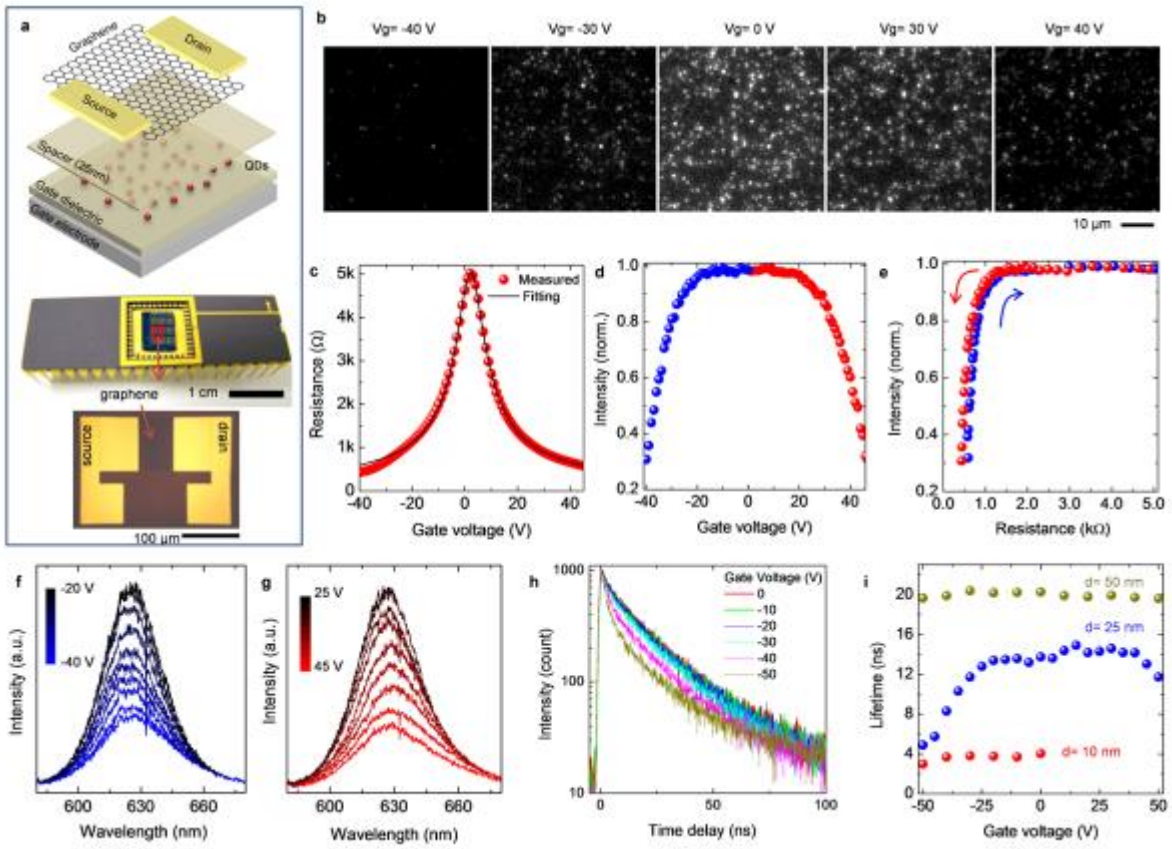
ışımasını grafen üzerindeki yük yoğunluğunu değiştirerek kontrol etmek fikrine dayanmaktadır.

Bu aygıtların çalışma prensibi rezonans enerji transferi temeline dayanmaktadır. Grafen ve q-dot arasında oluşan ışımasız enerji transferi grafen ve q-dot mesafesi ile ters orantılı olarak değişmektedir. Işımasız enerji trasferi bu denklem ile ifade edilebilir $k_{ET} = \frac{1}{\tau_0}\left(\frac{d_0}{d}\right)^n$. Burada τ_0 q-dotların vakumda ışıma ömürleri, d_0 Förster kritik mesafesi ve d ise grafen-qdot arsındaki mesafe. Denklemdeki üs, n, alıcının boyutu ile belirlenmektedir. 2-boyutlu grafen için bu değer 4'tür. Elde edilen göreceli ışıma şiddeti $I = \frac{I_G}{I_0} = \frac{1}{1+\frac{k_{ET}}{k_r}} = \frac{1}{1+\left(\frac{d_0}{d}\right)^4}$ şeklinde ifade edilebilir. Şekil 42 grafen ile q-dot arsındaki enerji trasferini anlamak için ürettiğimiz örneklerin şematik gösterimini vermektedir. Grafen ile q-dot arasındaki mesafe ara parça kalınlığı ile kontrol edilmektedir. Farklı kalınlıklar için elde ettiğimiz ışıma görüntüleri Şekil 42a'da verilmiştir. Göreceli ışıma siddetlerinin mesafeye göre değişimi Şekil 1b'de verilmektedir. Bu mekanizmanın anlaşılması için ışıma yaşam ömrü ölçümleri yaptık. Işımanın zamana göre değişim bilgisi q-dotların yaşam ömrünün ölçülmesine olanak sağlamakatdır. Göreceli ışıma siddeti ve yaşam süresi benzer bir değişim göstermektedir. Grafen ile q-dot arsındaki mesafe 0-50 nm arasında değişirken q-dotların ışıması yukarıdaki denklem ile ifade edilebilecek bir değişim göstermektedir. Bu sonuçlardan Grafen-q-dot kritik mesafesinin 25 nm civarında olduğunu gözlemledik ve grafenin q-dotların yanında bulunması ışımasız enerji geçişini etkilediğini gözlemledik.



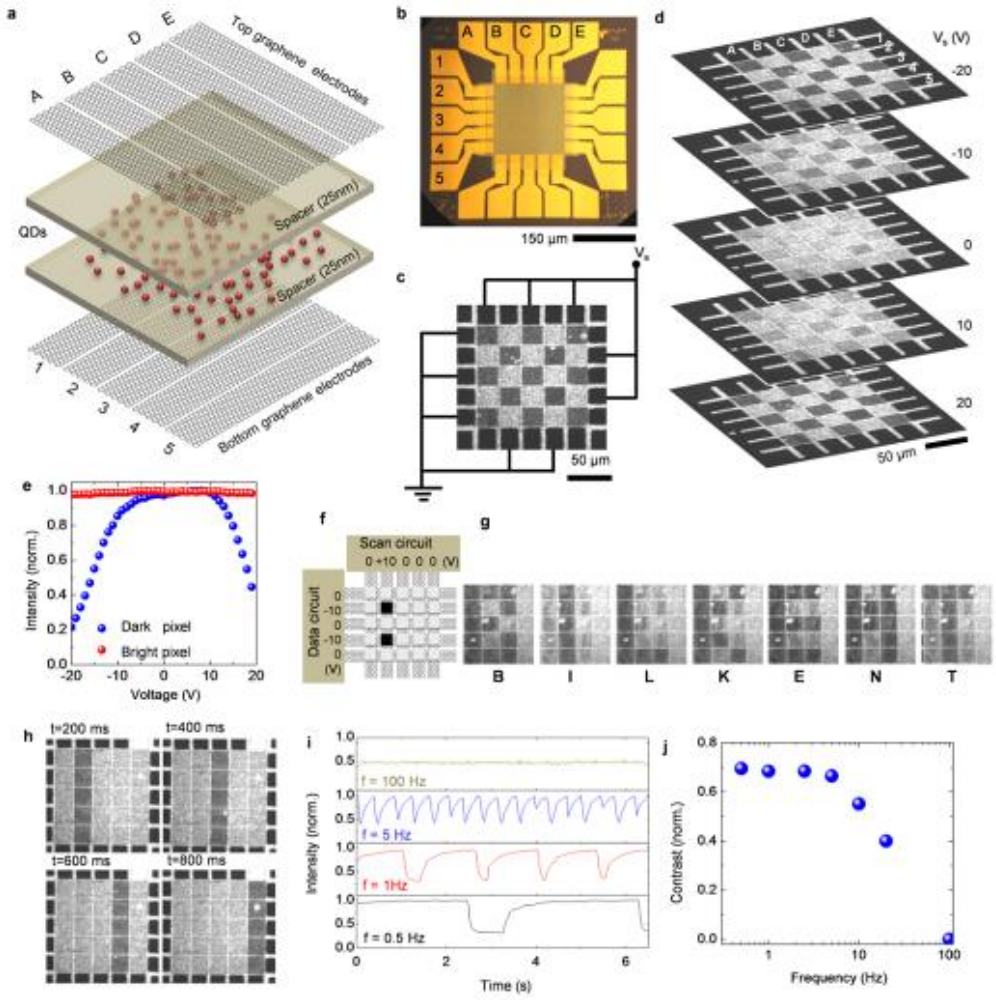
Şekil 42: *Grafen yüzeyinde floresan sönümleme: (a) Grafen yüzeyindeki floresan sönümleme ölçümleri için hazırladığımız örneklerin şematik gösterimi. Grafen ile q-dotlar arasındaki mesafe ara malzemenin kalınlığı ile kontrol edilmektedir. (b) Q-dotların ışımasının ara malzeme kalınlığına göre değişimi. (c) Q-dotların ışımasının zamana göre değişimi. (d) Işıma yarı ömrünün ara malzeme kalınlığına göre değişimi. (e) Işıma siddeti ile ışıma yarı ömrü arasındaki ilişki.*

Grafen-qdot arasında oluşan enerji transferini tayin ettikten sonra bu enerji transferinin kapı voltajı ile nasıl değiştiğini araştırdık. Şekil 43 bu amaç için ürettiğimiz grafen transistörlerin şematik çizimini göstermektedir. Alan etkili grafen transitörlerin kapı-dielektrik malzemesine q-dotları entegre ettik. Transistörler üretildikten sonra bir çip taşıyıcıya yerleştirildi ve kapı voltajı ile q-dotların ışımasının değişimi görüntülendi. Şekil 43 b farklı kapı voltajlarında elde edilen floresan görüntüleri göstermektedir. Grafen transistörler ambipolar taşıma özelliği gösterdiği için eksi ve artı voltajlarda delik ve elektron yogunluğu artmaktadır. Artan yük yogunluğu q-dotların ışımasının değişmesine sebep olmaktadır. Şekil 43 c transistörün direncinin kapı voltajı ile değişimini göstermektedir. Bu transistörün Dirak noktası +2 V'tur. Kapı voltajı ile ışımanın değişimi Şekil 43d'de gösterilmektedir. Hem artı hem de eksi voltajlarda ışımanın azalması net bir şekilde gözlemlenmektedir. Çalışma mekanizmasının daha iyi anlaşılması için spektral ve zaman-çözünürlüklü ölçümler yaptık. Bu ölçümler Şekil 43 f ve 43 i arasında özetlenmektedir.



Şekil 43: *Voltaj kontrollü floresan: (a) Bir grafen transistör üzerine entegre edilmiş q-dot aygıttının şematik gösterimi ve üretilen transistörün çip üzerine entegre edilmiş hali. (b) Q-dotların farklı kapı voltajlarında floresan mikroskop ile kaydedilmiş resimleri. (c) Transistörün direncinin kapı voltajı ile değişimi. (c) Q-dotların ışımasının kapı voltajı ile değişimi. (e) Grafenin direnci ile ışıma arasındaki ilişki. (f,g) Q-dotların ışımasının farklı kapı voltjlarındaki spektrumları. (h) Farklı kapı voltajlarında ışımanın zamana göre diğişimi. (i) Elde edilen ışıma yarı ömrünün kapı voltajı ile değişimi.*

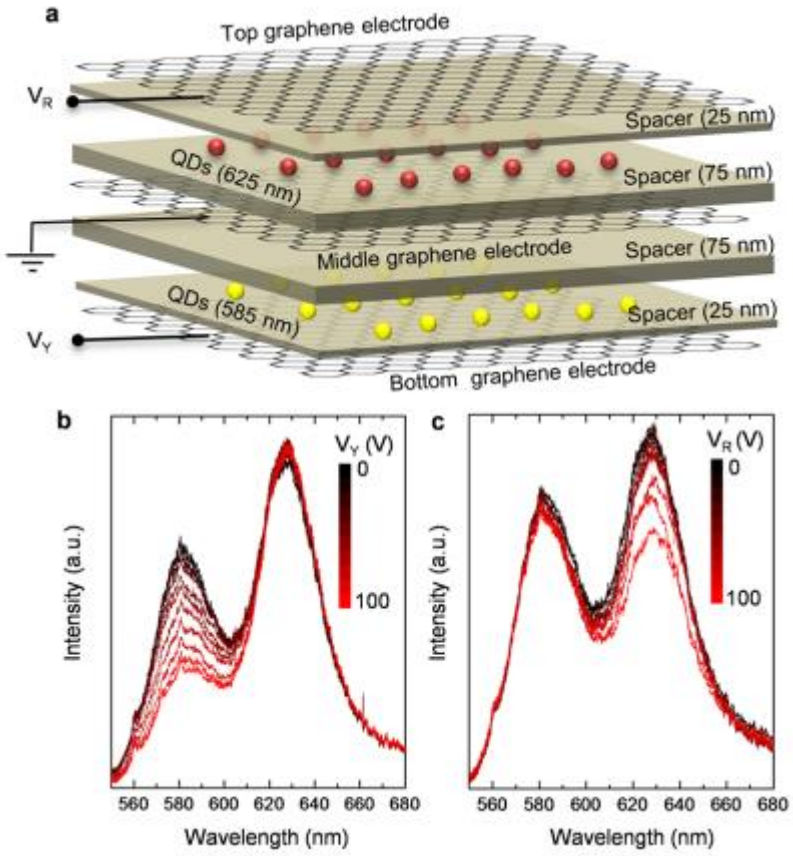
Grafen üzerindeki yük yoğunluğunun değişmesi q-dotların ışımasını kontrol etmektedir. Bu mekanizmayı kullanan yeni nesil optoelektronik aygıtlar ürettik. Bunlardan birincisi bir ekran aygıtı. Görünür bölgede ışıması olan q-dotlar dizi şeklinde desenlenmiş grafen elektrotlar arasına entgere edilerek elde edilen ekran Şekil 44'te gösterilmektedir. 5x5 dizi şeklinde desenlenmiş grafen elektrotlar arasına 25 nm kalınlığında dielektrik malzeme ile ayrılmış q-dotlar yerleştirildi. Üretilen ekran aygıtlar Şekil 44 b'de gösterilmiştir. Üst ve alt elektrotlara voltaj uygulayarak farklı ışıma desenleri elde ettik. Şekil 44 c durgun dama desenini elde etmek için gerekli bağlantı şemasını ve elde edilmiş ışıma desenini göstermeketdir. Bu görüntü durgun bir görüntüdür. Elde edilen ışıma farkı elektrotlara uygulanan voltaj ile orantılıdır. Şekil 44 e elde edilen ışıma seviyesinin uygulanan voltaja göre değişimini göstermektedir. Grafen alan etkili transistörlere benzer bir şekilde artı ve eksi voltajlarda ışıma seviyesinde azalma görünmektedir. -10 V ile 10 V arasında ışıma şiddeti sabit bir seviyede durmaktadır. Bu düzlem dinamik görüntü elde etmek için çok önemlidir.



Şekil 44: *Grafen tabanlı floresan ekran: (a) Üretilen grafen ekran aygıtın şematik gösterimi. (b) Üretilmiş aygıtın fotoğrafı. (c) Durgun floresan deseni elde etmek için yapılmış bağlantı şeması ve elde edilen durgun görüntü. (d) Durgun dama deseni görüntüsünün farklı voltajlar için elde edilmiş floresan görüntüleri. (e) Elde edilen floresan seviyesinin voltaj ile değişimi. (f) Dinamik görüntü elde etmek için ürettiğimiz elektronik devrede elde edilen hareketli görüntüler. "BİLKENT" kelimesini oluşturan harflerin dinamik floresan görüntüsü. (h) Elde edilen dinamik görüntünün zamana göre değişimi. (i) Ekranın farklı anahtarlama zamanları için elde edilmiş floresan seviyesinin zamana göre değişimi. (j) Elde edilen farkın frekansa göre değişimi.*

Şekil 44 f dinamik görüntü elde etmek için kurduğumuz devrenin şematik çizimini göstermektedir. Burada iki adet devre bulunmaktadır; tarama ve data devresi. Tarama devresi dik elektrotları belirli bir anahtarlama süresinde sağa dogru kaydırmakta ve data devreside her anahtarlama süresinden sonra kendini yenileyerek istenilen görüntünün oluşmasını sağlamakatdır. "BİLKENT" karaktarlerinin dinamik görüntüleri Şekil 44 g'de gösterilmektedir. Bu görüntüler dinamik olduğu için oluşan kontrast seviyesi durgun görüntüye göre daha az seviyelerdedir. Ürettiğimiz ekran aygıtın hızını ölçmek için anahtarlama hızını 0.1 saniyeden 5 saniyeye kadar değiştirerek oluşan görüntünün

resimlerini çektik. Şekil 44 h farklı sürelerdeki haraketli görüntünün resimlerini göstermektedir. Üretiiğimiz ekran aygıtı 20 Hz frekanslarında çalışabilmektedir.



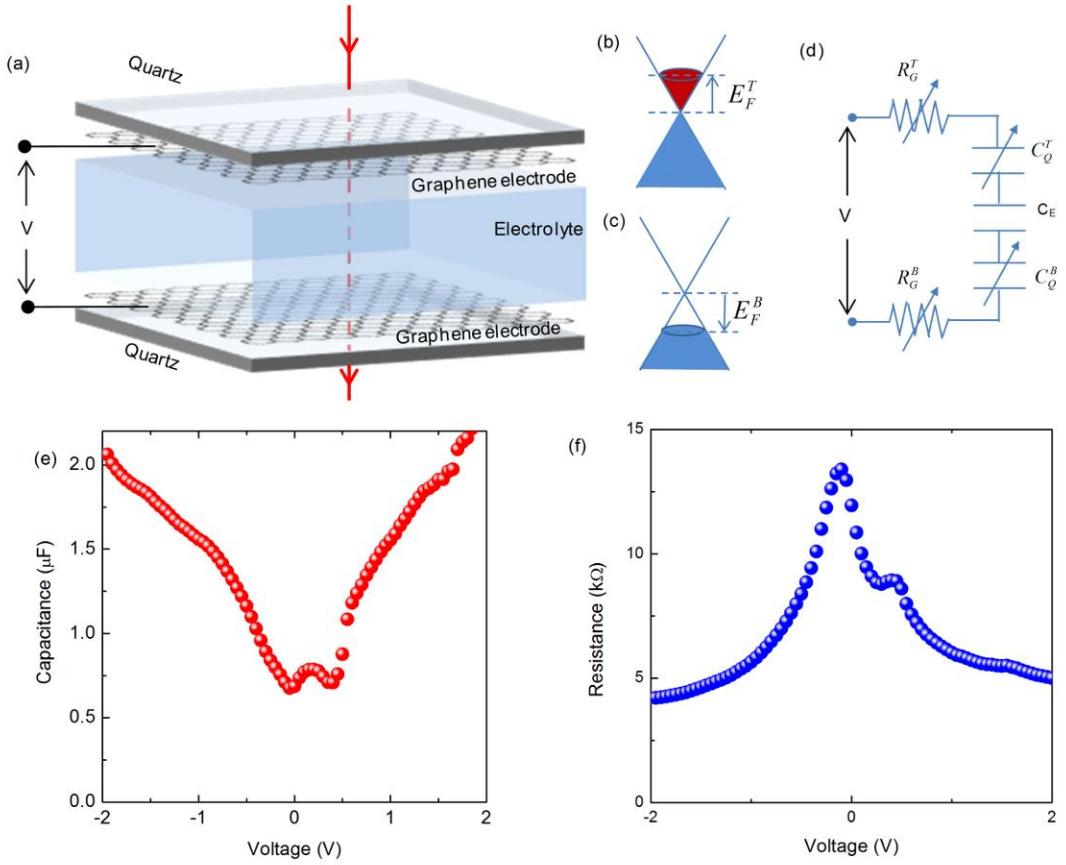
Şekil 45: *Voltaj ile rengi değişebilen optoelektronik aygıt: (a) Farklı renklerde ışıma yapan q-dotların bir aygıt üzerinde yerleştirilmesi ile elde edilen, rengi kontrol edilebilen optoelektronik aygıtın şematik gösterimi. (b,c) Farklı voltajlarda elde edilmiş ışıma spektrumları. Üst ve alt elektrotlara uygulanan voltajlar ile kırmızı ve sarı renkli q-dot ların ışıması ayrı ayrı kontrol edilebilmektadir.*

Bu konuaki araştırmalar kapsamında ürettiğimiz bir diğer optoelektronik aygıt Şekil 45'te gösterilmektedir. Bu aygıt farklı renkteki q-dotları aynı pikselde birleştirerek tek piksel üzerinde rengi voltaj ile değişebilmektedir. 620 nm ve 585 nm dalga boylarında ışıması olan kırmızı ve sarı renkli q-dotlar çok tabakalı bir geometride üç grafen elektrodun arasına entegre edilmiştir. Grafen elektrotlara uygulanan voltajlar ile kırmızı ve sarı q-dotların ışıması ayrı ayrı kontrol edilebilmektedir. Şekil 45 b ve c bu aygıt üzerinden ölçülen spektrumları göstermektedir.

6 Grafen süperkapasitör tabanlı optik modülatörler

Işığın madde ile olan etkileşmesinin kontrol edilmesi modern elektronik ve haberleşme teknolojileri için kilit rol oynamaktadır. Optik malzemelerin belirli fiziksel parametrelerinin elektrik alan ile değişmesi aktif optik aygıtların üretilmesine olanak sağlamaktadır. Grafenin üzerindeki yük yoğunluğunun elektrik alan ile değişebilmesi, aktif optik aygıtların üretilmesi için elverişli bir malzemedir. Bu proje ile başlayarak, grubumuz yoğun bir şekilde araştırmalar yapmaktadır. Grafenin ışık ile etkileşmesini kontrol etmek için yeni aygıt yapıları geliştiriyoruz. Projenin bu bölümünde grafen süperkapasitör yapısı kullanarak grafenin optik özelliklerini kontrol etmeyi başardık. Tasarladığımız aygıt yapısı Şekil 46 a'da gösterilmektedir. Geniş grafen örnekleri CVD metodu ile sentezlendikten sonra optik olarak geçirgen kuvars alttaş üzerine aktarıldı. Daha sonra iki grafen kaplı kuvars arasına elektrolit eklenerek bir süper kapasitör yapısı ürettik. Süperkapasitörler, dielektirik kapsitörlerden farklı olarak dielektrik malzeme yerine elektrolit içerisindeki iyonların polarizasyonunu kullanmaktadır. Elektrotlara uygulanan voltaj elektrot yüzeyinde iyonik çift tabakanın oluşmasını sağlamakta ve elektrotların elektrostatik olarak katkılamaktadır.

Ürettiğimiz aygıtta iki grafen elektrot arasına eklenen elektrolit, uygulanan voltaj sayesinde grafen tabakalarını farklı kutuplarda katkılayarak Fermi enerjisinin 1 eV'e kadar kaymasını sağlamaktadır. Şekil 46 b grafen elektrotların voltaj altında bant yapılarını ve enerji seviyelerini göstermektedir. İyonik çift tabaka sayesinde çok yüksek elektrik alanları oluşmakta ve Fermi seviyesi 1 eV mertebelerine kadar yükselmektedir. Normal metallerin aksine grafenin tek atom kalınlığında olması nedeniyle, üzerine alabilecegi elektron sayısı durum yoğunluğu ile sınırlıdır. Grafen süperkapasitörü tarif edebilecek devre şeması Şekil 46 d'de gösterilmektedir. Elektrotlara uygulanan voltaj ile grafen üzerindeki yük yoğunlu değişmekte ve grafenin kuantum kapasitansi direncin tersine voltaj ile artmaktadır. Devre seması grafen elektrotların kuantum kapsitans değerlerini ve elektrotların direncini göstermektedir. İyonik cift tabakalar sayesinde oluşan kapasitans diğer devre elemanlarına seri bir şekilde bağlanmaktadır.

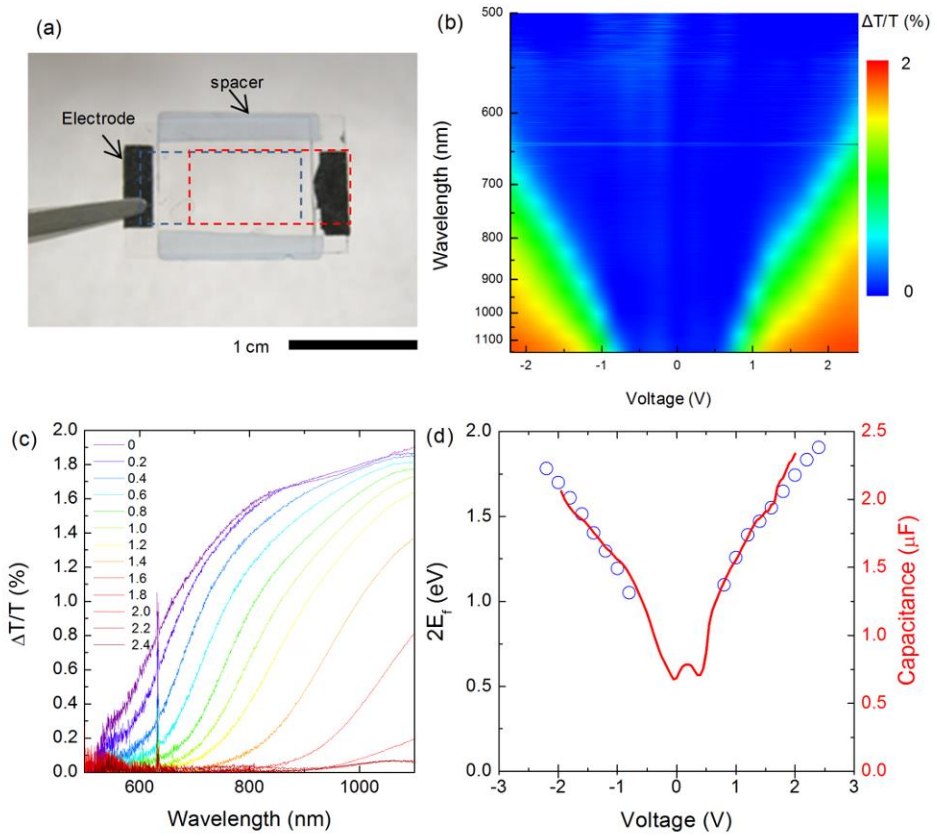


Şekil 46: *(a) Grafen süperkapasitörün şematik çizimi. (b,c) Voltaj altında grafen elektrotların bant yapısı ve Fermi enerjilerinin dağılımı. (d) Grafen süperkapasitörün elektronik devre şeması. Grafen elektrotların durum yoğunluğu değerleri düşük olduğu için elektrotların kuantum kapasitansları devrenin genel kapasitansını belirlemektedir. Elektiriksel ölçümler sonucunda elde ettiğimiz kapasitans ve direnç değerlerinin voltaj ile değişimi.*

Üretitiğimiz grafen kapasitörün voltaja bağlı kapasitans ve direnç değerleri Şekil 46 e ve 46 f'de gösterilmektedir. Grafenin kuantum kapasitansı $C_Q = e^2 D = \frac{2e^2}{\hbar v_F}\sqrt{\frac{n}{\pi}}$ şeklinde yazılabilir. Burada v_F Fermi hızı, n is grafen üzerindeki yük yoğunluğunu belirtmektedir. Seri bağlı kapasitör devresi en küçük kapasitans değeri ile sınırlıdır. Grafen elektrotların kapasitans değerleri iyonik çift tabakanın kapasitansından on defa daha küçük olduğu için devrenin toplam kapsitansını belirlemektedir. Şekil 46 f devrenin toplam direncinin voltaj ile değişimini göstermektedir. Dirak noktasında direnç değeri maksimuma ulaşmakta ve uygulanan voltaj ile değeri azalmaktadır.

Üretilen grafen süperkapsitörün optik geçirgenliği Fermi enerjisinin seviyesine bağlı olarak değişmektedir. Şekil 47 üretilen modülatörün bir fotoğrafını göstermektedir. Bir spektrometre yardımıyla elde ettiğimiz optik geçirgenliğin voltaj ile değişimi Şekil 46 b ve 46 c'de verilmiştir. Fermi enerjisinin kayması sonucu grafen Fermi enerjisinin 2 katı enerjideki dalga boylarında optik olarak geçirgen hale gelmektedir. Bunun sebebi bantlar arası

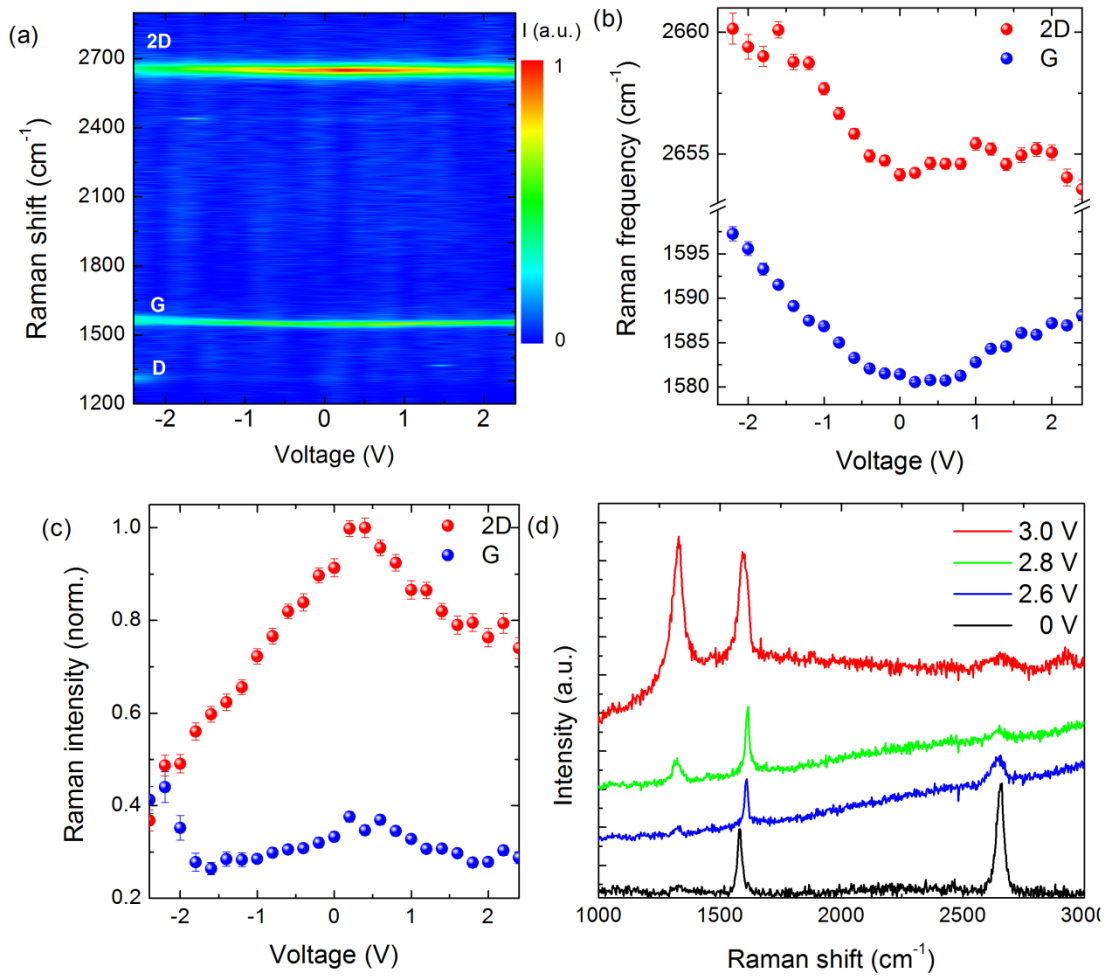
elektronik geçişin tıkanmasıdır. Geçirgenlik spektrumlarında elde edilen Fermi enerjileri Şekil 47d'de verilmektedir.



Şekil 47: *Üretilen grafen süperkapasitörün fotografı. Bu aygıt 1cm x 1cm alanında grafen elektrotlar kullanılarak üretilmiştir. (b) Grafen süperkapasitörün elektro-optik performansı. (c) Grafen kapasitörün optik geçirgenliğinin voltaj ile değişimi. (d) Grafen elektrotların Fermi enerjilerinin voltaj ile değişimi ve elde edilen kapasitans değerleri ile karşılaştırmalı gösterimi.*

Grafen elektrotlar üzerindeki yük yogunlugunu Raman spekturumlarından elde ettik. 632 nm dalga boyunda bir lazer kullanarak farklı voltajlarda Raman sinyallerinin değişimini inceledik. Şekil 48 a Raman sinyalinin frekans ve voltaja bağlı değişimini göstermektedir. Grafenin üç farklı Raman bandı bulunmaktadır. 1350 cm^{-1} frekansında ortaya çıkan sinyal, normal durumlarda Raman aktif olmayan bir fonon modudur. Fakat grafen üzerindeki kusurlar sayesinde kusur yogunluğuna baglı bir şekilde gözlemlenmektedir. 1600 cm^{-1} frekansındaki G bandı, optik fononlardan dolayı oluşmaktadır. 2700 cm^{-1} frekansındaki 2D bandı D bandının ikinci harmoniğidir. G bandının frekansı elektron-fonon etkileşmesini, 2D bandının şiddeti ise farklı yolların oluşturdugunu göstermektedir. Şekil 2b Raman frekansının ve Şekil 48 c ise sinyalllerin şiddetlerinin voltaja bağlı değişimini göstermektedir. Grafen üzerinde voltajın polaritesine göre hem elektron hem de delik oluşturmak mümkündür. Fakat

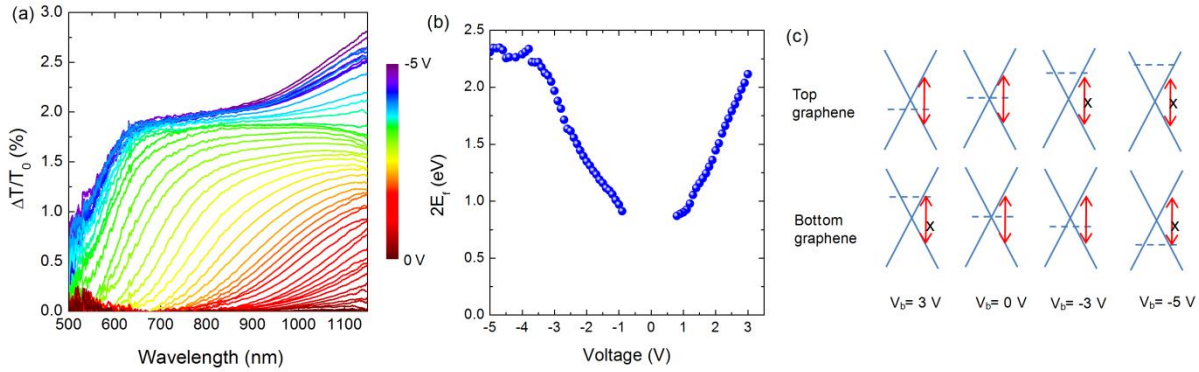
kullanılan elektrolit içerisindeki iyonların farklı iyonik güçlerinden dolayı asimetrik bir kayma gözlemliyoruz. Farklı voltajlarda elde edilen spektrumlar Şekil 48d'de verilmiştir.



Şekil 48: *Grafenin Raman spektrumunun voltaja bağlı değişimini gösteren 2-boyutlu grafik. 2D ve G Raman bantlarının frekansının (b) ve şiddetinin (c), voltaj ile değişimi. (d) Farklı voltajlardaki Raman spektrumlarına bir örnek.*

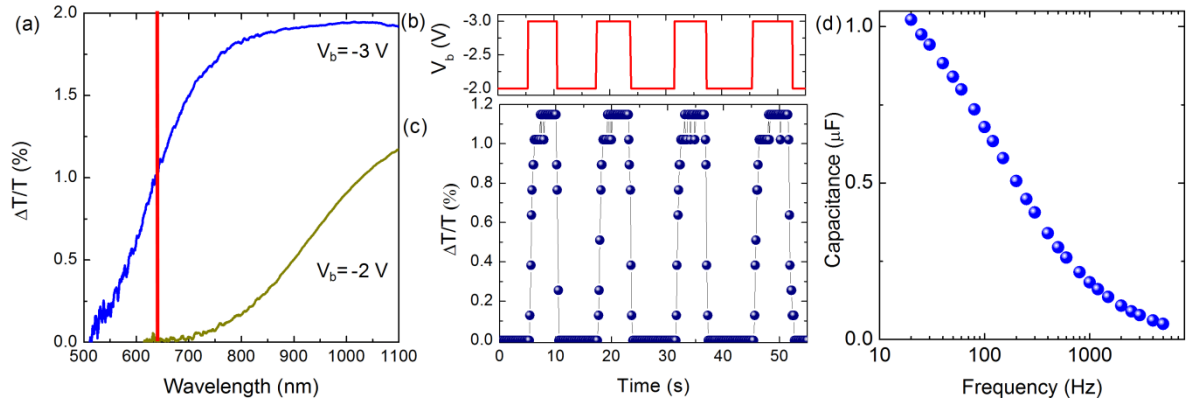
İlk deneylerimizde su tabanlı bir elektrolit kullanıyorduk. Elektrolit içerisinde suyun bulunması uygulanabilecek maksimum voltajı sınırlamaktadır. Elektrokimyasal pencerenin dışında uygulanan voltajlar kimyasal reaksiyon oluşturmakta ve geri döndürülemeyen kusurların oluşmasına neden olmaktadır. Su bazlı elektrolit yerine iyonik sıvı olarak adlandırılan oda sıcaklığında sıvı halde olan bir tuz kullandık. İyonik sıvıların elektrokimyasal penceresi suya göre daha geniş olduğu için yüksek voltaj değerlerine çıkmamıza olanak sağladı. Voltajın artması Fermi enerjisinin 1.2 eV değerlerine kadar çıkmasını sağladı. Şekil 49 a iyonik sıvı ile elde ettiğimiz değişimi göstermektedir. Fermi enerjisinin 1.2 eV değerlerine kadar çıkması görünür bölgede ışığı modüle etmemize olanak sağlamaktadır. İyonik sıvı ile elde ettiğimiz Fermi enerji değerleri Şekil 4b'de verilmiştir. Elektrolit içerisindeki iyonların grafeni katkılaması artı ve eksi yüklere göre farklılık göstermektedir. Grafen süperkapasitör

yapısı iki grafen tabaksından oluştuğu için %4 civarında bir değişim sağlanması gerekmektedir. Fakat su tabanlı elektrolit ile elde ettiğimiz sonuclar %2 civarında bir modulasyon göstermektedir. Bunun sebebi elektrolitin artı ve eksi voltajlarda farklı katkılama yapmasıdır. İyonik sıvı ile elde ettiğimiz sonuclar su tabanlı electrolitten farklıdır. Yüksek voltajlarda ikinci grafen tabakasının optik geçirgenliğinin değiştiğini gözlemledik. Bu deneylerin sonuçları bize iyonik sıvının iki grafen tabakasını farklı oranlarda katkıladığını doğrulamaktadır.

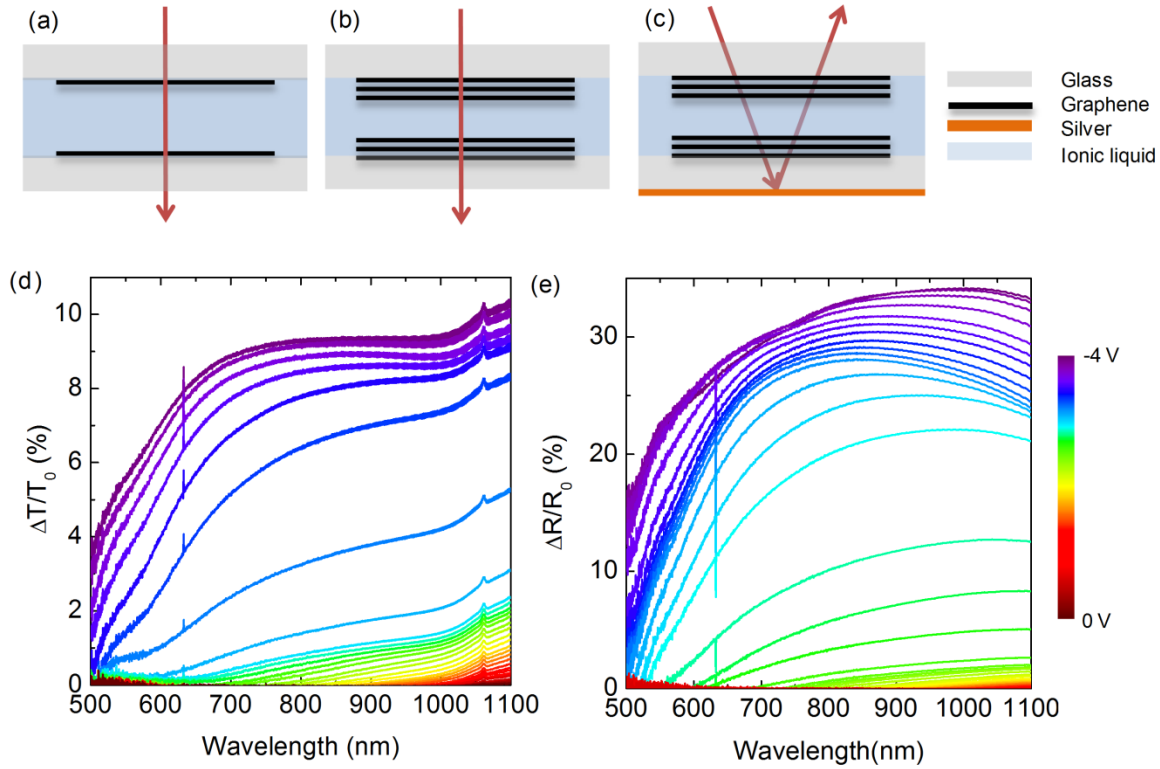


Şekil 49: *(a) İyonik sıvı elektrolit kullanarak ürettiğimiz grafen modülatörün geçirgenliğinin voltaj ile değişimi. (b) Fermi enerjisinin voltaja bağlı değişimi (c) Önerdiğimiz çalışma prensibini anlatan Fermi enerjisinin farklı voltajlardaki değerlerini gösteren elektronik bant yapısı.*

Ürettiğimiz grafen tabanlı optik modülatörün performasını belirlemek için kapasitörün hızını ölçtük. Kapasitöre periyodik bir voltaj uygulayarak geçirgenliğin zamana göre nasıl değiştiğini ölçtük. Şekil 50 a -2V ve -3V değerleri için optik geçirgenliğin değişimini göstermektedir. Şekil 50 b uygulanan voltajı ve 50 c elde ettiğimiz modülasyonu göstermektedir. Optik modülatör RC devresi gibi davranmaktadır. RC devresinin cevap süresini yaklaşık olarak 200 ms olarak belirledik. Kapasitörün toplam kapasitansı frekans ile azalmaktadır. Bunun sebebi elektrolit içerisindeki iyonların mobilitelerinin az olmasından kaynaklandığını düşünüyoruz. 20 Hz frekansında elde ettiğimiz 1 μF kapasitans değeri 1 kHz frekansında 0.1 μF değerine kadar azalmaktadır.



Şekil 50: *(a) Grafen modülatörün ne kadar hızlı çalışabildiğini incelediğimiz deney sonuçları. -3V ve -2 V değerlerindeki ğeçirgenlik spektrumları. (b,c) Periyodik bir voltaj vererek optik geçirgenliğin zamana göre değişimi. (d) Aygıtın kapasitansının frekansa göre değişimi.*



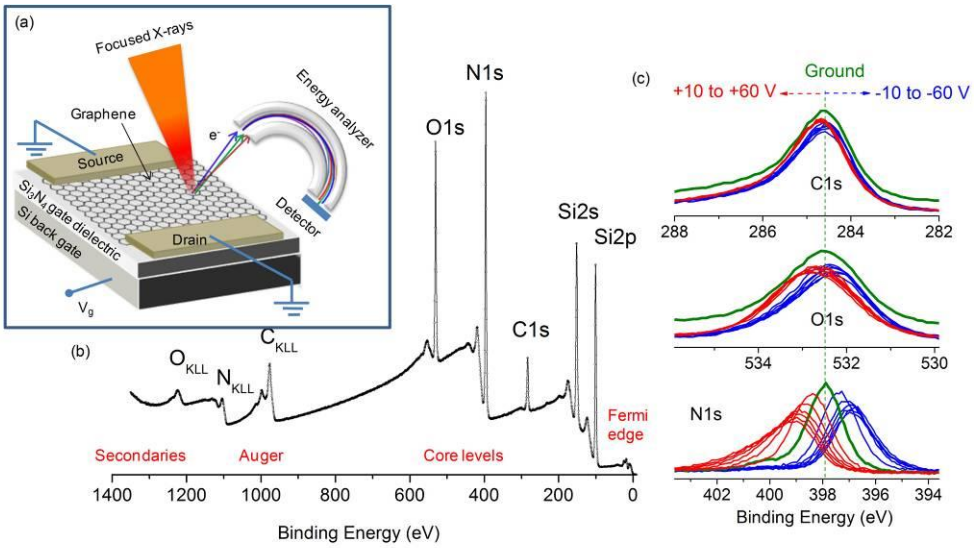
Şekil 51*: Optik değişimin arttırılması için önerdiğimiz aygıt geometrileri. (a) %2 modülasyon sağlayan geçirgenlik modülasyonu, (b) çok katmanlı grafen kullanaılarak üretilmiş geçirgenlik modülatörü, (c) yansımayı kontrol eden çoklu modülatör.*

Son bölümde ürettiğimiz modülatörün performasını artırmak için önerdiğimiz farklı aygıt geometrilerini tartışmak istiyoruz. Tek tabakalı grafen %2 optik soğurma sağladığı için modülatörün performansı bu değer ile sınırlıdır. Optik geçirgenlikteki kontrol edilebilen değişikliği arttırmak için grafen tabakalarının sayısını ve grafenin ışık ile olan etkileşmesini arttırdık. Şekil 51 a'da tek tabaka grafen kullanarak ürettiğimiz süperkapasitör yapısı gösterilmektedir. Çoklu grafen tabakaları ile yaptığımız yapıda elde ettiğimiz modülasyon Şekil 51 d'de gösterilmiştir. Modülasyon miktarını %10 seviyelerine kadar arttırdık. Her grafen tabakası %2 modülasyon sağladıgı için bu yapı yaklaşık olarak beş tabakadan oluşmakatdır. Işığın grafen ile etkileşmesini arttırmak için arka yüzeye yansıtıcı metal kapladık. Bu yansıtıcı tabaka ışıgın grafen ile iki defa etkileşmesini sağladığı için değişim %35 seviyelerine kadar arttı.

Sonuç olarak projenin bu bölümünde grafen süperkapasitör kullanarak optik modülatör yaptık. Grafen optik modülatörün 500 nm ile 2 um arasında %2 civarında bir modülasyon sağladığını gösterdik. Ürettiğimiz modülatörün elektriksel ve optiksel özelliklerini detaylı bir şekilde inceledik. Farklı modülatör geometrileri kullanarak modülasyonun %35 seviyelerine kadar artmasını sağladık.

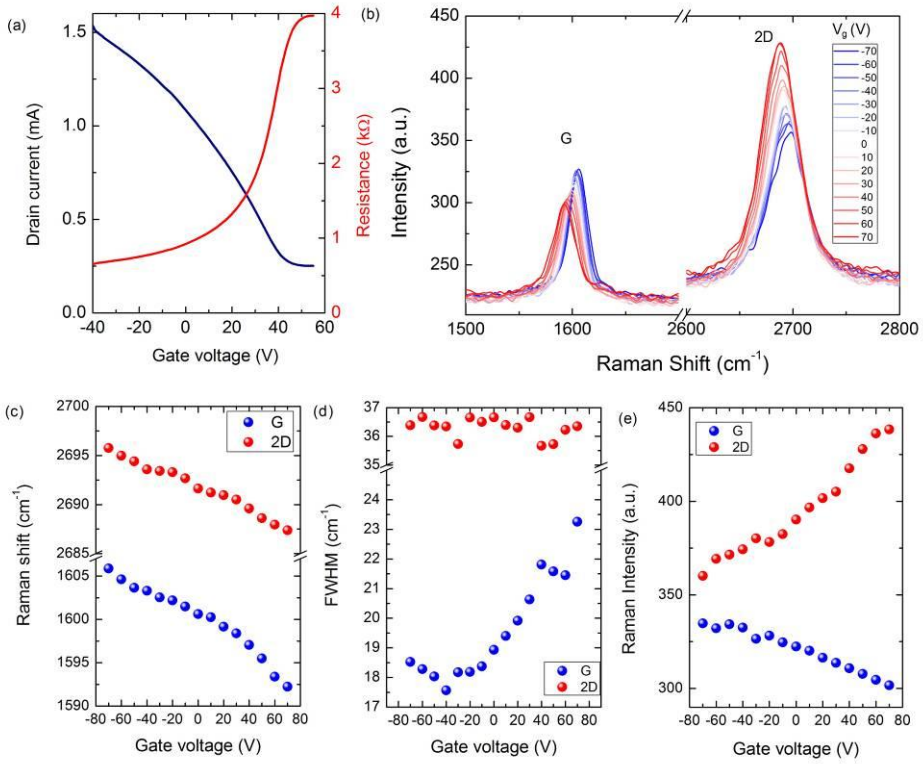
7 Grafen transitörlerden kapı-kotrollü fotoışıma

Proje kapsamındaki araştırmalar sırasında literatürde ilk defa grafen transistörlerden kapı kontrollü fotoışıma gözlemledik. Alttan kapılanmış bir grafen transistör geometrisi diğer 2-boyutlu elektron sistemlerinden farklı olarak elektron tabanlı yüzey karakterizasyon metodlarıyla incelenmesine olanak sağlamaktadır. Si-inversiyon tabaka veya GaAs hetoroyapılar gibi iki boyutlu elektron sistemleri kalın kapı metal elektrodu altında olduğu için elektron tabanlı yüzey karakterizasyon metodlarıyla incelenmesi mümkün değildir. Bu çalışmada ilk defa grafen transistörlerden gelen fotoışıma kapı volatjı ile değişimini araştırdık. Şekil 52 deneylerde kullanılan grafen transistörün şematik çizimini göstermektedir. Grafen tabakası 100 nm kalınlığında bir Si_3N_4 dilektrik üzerine transfer edidi. Altaş Si ise kapı elektrod olarak çalışmaktadır. Şekil 52 b elde ettiğimiz XPS spektrumunu göstermektedir. XPS spektrumu kapı voltajı ile farklı değişimler göstermektedir. Şekil 52 c ise C1s, O1s ve N1s çekirdek elektronlarının kapı voltaj ile değişimini göstermektedir.

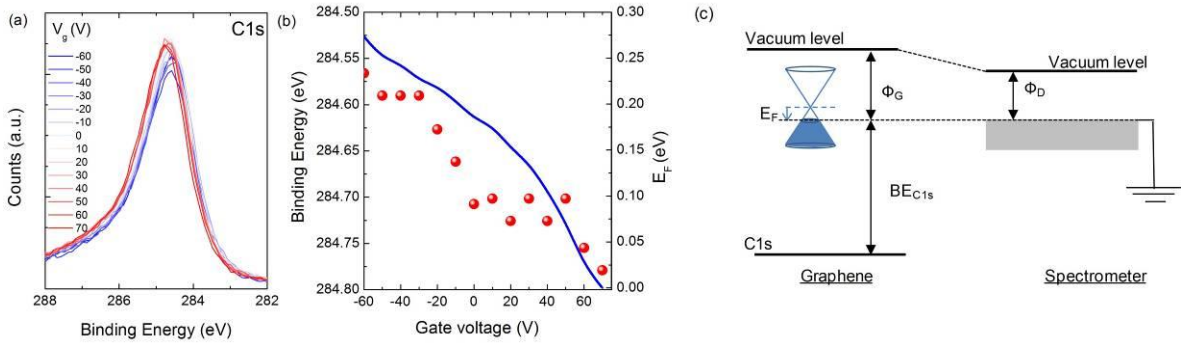


Şekil 52: *Kapı kontrollü XPS ölçümleri için kullandığımız grafen transistörün gösterimi. B) Elde edilen XPS spektrumu. (c) C1S, O12 ve N1S için XPS sinyallerinin kapı voltajı ile değişimini göstermektedir.*

İlk olarak grafen transistörlerin elektriksel karakterizasyonu yapıldı. Şekil 52 a transistörün transfer eğrisini göstermektedir. -40 V ile 50 V arasında değişen kapı voltajı ile akım 1,5 mA değerinden 0,25 mA değerine kadar azalmaktadır. Grafen transistörün direnci 0,5 kOhm'dan 4 kOhm değerine kadar yükselmektedir. Daha sonra kapı voltajı ile Raman spektrumlarındaki değişmeyi inceledik. Şekil 52 b farklı kapı voltajlarında elde edilen Raman spektrumlarını göstermektedir .

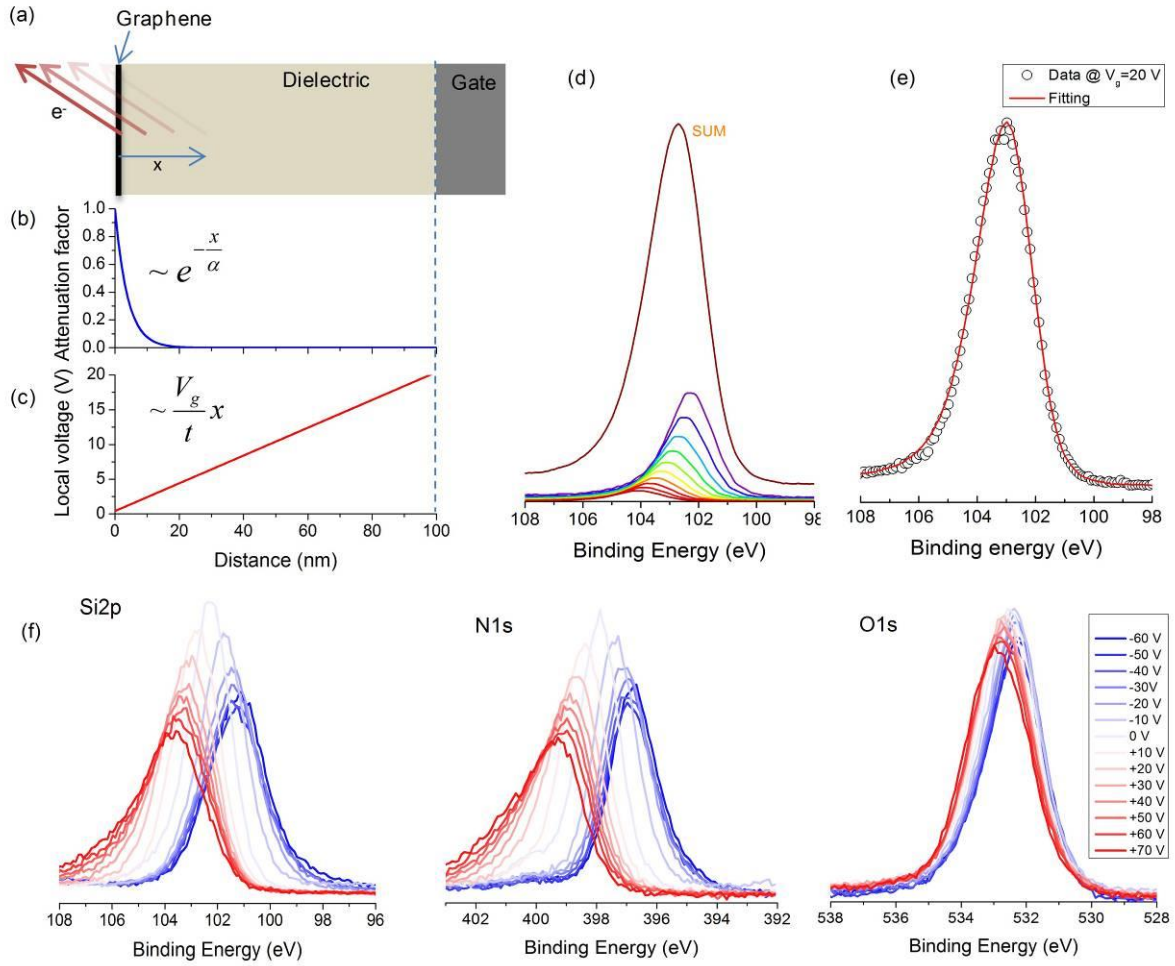


Şekil 53: *(a) XPS ölçümlerinde kullandığımız grafen transistörün elektriksel karakterizasyonu. Mavi çizgi kapı voltaj ile değişen akımı kırmızı çizgi ise transistörün toplam direncini göstermektedir. Grafen transistör tipik bir p-katkılı alttan kapılanan bir transistördür. (b) Grafen transistörde Raman spektrumlarının kapı voltajı ile değişimini göstermektedir. Grafen nin iki Raman aktif modu bulunmaktadır. G band grafenin optik fononlarını 2D bandı ise grafenin zone-edge ikinci derece optik fononlarını göstermektedir. Grafen transistörün üzerine uygulanan voltaj ile grafen üzerinde biriken yükler Fermi enerjisinin değişmesine sebep olmaktadır. (c) Raman spektrumlarından ölçülen sinyallere yapılan fitlerden elde edilen Raman frekansının 2D ve G bandı için değişimini gösteren grafik. Hem 2D hemde G bandı kapı voltajı ile değişmektedir. (d) Grafenin optik fononlarının spektral genişliğinin kapı voltajı ile değişimi. 2D badının genişliğinin değişmediği fakat G bandının genişliğinin kapı voltajı ile azaldığı gözlemlenmektedir. Bunun temel sebebi, grafenin Fermi enerjisinin değişmesiyle bazı inelastik saçılmların kapanması sonucu fononların yaşam ömrü uzamaktadır. (e) Raman şiddetinin kapı voltajı ile değişimini gösteren grafik.*



Şekil 54: *Grafen transistörden C1s çekirdek elektronlarının farklı kapı voltajlarda ölçülmüş XPS spektrumları. (b) Grafen transistörün Raman ölçümlerinden elde edilen Fermi enerjisinin XPS spektrumundan elde edilen enerji ile bağlantısını gösteren grafik. (c) C1s çekirdek elektronlarının XPS bağlanma enerjilerinin Fermi enerjisi ile değişimini gösteren mekanizma.*

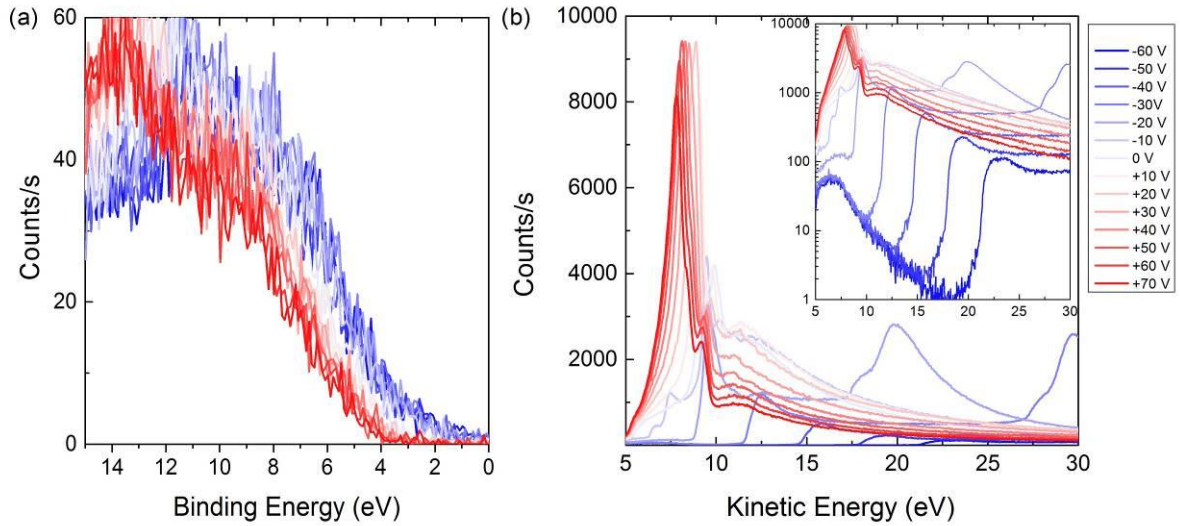
Daha sonra Raman spektrumlarından elde ettiğimiz sonuçları XPS spektrumlarındaki sonuçlar ile kıyasladık. Şekil 54 a C1s spektrumunun kapı voltajı ile değişimini göstermektedir. Şekil 54 b ise C1s bağlanma enerji değerlerinin Ramandan elde ettiğimiz Fermi enerjisi ile ilşkisini göstermektedir. XPS spektrumlarındaki bağlanma enerjisi Fermi enerjisine göre ölçüldüğü için Fermi enerjisindeki değişiklikler C1s bağlanma enerjisinde değişikliklere sebep olmaktadır.



Şekil 55: *Grafen transistörün kapı dielektrik malzemeden gelen XPS sinyallerinin kapı voltjı ile değişimini gösteren grafik.*

Daha sonra transistörün kapı dielektrik malzemesinden gelen S1p, N1s ve O1s spektrumlarını inceldik. C1s ten farklı olarak kapı voltajı ile çok fazla değişim göstermektedir. Bunun temel nedeni kapı dielektrik üzerinde düşen elektrik alanı çekirdek elektronların bağlanma enerjilerinde değişikliğe sebep olmakatdır. Şekil 55 a grafen transistörün kesit alanını göstermektedir. Yüzeyden derinlere girdikçe elektronların detektöre ulaşma ihtimali azalmakatdır. XPS yüzeyde yaklaşık 10 nm'lik bir bölgeden gelen sinyalleri

algılayabilmektedir. Kapı voltajı elde ettiğimiz XPS sinyallerinin asimetrik olmasına ve kapı voltajı ile kaymasına sebep olmaktadır.



Şekil 56: *Grafen transistörün Fermi kenar ve ikincil elektron kesit bölgesinin XPS spektrumları. Bu bölgedeki spektrumlar kapı voltajı ile çok etkili bir şekilde değişmektedir. Bu bölgede kimyasal bilginin kaybolması bu bölgelerdeki etkileri anlamamıza engel olmaktadır.*

XPS spektrumlarının Fermi kenar ve ikincil elektron kesme bölgelerinin kapı voltajı ile değişimini inceledik. Bu bölgelerde kimyasal bilgiler kaybolduğu için bu değişimlerin mekanizmaları hakkında net bir fikrimiz bulunmamaktadır. Fakat kesme bölgesi grafenin çalışma potensiyeli ve değerlik elektronları hakkında zengin bilgiler içermektedir.

8 Sonuç

Bu proje kapsamında grafen, karbon nanotüp, organik yarıiletken, MoS_2 ve kuantum parçacık gibi farklı nanomalzemelerin kullanıldığı elektronik ve optik aygıtlar üretilmiştir. Bu aygıtlardaki yarıiletken tabaka, farklı malzemelerin birlikte çalıştığı yeni nesil incefilm yarıiletken gibi davranmaktadır. Projenin ilk kısmında bu malzemelerin kimyasal buhar biriktirme metodu ile sentezlenmesi konusunda çalışmalar yürüttük. Grafen adacıklar, karbon nanotüp ağları ve düzenli karbon nanotüp dizileri sentezledik. Daha sonra bu malzemeleri mekanik transfer metodu ile entegre edip yeni nesil melez incefilm yarıieltkenler elde ettik. Grafenin elektronik bant aralığının olmaması grafen trasistörlerin on/off oranlarının 3 ile sınırlandırmaktadır. Grafen adacıkların karbon nanotüp ağları ile entegre edilerek elde ettiğimiz ince filmler belirli kanal uzunluklarında hem yüksek akım hem de yüksek on/off oranı sağlamaktadır. Bu araştırmalara ek olarak yeni nesil 2-boyutlu malzemelerden olan MoS_2 kristallerini grafen adacıklar ile birleştirerek yüksek on/off oranları ve akım değerlerine sahip alan etkili transistörler ürettik. Bu proje kapsamında yürütülen araştırmalar sırasında proje başlangıcında öngörmediğimiz farklı uygulama alanları bulduk. Bundardan birincisi, grafen-q-dot melez ince film yapısı. Bir transistör geometrisinde grafen üzerindeki yük yoğunluğunu kontrol ederek üzerinde entegre olmuş q-dotların ışımasını kontrol ettik ve farklı optik aygıtlar ürettik. Bu aygıtlar literatürde ilk defa bu proje kapsamında gösterilmiştir. Bir diğer çalışmada grafenin optik özelliklerinin kapı voltajı ile değiştiğini gözlemledik ve bu prensibi bir optik modülatör olarak kullandık. Bu çalışmamızda literatürde ilk defa grafen süperkapasitör yapısını kullanan bir optic modülatör ürettik. Diğer bir çalışmamızda grafen transistörden olan x-ray fotoelektronların kapı voltajı ile değişimini inceledik. Bu çalışmamızda grafen transistörün kapı voltajı ile Fermi enerjisi değişirken grafen tabakasından ve dielektrik tabakasından gelen fotoelektronların nasıl değiştiğini inceledik. Bu araştırmalar sırasında Kore ekibi ile ortak çalışmalar yürütüktük. Kore ekibi grafenin kimyasal özellikleri konusunda uzman bir grup. Biz CVD metodu ile grafen sentezlerken, Kore ekibi kimyasal yollar ile grafen sentezledi. İndirgenmiş grafen oksit filmlerin katalitik aktivitelerinin nasıl değiştiğini inceledik. Ayrıca kimyasal yollar ile senezlenmiş grafen kullanarak optik modülatör ürettik. Bu proje kapsamında Kore ekibi ile ortak çalışmalarımız gelişti. Bu çalışmalar sonucunda 2016 Materials Research Society Meeting'de "Optoelectronics of Two-Dimensional (2D) Materials" konusunda bir sempozyum düzenledik. Proje sayesinde grubumuz uluslararası düzeyde ortak çalışma konusunda tecrübe edinmiştir. Bu sayede grafen ve diğer iki buyutlu kristaller konusunda deneysel tecrübe sağlanmıştır.

9 Kaynaklar

Ahmed, M. and I. Dincer (2011). "A review on methanol crossover in direct methanol fuel cells: challenges and achievements." International Journal of Energy Research **35**(14): 1213-1228.

Bai, J. W., X. Zhong, et al. (2010). "Graphene nanomesh." Nature Nanotechnology **5**(3): 190-194.

Cai, J. M., P. Ruffieux, et al. (2010). "Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons." Nature **466**(7305): 470-473.

Datta, S. (1995). Electronic Transport in Mesoscopic Systems Cambridge Univ.

Dicken, M. J., L. A. Sweatlock, et al. (2008). "Electrooptic Modulation in Thin Film Barium Titanate Plasmonic Interferometers." Nano Letters **8**(11): 4048-4052.

Duan, X. G., Z. M. Ao, et al. (2015). "Nitrogen-Doped Graphene for Generation and Evolution of Reactive Radicals by Metal-Free Catalysis." Acs Applied Materials & Interfaces **7**(7): 4169-4178.

Falkovsky, L. A. and S. S. Pershoguba (2007). "Optical far-infrared properties of a graphene monolayer and multilayer." Physical Review B **76**: 153410.

Geim, A. K. and K. S. Novoselov (2007). "The rise of graphene." Nature Materials **6**(3): 183-191.

Huang, B. C., M. Zhang, et al. (2011). "Contact resistance in top-kapıd graphene field-effect transistörs." Applied Physics Letters **99**(3).

Hummers, W. S. and R. E. Offeman (1958). "Preparation of Graphitic Oxide." Journal of the American Chemical Society **80**(6): 1339-1339.

Jander, S., A. Kornowski, et al. (2011). "Energy Transfer from CdSe/CdS Nanorods to Amorphous Carbon." Nano Letters **11**(12): 5179-5183.

K.J. Tielrooij, L. O., A. Ferrier, M. Badioli, G. Navickaite, S. Coop, S. Nanot, B. Kalinic, T. Cesca, L. Gaudreau, Q. Ma, A. Centeno, A. Pesquera, A. Zurutuza, H. de Riedmatten, P. Goldner, F.J. García de Abajo, P. Jarillo-Herrero, F.H.L. Koppens (2014). "Electrical Control of Optical Emitter Relaxation Pathways enabled by Graphene." arXiv:1410.1361.

Kang, K., S. E. Xie, et al. (2015). "High-mobility three-atom-thick semiconducting films with wafer-scale homogeneity." Nature **520**(7549): 656-660.

Kim, J., H. Son, et al. (2012). "Electrical Control of Optical Plasmon Resonance with Graphene." Nano Letters **12**(11): 5598-5602.

Kocabas, C., H. S. Kim, et al. (2008). "Radio frequency analog electronics based on carbon nanotube transistörs." Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **105**(5): 1405-1409.

Kong, X. K., C. L. Chen, et al. (2014). "Doped graphene for metal-free catalysis." Chemical Society Reviews **43**(8): 2841-2857.

Koppens, F. H. L., D. E. Chang, et al. (2011). "Graphene Plasmonics: A Platform for Strong Light-Matter Interactions." Nano Letters **11**(8): 3370-3377.

Kosynkin, D. V., A. L. Higginbotham, et al. (2009). "Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons." Nature **458**(7240): 872-U875.

Li, X. S., W. W. Cai, et al. (2009). "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils." Science **324**(5932): 1312-1314.

Lin, Y. M., A. Valdes-Garcia, et al. (2011). "Wafer-Scale Graphene Integrated Circuit." Science **332**: 1294-1297.

Lin, Y. M., A. Valdes-Garcia, et al. (2011). "Wafer-Scale Graphene Integrated Circuit." Science **332**(6035): 1294-1297.

Moon, J. S., M. Antcliffe, et al. (2012). "Ultra-low resistance ohmic contacts in graphene field effect transistörs." Applied Physics Letters **100**(20).

Nagashio, K., T. Moriyama, et al. (2011). "Is Graphene Contacting with Metal Still Graphene?" 2011 Ieee International Electron Devices Meeting (Iedm).

Papasimakis, N., Z. Q. Luo, et al. (2010). "Graphene in a photonic metamaterial." Optics Express **18**: 8353-8359.

Pince, E. and C. Kocabas (2010). "Investigation of high frequency performance limit of graphene field effect transistörs." Applied Physics Letters **97**(17).

Robinson, J. A., M. LaBella, et al. (2011). "Contacting graphene." Applied Physics Letters **98**(5).

Rogers, J. A. (2008). "Electronic materials - Making graphene for macroelectronics." Nature Nanotechnology **3**(5): 254-255.

Sensale-Rodriguez, B., R. S. Yan, et al. (2012). "Broadband graphene terahertz modulators enabled by intraband transitions." Nat Commun **3**.

Son, Y. W., M. L. Cohen, et al. (2007). "Half-metallic graphene nanoribbons (vol 444, pg 347, 2006)." Nature **446**(7133): 342-342.
Tien, H. N., C. Kocabas, et al. (2015). "One-step codoping of reduced graphene oxide using boric and nitric acid mixture and its use in metal-free electrocatalyst." Materials Letters **143**: 205-208.
Wang, X. R., Y. J. Ouyang, et al. (2008). "Room-temperature all-semiconducting sub-10-nm graphene nanoribbon field-effect transistörs." Physical Review Letters **100**(20).
Wu, Y. Q., Y. M. Lin, et al. (2011). "High-frequency, scaled graphene transistörs on diamond-like carbon." Nature **472**(7341): 74-78.
Xia, F. N., D. B. Farmer, et al. (2010). "Graphene Field-Effect Transistörs with High On/Off Current Ratio and Large Transport Band Gap at Room Temperature." Nano Letters **10**(2): 715-718.
Xia, F. N., V. Perebeinos, et al. (2011). "The origins and limits of metal-graphene junction resistance." Nature Nanotechnology **6**(3): 179-184.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Yrd. Doç. Dr. COŞKUN KOCABAŞ
Proje No:	112T686
Proje Başlığı:	NANOKOMPOZİT MALZEMELER KULLANILARAK GRAFENİN ELEKTRONİK BANT YAPISININ KONTROL EDİLMESİ
Proje Türü:	Uluslararası
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İHSAN DOĞRAMACI BİLKENT Ü. FEN F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/01/2013 - 01/01/2015
Onaylanan Bütçe:	195980.0
Harcanan Bütçe:	189134.98
Öz:	2 boyutlu karbon kristali olan grafen, sıradışı elektronik bant yapısı ve geniş alanlar üzerinde sentezlenebilir olması nedeniyle hızlı elektronik uygulamalar için ümit verici bir malzeme olmuştur. Bal peteği örgüsüne sahip atomik yapısı sayesinde dogrusal bir elektronik bant yapısına sahip olan grafen üzerindeki yük taşıyıcıları çok düşük geçerli kütleye sahiptirler. Sıradışı bant yapısı, grafen üzerinden geçen akımın hem elektronlar hem de deşikler (hole) sayesinde taşınmasına olanak sağlamaktadır. Bu sıradısı elektronik özellikleri grafenin yüksek frekans elektroniğinde kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Literatürde grafen transistörlerin 100 GHz frekansına kadar çalışabildiğini gösteren çalışmalar mevcuttur. Grafen normal yarı iletken malzemelerden farklı olarak elektronik bant aralığına sahip degildir. Elektronik bant aralığının olmayışı özellikle dijital elektronik uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Bant aralığının olmamasından dolayı transistörlerden geçen akım tam olarak kapatılamadığı için, kaçak akıma sebep olmakta ve transistörün anahtarlama görevini yapmasına izin vermemektedir. Bunun yanında analog elektronik uygulamalar anahtarlama mekanizmasına ihtiyaç duymadığından grafen için daha elverişli bir uygulama alanı olmuştur. Fakat analog uygulamar için kilit role sahip güç kazanımı, granin elektronik bant aralığının olmayısından dolayı çok sınırlıdır. Hem dijital hem de analog uygulamalr için grafenin elektronik özelliklerini kaybetmeden bant aralığı oluşturmak günümüzde çözülmesi gereken bir teknolojik ve bilimsel problem olarak durmaktadır. Bu projede grafen ile birlikte farklı nanomalzemeler kullanılarak, kompozit farklı nanokompozit incefilmler üretilmiştir. Bu yarı iletken nanokompozit malzeme grafenin yüksek taşıyıcı mobilitesi ile birlikte diğer malzemelerin elektronik bant aralığını kullanarak yeni nesil bir kompozit yarıiletken oluşturacaktır. Grafen ile birlikte 3 farklı nanomalzeme, (1) karbon nanotüp ağları, (2) karbon nanotüp dizileri ve (3) organik yarı iletken (4) q-nokta ve (5) MoS2 iki-boyutlu yarıiletken malzemeler kullanılarak elektronik bant aralığına sahip olmalarına rağmen yük taşıyıcı mobiliteleri grafen kadar yüksek degildir. Bu araştırmöaların yanında çeşitli hibrit yapıları kullanarak farklı optik aygıtlar üretilmiştir. Bu proje Turkiye ve Kore arasında ortaklaşa yürütülen bir projedir. Türkiye ortağı Bilkent Üniversitesi Fizik Bölümü ile Kore ortağı Ulsan Universitesi Kimya ve Biyomühendislik bölümünden Profesör Seung-Hyun Hur ile birlikte gerçekleşmiştir. Proje kapsamında grafen-nanokompozit malzemelerin üretilesinde iki farklı metod izlenecektir; (1) kimyasal buhar biriktirme metodu, (2) çözelti metodu. Kimyasal buhar biriktirme metodu tabanlı çalışmalar Türkiye de, çözelti tabalı araştırmalar Kore de gerçekleşecektir. Elede edilen bulgular ışığında TÜBİTAK tarafından desteklenen 112T091 numaralı projemiz bir çok bilimsel yayının, konferans sunumu ortaya çıkmasına ve ışık-madde etkileşimi yönünde yeni projelerin ortaya çıkmasına vesile olmuştur.
Anahtar Kelimeler:	Grafen, karbon nanotüp, alan etkili transistör, kimyasal buhar biriktirme
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

TÜBİTAK