FARKLI KAPASİTÖR YAPILARI KULLANILARAK GRAFENİN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN AYARLANMASI

Program Kodu: 1001

Proje No: 113F278

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Coşkun KOCABAŞ

Bursiyer(ler):
1) Alp Aygar
2) Mansoor Khan
3) Shahnaz Aas
4) Ievgenia Kovalska

Nisan 2017
ANKARA

ÖNSÖZ

Bu proje raporunda TÜBİTAK tarafından desteklenen 113F278 numaralı ve “Farklı kapasitör yapıları kullanılarak grafenin optik özelliklerinin ayarlanması” başlıklı araştırma projesinden elde edilen sonuçlar detaylı bir şekilde açıklanmaktadır. Proje kapsamında grafenin üzerinde oluşan yük yoğunluğunu değiştirerek optik özelliklerini kontrol etmek için farklı süper kapasitörler üretilmiştir. Tek tabakalı ve çok tabakalı grafen elektrotlar ile metal elektrotların birlikte kullanıldığı farklı kapasitör aygıt yapıları ile grafenin optik özellikleri görünür bölgeden terahertz bölgesine kadar çok geniş bir spektral alanda kontrol etmeyi başardık. Projede geliştirilen aygıtlar için farklı uygulama alanları bulduk. Bu projede elde edilen sonuçların devamı olarak iki yeni TÜBİTAK 1001 projesi ve bir de Avrupa Birliği ERC projesi devam etmektedir.

İçindekiler

1 GİRİŞ 1
1.1 Projenin amacı 1
1.2 Elde edilen sonuçların kısa özeti: 2
1.3 Grafen tabanlı optik aygıtlar 4
1.3.1 Dalga kılavuzuna dayalı optik modülatörler 7
1.3.2 Fotonik kristal tabanlı optik modülatörler 9
1.3.3 Grafen süper kapasitör tabanlı optik modülatörler 10
1.3.4 Grafen tabanlı elektrokromik cihazlar 11
1.3.5 Plazmonik esaslı grafen optik modülatörler 13
1.3.6 Grafene dayalı uzun dalga boylu optik modülatörler 17
2 ELDE EDİLEN SONUÇLAR 20
2.1 Geniş alan grafen sentezlenmesi ve transfer işlemi (İP1, İP2) 20
2.2 Süper kapasitör üretimi ve optimizasyonu 22
2.3 Süperkapsitörlerin optik ve elektriksel karakterizasyonu (İP4) 24
2.4 Farklı kapasitör yapılarının incelenmesi 26
2.4.1 Farklı kapasitör geometrilerinin araştırılması (IP4) 28
Standart süper kapasitör yapısı 28
2.5 Elektrolit ortamının optimizasyonu (IP5) 30
2.6 Lityum tabanlı jel-elektrolit geliştirilmesi 37
2.7 Grafenin optik özelliklerinde elektron-hole simetrisinin incelenmesi 46
2.8 Grafen-altın süper kapasitörün lazer uygulamaları 55
2.9 Çok tabakalı grafenin optik özelliklerinin kontrol edilmesi 65
2.10 Grafenin tabanlı kagıt üzerinde optoelektronik aygıtların üretilmesi 76
2.11 Grafen kuantum-nokta optoelektronik aygıtlar 86
2.12 Grafenin kızılötesi bölgede optik özelliklerinin ayarlanması 96
2.13 Grafenin terahertz (THz) bölgesinde optik özelliklerinin kontrol edilmesi 106
3 SONUÇ 112
4 KAYNAKLAR 114

Şekiller listesi

Şekil 1-1. (a, b) Serbest duran grafen levhasının şematik gösterimi ve bant yapısı. Bantlar arası ve bant içi elektronik geçişler bant yapısı üzerinde gösterilmiştir. Pauli engellemesinden dolayı katkılı grafenin optik emiliminde bir boşluk oluşur. Grafen $2E_F$'den daha az foton enerjileri için şeffaftır. (c) Farklı yükleme seviyelerinde grafenin hesaplanan optik emilimi. (T =200 fs) Grafen görünür mikrodalga boyu aralığındaki çok geniş bir yelpazede elektriksel olarak ayarlanabilir. Görünürdeki etkinlik Pauli engelleme ilkesinden kaynaklanmaktadır. Fermi enerji blokları arası bant geçişleri kaydırarak $2E_F$'den daha az foton enerjileri için grafeni şeffaf yapar. Bununla birlikte, uzun dalga boyları için, grafen, yük yoğunluğu ve nakil saçılma zamanı ile tepkisini tanımlayan ayarlanabilir bir Drude metal olarak çalışır. 5
Şekil 1-2. (a-c) Grafenin elektronik ve optik özelliklerini kontrol etmek için kullanılan ayarlama (gating) mekanizmaları. (d) Kapı dielektrik ve elektrolit esaslı cihazlar arasındaki gerilim düşüşünün şematik gösterimi. Katı dielektrikler için, gerilim, grafen ve kapı elektrotu arasında doğrusal olarak düşer. Bununla birlikte, sıvı elektrolitler için, grafende çok büyük elektrik alanı oluşturan ince elektrikli çift tabakalar nedeniyle gerilim düşer. 7
Şekil 1-3. Dalga kılavuzuna dayalı optik modülatörler. (a) Silikon dalga kılavuzuna entegre grafen. (b) Bir halka rezonatörüne entegre edilmiş grafen. (c) Fiber optik dalga kılavuzuna entegre edilmiş grafen. 8
Şekil 1-4. Grafen süper kapasitör optik modülatör olarak çalışır. (a) İki geniş alanlı grafen elektrot ve elektrolit ortamı arasında oluşan paralel plakalı grafen süper kapasitörün şematik çizimi. (b, c) Gerilim yanlılığı altında grafen elektrotların bant yapısı. (d) Cihazın basit sinyal devresi modeli. (e, f) Cihazın direncinin ve kapasitansının değişimi. 9
Şekil 1-5. (a) Farklı ön gerilim voltajlarında grafen süper kapasitörün optik iletim spektrumlarının değişimi. (b) Ayıklanan Fermi enerjisi ve cihazın toplam kapasitansı. 10
Şekil 1-6. (a) Çok tabakalı grafen tabanlı esnek elektrokromik cihazların şematik çizimi. (b) Cihazın farklı ön gerilim voltajlarındaki optik geçirgenliği. (c, d) 0 ve 5 V ön geriliminde cihazın fotoğrafı. 12
Şekil 1-7. Çok katmanlı grafenin interkalasyon işlemi yoluyla elektrostatik yüklenmesi. Tek katmanlı grafenden farklı olarak, ekranlama nedeniyle alt katmanları geçmek için elektrikli çift katman oluşumu yeterli değildir. Büyük ön gerilim voltajlarında, iyonlar, çok katmanlı grafene interkalasyon yaparak, 1.5 eV'ye kadar Fermi enerjilerinin etkili kapanmasına neden olur. 13
Şekil 1-8. Değişken çok katmanlı grafen kalınlıkları ile çok tabakalı grafenin optik geçirgenliğinin modülasyonu. 13
Şekil 1-9. Plazmonik tabanlı optik modülatörler. (a) Hibrit plazmonik dalga kılavuzu optik modülatörü. Düzgün olmayan saydam ızgara, SPP'lere ışık girer ve bunlar da dielektrik ara katmanın üstünde bulunan grafen ile ayarlanır. Düzgün şeffaf ızgaralar diğer yandan SPP'leri ışık altına alır. (b) Bir cam alttaş üzerinde grafen-altın nano tel hibrit nano yapısı. Grafende optik aralıklı optik geçişleri kontrol etmek için bir elektrolit kullanılır. (c) Grafen-Ag nanopirizma yapısı bir cam alttaş üzerine yerleştirilir. Grafen ve Ag NP'lar arasındaki ayrım, ALD tarafından büyütülen bir yalıtım dielektrik tabakasıyla kontrol edilir. Enerji, Ag NP'lerinden grafene ve Ag NP'lerin sırasıyla enerji alıcıları ve vericiler olarak davranan grafene aktarır. 15
Şekil 1-10. Görünür spektrumda grafenle plazmon tınlaşımının modüle edilmesi. (A) Çeşitli uygulanan ön gerilim voltajları için melez cihazın optik aktarımı. (B) Plazmon tınlaşım frekansı (dalga boyu), uygulanan ön gerilim voltajlarıyla artar (azalır). (C) Yaklaşık 800 nm'de plazmon tınlaşımının kalite faktörü, uygulanan ön gerilim voltajlarındaki artışla birlikte önemli derecede artmaktadır. Düşük voltajlarda, grafende görünür spektrumdaki bantlar arası geçişler nedeniyle, ortamdaki grafen kaynaklı kayıp büyüktür. Yüksek voltajlarda, bantlar arası geçişler engellenir ve plazmonun kalite faktörü artar. 16
Şekil 1-11. Grafen, THz ve mikrodalga frekanslarında çalışan büyük ölçekli aktif cihazları etkinleştirdi. (a) Aktif mikrodalga yüzey. (b) Çok pikselli mekânsal THz modülatörü. (c) Değiştirilebilir radar emici yüzeyler. (d, e) Düzlemsiz aktif mikrodalga yüzeyler. 18
Şekil 2-1. Grafen sentezlenmesinde kullanılan düz bakır alttaş. 20
Şekil 2-2. Geniş alan grafenin polimer alttaş üzerine sıcak laminasyon işlemi ile transfer edilmesi. a, Sıcak laminasyon ile PVC filmin grafen kaplı bakır üzerine kaplanması. b,c, Bakır folyonun nitrik asit veya $FeCl_3$ ile aşındırılması. d, aşındırma işlemi sonunda polimer üzerinde geniş alan grafenin fotoğrafı. 21
Şekil 2-3. 2x2cm boyutlarında grafen örneklerin kalın foto direnç kaplanmış hali ve cam üzerine aktarıldıktan sonra çekilmiş fotoğrafı. 22

Şekil 2-4. Üretilen süper kapasitörlerin gösterimi. a, Cam veya kuvars gibi katı alttaşlar üzerinde üretilen grafen süper kapasitör, b, PVC polimer alttaş üzerinde üretilen süper kapasitör. 23
Şekil 2-5. Diethylmethyl(2-Methoxyethyl)Ammonium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide iyonik sıvı ile üretilmiş süper kapasitörün kaçak akımının voltaja göre değişimi. 24
Şekil 2-6. Polimer alttaş üzerinde üretilen grafen süper kapasitörün direnç ve kapasitans değerlerinin voltaj ile değişimi. 25
Şekil 2-7. a, Polimer alttaş üzerinde üretilmiş grafen süper kapasitörün görünür ve yakın IR bölgesindeki optik geçirgenliğin volaj ile değişimi. b, Optik geçirgenlikten elde ettiğimiz Fermi enerjisinin voltaj ile geçirgenliği. c, Fermi enerjisinden elde ettiğimiz grafen elektrotlar üzerindeki yük yoğunluğunun voltaj ile değişimi. 25
Şekil 2-8. Rezonant aygıt yapısı ile grafenin optik soğurmasının arttırılması: a,b, Cam ve 100 nm Si_3N_4 kaplı altın üzerine aktarılmış grafenin gösterimi. Cam üzerindeki grafen tabakası sadece %2 civarında optik soğurma gösterirken ince bir dielektrik kaplı altın üzerine aktarılmış grafen %12 ye kadar soğurma sağlayabilmektedir. Dielektrik malzemenin kalınlığı λ/4 olduğunda soğurma maksimum olmaktadır. c, Optik soğurmanın artmasını çoklu yansımalardan oluşan girişim sağlamaktadır. d, Cam üzerinde ve 100 nm S_3N_4 kaplı altın yüzeyine aktarılmış grafenden elde edilen optik soğurma spektrumları. 27
Şekil 2-9. Rezonant modülatör yapısı: Grafenin optik soğurmasını artırmak için kullandığımız tınlaşım yapısı ile üretilen yansıma tipi optik modülatör. b, Aygıttan elde edilen yansımanın voltaj ile kontrol edilmesi. 28
Şekil 2-10. a, Standart grafen süper kapasitör optik modülatör. b, Optik geçirgenliğin voltaj ile değişimi. c, Optik geçirgenlikten elde edilen Fermi enerjisinin voltaj ile değişimi. 29
Şekil 2-11. a, Grafen-altın süper kapasitörün yapısı. b, Yansımanın farklı kapı volatjlarındaki modülasyonu. c, Grafen elektrod Fermi seviyesinin voltaj ile değişimi. 29
Şekil 2-12. Grafen-altın kapasitörün geçirgenlik modunda çalıştırılması. B, Farklı voltajlarda optik geçirgenliğin değişimi. c, Grafen elektrodun Fermi seviyesinin voltaj ile değişimi. 30
Şekil 2-13. Proton tabanlı elektrolit ile iyonik sıvının karşılaştırması: a, Proton tabanlı elektrolit ile üretilmiş süper kapasitörün geçirgenliğinin voltaj ile değişimi. b, Optik geçirgenlik grafiklerinden elde edilen Fermi seviyesinin voltaj ile değişimi. c, Kapasitansın voltaj ile değişimi. 31
Şekil 2-14. Üretilen elektrolitik kapasitör. Bu kapasitör grafen elektrotlar üzerine ince dielektrik malzeme kaplayarak uygulanacak voltajı ve dolayısıyla grafen üzerinde biriken yük yoğunluğunun artması için tasarlanmıştır. 31
Şekil 2-15. (a-c) Farklı kalınlıkta dielektrik kaplı grafen elektrotlar ile üretilmiş elektrolitik kapasitörlerin optik modülasyonu. (d) Elde edilen optik modülasyonun dielektrik kalınlığına göre değişimi. 32
Şekil 2-16. Farklı kalınlıktaki dielektrik film kullanarak ürettiğimiz optik modülatörlerin, fermi seviyesinin voltaj ile değişimi. 33
Şekil 2-17. Grafen-altın ve grafen-grafen kapasitörün karşılaştırmalı analizi. Grafen iki boyutlu bir elektrot olduğu için yüzey kapasitansı çok düşüktür ve yüzey direnci yüksektir. Dolayısıyla elektrotlar arasına uygulanan voltaj grafenin yüzey kapasitasından dolayı asimetrik olarak düşmektedir. Bu asimetri grafen elektrotlar üzerine farklı yüklerin birikmesine sebep olmaktadır. Grafen altın kullanıldığında aygıtta sadece bir grafen elektrot olduğu için ve altının yüzey direnci az olduğu için grafen üzerinde daha düşük voltajlar ile daha fazla yük birikmesi sağlanmaktadır. 35
Şekil 2-18. (a) Grafen-grafen ve (b) grafen altın yapısının farklı voltajlarda optik geçirgenlikteki değişim spektrumu. (c) Grafen kapasitörlerin kayıp değerlerinin voltaj ile değişimi. 36
Şekil 2-19. XRD grafikleri. (a) 2-Ltf-$C_{18}E_{10}$ (I) taze, (II) 1 gün, (III) 1 hafta, and (IV) 2 hafta ve (b) 8-Ltf-$C_{18}E_{10}$ mol oranlı (I) taze, (II) 1 gün, (III) 1 hafta, and (IV) 5 hafta. 39
Şekil 2-20. Ltf-$C_{18}E_{10}$ XRD grafikleri. 40
Şekil 2-21. Normalize ATR-FTIR grafikleri. 40
Şekil 2-22. xLtf/$C_{18}E_{10}$ örneklerinin ATR-FTIR grafikleri. (a) 2 saat, (b) 10 saat, and (c) 18 saat, (d) 24 saat. 41
Şekil 2-23. xLtf/$C_{18}E_{10}$ örneklerinin kütle ve iletkenlik değişimi. 42
Şekil 2-24. Grafen temelli jel elektrolit (xLtf/$C_{18}E_{10}$) içeren optik modülatörler. (A) Ltf tuzu esaslı sıvı kristalin jel elektrolit ile doldurulmuş bir grafen-altın superkapasitörün şematik gösterimi. LLC sistemi 8Ltf/$C_{18}E_{10}$ mol oranına sahiptir. (b) Farklı uygulanan öngerilimleri için, gelen ışığın dalga boyuna karşı Ltf tuzu bazlı sıvı kristal jel elektrolit ile doldurulmuş grafen süper kondansatörün normalize iletim değişimi. Uygulanan voltajın bir fonksiyonu olarak grafenin Fermi enerji seviyesinin (c) xLtf/$C_{18}E_{10}$ mol oranına göre optik performansı. 43

Şekil 2-25. (a) Yüksek yük seviyelerinde grafenin optik emiliminin ölçümü için kullanılan cihaz düzeneği. (B) Grafen ve bantlar arası elektronik geçişlerin bant yapısı. $2\Delta E_F$'den daha düşük enerjilere sahip bantlar arası geçişler Pauli bloklaması tarafından engellenir. 47
Şekil 2-26 (a) Farklı yükleme seviyesindeki grafenin optik geçirgenlik spektrumu. Spektrumlar, nötür yük noktasında kaydedilen spektrum ile normalize edildi. Delik ve elektron katkısı kapı elektrodunun polaritesini değiştirerek elde edildi. (B) Elde edilen Fermi enerjisi, etkin kapı voltajının bir fonksiyonu olarak kaymaktadır. (C) Elektron-delik katkısının değişmesiyle Fermi enerji kaymasının karşılaştırılması. 48
Şekil 2-27. Fazla ve eksik yüklü grafenin optik emilim spektrumu (kırmızı: +0.2 ve mavi: birim hücre başına -0.2). (a) Sanal dielektrik fonksiyonu ve (b) Sanal optik iletkenlik. 51
Şekil 2-28. (a) Elektron (turuncu) ve (b) Delik (yeşil) katkılı grafenin sanal optik iletkenlik spektrumu.52
Şekil 2-29. Solda: Dirak konisi etrafında büyütülmüş bant yapısı ve katkılı elektron (+ 0.2 / birim hücre) ve delik (-0.2 / birim hücre) katkılı grafenin ilgili Fermi seviyeleri. Sağda: Optik emilme başlangıçlı kesme “cutoff” değerleri ile belirlenen, elektron ve delik katkılı durumların ilgili Fermi seviyeleri 53
Şekil 2-30. Çok tabakalı grafenin esnek yüzeylerde sentezi ve karakterizasyonu. A) Esnek PVC yüzeyler üzerine geniş alan çok tabakalı grafenin laminasyon işlemi ile aktarılması. Çok tabakalı grafen elektrotları metal folyolar (bakır veya nikel) üzerinde sentezlendi, daha sonra grafen kaplı taraf üzerine 75 μm kalınlığında PVC film lamine edildi. B) Metal folyoların aşındırılması, PVC desteğinde esnek çok tabakalı grafen elektrotlar ile sağlandı. C) Esnek çok tabakalı grafen elektrotlarını gösteren fotoğraf. D) bakır ve nikel folyolar üzerinde sentezlenen numunelerin Raman spektrumları. E) Farklı sıcaklıklarda nikel üzerinde yetiştirilen çeşitli kalınlıklar için grafen elektrodların optik geçirgenlik spektrumu. F) Çok katmanlı grafenin katman direncinin (mavi eğri) ve optik emiliminin (kırmızı eğri) katman sayısı ile değişimi. 67
Şekil 2-31. Grafen elektrokromik cihazlar: a) Grafen elektrokromik cihazın odaklanmış görünümüdür. Cihaz, iki tane grafen kaplı PVC yüzeyi yüz yüze tutturarak ve grafen elektrotları ayıran boşluğa iyonik sıvı ekleyerek oluşturulmuştur. b, c, sırasıyla 0 ve 5 V gerilim uygulanmış cihazların fotoğrafları. Bilkent Üniversitesi logosunun resmi [I.D. Bilkent Üniversitesi 'den telif hakkı izni] 5 V'de görünür. Gösterilen cihaz, her biri ~78 katmana sahip olan 925 °C'de sentezlenen iki çok tabakalı grafen elektrottan müteşekkildir. D) 0 ila 5 V arasındaki uygulama voltajı altında cihazın geçirgenlik spektrumu. E) Uygulanan voltajla (800 nm'de) geçirgenlik değişimi. F) Grafen elektrotların Raman spektrumlarının uygulanan gerilim altında değişimi. G-i) önerilen işletim rejimlerinin şematik gösterimi, yani sırasıyla nötür, yük birikimi ve interkalasyon. 68
Şekil 2-32. Grafenin cihaz performansı üzerindeki etkisi ve kalınlığı: a-f, MLG'nin farklı kalınlıktaki çeşitli elektrokromik cihazların geçirgenlik spektrumu (0 ila 5V arasında uygulanan voltaj altında). a-c'de gösterilen cihazlar, bakır üzerinde büyütülmüş MLG'yi kullanırken, d-f'de gösterilen cihazlar nikel folyolar üzerinde büyütülen MLG'yi kullanmaktadır. Yerleştirme, tahmini grafen katmanlarını gösterir. Renk çubuğu, uygulanan voltajı gösterir. g, h) Sırasıyla bakır ve nikel folyolar üzerinde büyütülen MLG'yi kullanarak ECD'nin geçirgenliğinin (800 nm'de) değişimi. i) Maksimum optik modülasyon tahmini grafen katmanlarına bağlı olarak çizildi. 71
Şekil 2-33. Grafen elektrokromik cihazların şarj ve deşarj özellikleri: a) Grafenin elektrokromik cihazlarının eş zamanlı elektriksel ve optik karakterizasyonu için kullanılan deneysel düzeneğin şematik gösterimi. b) 0.5 V/s tarama hızında 635 nm'de akım-voltaj ve c) geçirgenlik-voltaj eğrileri. d) Farklı tarama hızları için akım voltajı ve e) geçirgenlik gerilimi. f) Maksimum akım ve g) tarama hızına karşı maksimum optik modülasyon. h) Cihazın 635 nm'de optik anahtarlama özellikleri. i, j) Tek bir anahtarlama çevrimi için geçirgenliğin ve şarj akımının zamanla değişimi. k, l) açık durumdaki (5 V'da) ve kapalı durumda (0 V) iletkenliğin uzun süreli kararlılığı. m,n) açık ve kapalı durumdaki iletkenliğin haritası. 72
Şekil 2-34. Çoklu pikselli görüntüleme aygıtı: a) 3 x 3 esnek elektrokromik aygıt dizilerinden oluşan çok pikselli görüntüleme aygıtının şematik gösterimi. B) Üretilen esnek çok pikselli cihazın fotoğrafı. C) Satranç tahtası desenini üreten farklı voltajlar altında cihazın fotoğrafları. D) Aygıtın farklı yeniden yapılandırılabilir desenlere sahip 5 V gerilim altındaki fotoğrafları. 74
Şekil 2-35. Grafen tabanlı yansıtıcı elektrokromik cihazlar: a) Yansıtıcı grafen elektrokromik cihazın şekli, altın ve çok katmanlı grafen elektrotlardan oluşur. B,c) Üretilmiş cihazın sırasıyla 0 ve 5 V gerilimdeki fotoğrafı. D) uygulanan farklı voltajlar altında cihazların yansıma spektrumlarının modülasyonu. E, Esnek çoklu piksel yansıtma cihazının fotoğrafı. F, g, Satranç tahtası desenini üreten 0 ve 5 V gerilim altındaki yansıtıcı cihazın fotoğrafları. 75
Şekil 2-36. Kağıt üzerinde çok katmanlı grafen: a, Baskı kağıdı üzerine aktarılan çok tabakalı grafen fotoğrafı. b, grafen kaplanmış kağıt yüzeyinin konfokal mikroskop görüntüsü. RMS yüzey pürüzlülüğü

yaklaşık 3 μm. c, ML-grafen ile kaplanmış kaba kağıt yüzeyinin konfokal mikroskop görüntüsü. d, kağıt üzerinde grafen tabakasının enine kesit ve kenar tarama elektron mikroskobu. Parlak alan, kağıdın elektrostatik yüklenmesinden kaynaklanmaktadır. RMS yüzey pürüzlülüğü 3 μm civarındadır. e, çıplak kağıt yüzeyinin (kırmızı eğri) ve grafen kaplı yüzey (mavi eğri) 650 nm'de bir enine kesit saçılması. Siyah eğri Lambert kosinüs modelini göstermektedir. Yapılışı saçılma konfigürasyonunu gösterir. f, ML-grafenin-kağıt üzeri farklı sıcaklıklarda sentezlenen tabaka direnci. g, ML-grafen-kağıt üzeri çeşitli katlanabilir yapılandırmaları için direnç değişimi. Yapıştırma, katlanmadan sonra oluşan yapısal kusurları gösterir. 78
Şekil 2-37. Kağıt üzerinde elektrik kontrollü renk değişikliği. a, grafen tabanlı elektronik kağıdın şematik gösterimi kağıt alt tabakalar üzerinde, iki çok katmanlı grafen elektrot oluşur. Oda sıcaklığında iyonik sıvı kağıda batırılır. b, çeşitli ön gerilim altında imal edilen cihazın c, fotoğrafları. d, e, optik mikroskop ML-grafen kenarının görüntüleri f, 4-0 V arasında saçılma kesiti (600 nm dalga boyunda). g, renk değişikliği yoğunluğu. h, zamansal seyri sırasında sırasıyla interkalasyon ve de-interkalasyon çevrimleri. 79
Şekil 2-38. Kağıt ML-grafen elektrik ve optik karakterizasyonu. a, grafen elektrotlar arasındaki öngerilimi 0 ile 4 V değişirken interkalasyon işlemi sırasında ML-grafen tabakasının direnç değişimi gösterilmektedir. Dört noktalı ölçüm sisteminin şematik gösterimi. b, farklı ön-gerilim voltajlarında ML-grafenin optik geçirgenliği. c, iyonik sıvının interkalasyon boyunca ML-grafen için kaydedilen Raman spektrumu. 81
Şekil 2-39. Kâğıt üzerindeki düzlemsel, üç boyutlu ve renkli görüntüleme aygıtları. a, bir çizici kullanılarak izole elemanların MLG elektrot üzerinde imal edilmesinin şematik gösterimi. b, işletme cihazının fotoğrafı. İzole edilen elementlerin rengi ayrı ayrı kontrol edilebilir. c, 3-boyuta düzlemsel kağıt cihazı katlanmasıyla elde edilen 3D kağıt ekran. Ekran elemanları düzlemsel cihaz üzerinde desenlenmiştir. d, arka aydınlatma ile işletme cihazının fotoğrafı. Çok katmanlı grafen elektrot, katlanmadan sonra elektriksel sürekliliğini korur. e, iki ML-grafin elektrotlar arasında sandviçlenmiş kağıt üzerine baskı ile renkli toner oluşturduğu renk cihazının şematik çizimi. e, f, 0 ile 4 V gerilimde çalışma tertibatının fotoğrafı. 82
Şekil 2-40. Multipixel kağıt ekran: a, desenli MLG elektrot 5x5 dizisi kullanarak multipixel kağıt ekran. Grafen elektrotlarının genişliği ve uzunluğu sırasıyla 5 mm ve 2.5 cm'dir. b, bağlanmış kablo ile imal kağıt ekranın fotoğrafı. c, elektronik bir anahtar kutusu ile kontrol çeşitli voltaj konfigürasyonları adresleme pasif matris kullanılarak kağıt ekranda yeniden konfigüre desenin fotoğrafı. 83
Şekil 2-41. Üretim ölçeğinin büyütülmesi. a, Ni folyolar üzerinde çok katmanlı grafen sürekli olarak kimyasal buhar birikimi ile üretilir. b, sıcak laminasyon kağıt yüzeye Ni folyodan çok tabakalı grafen aktarılması işlemi. Kağıt yüzeyi kısmen grafen tabakasını tutan ve elektrolitin nüfuz etmesine izin veren bir polimer yapıştırıcısı ile kaplanır. c, A4 boyutunda baskı kağıt transfer tabakalı grafen fotoğrafı. 84
Şekil 2-42. QD'lerin geri dönüşümsüz floresans söndürme. (a) Grafenin yüzeyine yakın QD floresan sönmesini ölçmek için kullanılan numune görünüş şeması. Yığılmış görüntüler, çeşitli ara kat kalınlıkları ile QD'lerin floresan ışımasını göstermektedir. Numunelerin yarısı grafen ile kaplanmıştır. (b) QD'lerin ışıma spektrumu. (c) QD-grafen mesafesine göre QD'lerin nispi floresan yoğunluğu. Kesintisiz çizgi, Förster tipi enerji transfer modelini kullanarak montaj sonuçlarını göstermektedir. Noktalı çizgi bağlantısı elde edilen Förster kıritik mesafesine (d_0 = 18 nm) işaret eder. (d) Çeşitli ara kalınlık için QD yarı ömür izleri. (e) Ölçülen yarı ömür süresinin Grafen-QD mesafesine bağımlılığı. Kırmızı hesaplama sonuçlarını göstermektedir. 88
Şekil 2-43. QD'lerin tersinebilir ışıma söndürmesi. (A) Görünür spektrumdaki bantlar arası elektronik geçişlerin bloke edilmesi yoluyla QD'lerin ışıma söndürmesini kontrol etmek için kullanılan elektrolit kapılı grafen yongaların yakından şematik görünümü (B - C) sırasıyla, düşük ($2E_F < E_{QD}$) ve yüksek katkılama ($2E_F > E_{QD}$) seviyelerinde QD'lerin ve grafen arasındaki kapı kontrollü tınlaşım enerji transferinin şematik temsili. (D) Grafen elektrot direncinin geçit voltajı ile değişimi. Ölçülen direnç ayrıca yaklaşık 1 kΩ'luk temas direncini de içerir. (E) Çeşitli kapı voltajları için 655 nm'de QD ışımasının kaydedilmiş spektrumları. (F) Kapı voltajı ile QD'lerin ışıma yoğunluğunun değişim. (G) Dielektrik kalınlığının bir fonksiyonu olarak ışıma yoğunluğundaki değişim. Ek, QD fotoışımasının merkez dalga boyunun değişimini göstermektedir. 89
Şekil 2-44. Yüksek katkılı grafenin optik karakterizasyonu (A) 0 ila 3 V'luk çeşitli kapı voltajlarda bantlararası geçişlerinin Pauli engellemesi nedeniyle grafen geçirgenliği spektrumlarının değişimi. (B) $2E_F$ kesme dalga boyu ile basamak benzeri geçirgenlik spektrumları. Kırmızı çizgi, QD ışıma enerjisini (~ 2 eV) ve siyah çizgi, QD'ler ile grafen arasındaki enerji transferini engellemek için gerekli kapı voltajını (~2.8 V) göstermektedir. (C) 0 V ve 4 V kapı voltajlarında Raman spektrumları.

Raman spektrumları 632 nm lazer kullanılarak kaydedildi. Dikey çizgiler 0 V'de G ad 2D bandlarının Raman frekansını belirtir. 91
Şekil 2-45. QDS tersinir ve spektral anlamda seçici ışıma söndürme. (A - B) Farklı Fermi enerjilerde grafen yüzeyi üzerindeki birden fazla QD'nin ışıma söndürmelerinin şematik gösterimi. (C-D) Farklı Fermi enerjilerle grafen bant yapısı. Oklar farklı QD'lerin bantlar arası geçişlerini temsil eder. Okların uzunluğu ve rengi enerjilerini temsil eder. (E) 0 V (mavi çizgiler) ve 4 V (kırmızı çizgiler) kapı voltajlarında 625 nm'de (2 eV), 655 nm (1.89 eV) ve 705 nm (1.75 eV) ışıma dalga boylarında değişik QD'lerden kaydedilen ışıma spektrumları. Spektrumlar, her QD için 4V'taki yoğunluk ile normalize edilmiştir. (F) Uygulanan kapı voltajlarının fonksiyonu olarak QD fotoışıma yoğunluğunun değişimi. 92
Şekil 2-46. Aktif ısı yüzeyler: Çok-tabakalı-grafen elektrotdan oluşan aktif termal yüzeyin şematik çizimi, bir gözenekli polietilen membran RTIL ve ısı dirençli naylon üzerine kaplanmış bir arka altın elektrodu ile ıslatılmış. b etkin ısı yüzeyin çalışma prensibi şematik temsili. Yüzeyin emissivitesi anyonların grafen katmanlarına eklenmesiyle bastırılır. c ve d sırasıyla 0 ve 3 V, gerilim önyargı altında yazar taraftan yerleştirilen cihazın ısı kamera görüntüleri. 98
Şekil 2-47. Gerilim kontrollü termal ışıma: a ve b üretilen geniş alanlı cihazların sırasıyla 3 V, 0 V voltaj gerilimleri altında termal kamera ile alınan termal görüntüleri. Sıcak bir plaka üzerine yerleştirilir cihazı farklı ön-gerilim voltajlarında istenilen sıcaklıkta göstermek mümkündür. c, cihazdan çıkan termal ışımanın geniş bir bant aralığında uygulanan gerilim voltajı ile değişimi. d, 10 μm dalga boyunda yayılan termal enerji (mavi çizgi) ve bu enerji kullanarak hesaplanan ışıma değerlerinin (kırmızı dağınık verileri) voltaj bağımlılığı. Termopil termal radyasyon sensorü sıcak bir plakaya oturtulan cihazdan yaklaşık 1 cm uzağa yerleştirilmiştir. Işıma oranı, referans olarak karbon nanotüp ormanı kullanılarak hesaplanmıştır. Grafik içindeki şekil termal radyasyonun gerilim bağımlılığını ölçmek için kullanılan deneysel düzeneği gösterir. e, çok katmanlı grafenin yüzey direnci öngerilime karşı çizilmiştir. Grafik içindeki şekil dört noktalı ölçüm sistemini gösterir. 100
Şekil 2-48. Etkin ısı yüzeylerin karakterizasyonu. a XPS kullanımını gösteren deneysel kurulum. b İyonik sıvıların kimyasal yapısı. Pozitif ve negatif yüklü azot iyonları, interkalatların kimyasal içeriğinin izlenmesini sağlar. c gerilim altında bulunan cihazın yüzeyi kaydedilen XPS spektrumları 4 V ve 0 V gerilimleri altında alınmıştır. Spektrumlar ultra yüksek vakumda (10^{-8} torr) kaydedildi. d, e, normalize edilmiş C1s, N1s ve F1s bağlanma enerjisi yoğunluklarının değişimi. f, C1s ve F1s'in bağlanma enerjisinin değişimi. N1s XPS spektrumları pozitif ve negatif öngerilimleri için yük dengesizliği göstermektedir. 102
Şekil 2-49. Uyarlanabilir termal gizleme sistemleri: Isı görünümü değişken arka sıcaklığa eşleştirebilen düzeneğin şematik çizimi. B Cihazın yüzey sıcaklığı ile arka plan sıcaklığının zamana bağlı değişimi. C bir yüzeyin görünür ısısı farklı ışıma ile gerçek vücut sıcaklığına karşı çizilmiştir. Çizgiler hesaplamaları gösterir ve dağınık noktalar ölçülen verileri temsil eder. d (Şekil 1a verilen cihaz düzeneği için 7-14 μm dalga boyu arasında) çok katmanlı grafen ortalama emisyon değeri ile grafen katman sayısı arasındaki ilişkiyi gösterir. 0.8 ışımasının maksimumu 100 tabakanın etrafında elde edilir. Dağınık grafik, 0 ve 3.5 V ön gerilim voltajlarında ölçülen değerleri göstermektedir. 104
Şekil 2-50. Multipixel aktif termal yüzey. a, 2x2 cm^2 bir alana sahip tek tek kontrol edilebilir 5x5 piksel dizileri kapsayan cihazın fotoğrafı. Pikseller baskılı bir devre kartı üzerindeki yamalı altın elektrotlar tarafından tanımlanır ve üstteki grafen katmanı toprak elektroduna bağlanır. b, üç farklı gerilim yapıları için (55 ° C'ye kadar ısıtıldı), cihazın termik görüntüleri; tüm pikseller topraklanmış (altta), tüm pikseller -3.5 V (orta) voltajlı ve pikseller alternatif olarak 0 ile -3.5 V arasında voltajlı. c, b Gösterilen cihazın belirgin sıcaklığının hat profili. d, cihazın belirgin sıcaklığının zamana bağlı farklı gerilim konfigürasyonları arasındaki değişimi. e, Üretilen cihazlar ile yazılan "HELLO" yazısı. 105
Şekil 2-51. (a) 5x5 dizi grafen superkapasitörlerden oluşan THz SLM'in şematik çizimi. (b) Bir baskılı devre kartına monte edilmiş şekilde imal edilen cihazın fotoğrafı. Tek bir pikselin boyutu 8x8 mm^2'dir. 107
Şekil 2-52. (a) - (d) Çeşitli voltaj yapılarına sahip SLM'nin 0.37 THz frekansında kaydedilen THz geçirgenlik görüntüleri. (e) Cihazın, 0.37 THz'de, polarizasyon geriliminin bir fonksiyonu olarak geçirgenliği. (F) 0 ve 2 V'luk geriliminde geçirgenliğin haritası. (G) Cihazın kapasitansının (sol eksen) ve gerilim voltajının bir fonksiyonu olarak tahmini şarj yoğunluğunun (sağ eksen) değişimi. Üst ve alt grafen elektrotların Dirak noktaları ile iki ayrı minimizasyon ilişkilidir. (H) Farklı frekanslarda gerilime bağlı geçirgenlik. 109
Şekil 2-53 (A) 0, 1 ve 2 V gerilimde kaydedilen THz sinyali. (B) Frekansa bağlı değişim. Kırmızı noktalar, mm-dalga/THz sistemimiz ile kaydedilen verileri göstermektedir. 110
Şekil 2-54. (A) Cihazın kesitinin şematik gösterimi ve (b) farklı voltajlarda grafen elektrotlardaki yük dağılımı (c) Topraklanmış sıra boyunca THz iletisinin hat profili. (D) Tek pikselin voltajı ile modülasyon ve parazit değişimi. 111

Şekil 2-55 (a) Tek katmanlı grafenin THz heasplanmış geçirgenliği. (B) Grafen cihazının benzeşim THz geçirgenliği. 112

Özet

Grafenin atomik kalınlığı, optik geçirgenliği, geniş bir spektrumda ışığı soğurması ile birlikte elektriksel olarak kontrol edilebiliyor olması yeni nesil optoelektronik aygıtlar için bir platform oluşturmaktadır. Işık-grafen etkileşmesi bantlar arası ve bant içi elektronik geçişler ile belirlenmektedir. Grafenin Fermi enerjisinin elektriksel olarak ayarlanmasıyla bu elektronik geçişler kontrol edilebilir. Özellikle Fermi enerjisi gelen ışığın enerjisinin yarısı kadar değiştiğinde bantlar arası elektronik geçiş kapanır ve grafen optik olarak geçirgen hale gelir. Bu şekilde, grafenin optik özelliklerini elektrik ile kontrol etmek yeni nesil optoelektronik aygıtların üretilmesine olanak sağlamaktadır. Fakat bu aygıtların görünür bölgede çalışması için çok yüksek yük yoğunluklarına ulaşılması gerekmektedir. Literatürdeki çalışmalar genel olarak dielektrik kapasitör kullanılarak optik modülasyon elde etme ile çalışmaktadır. Fakat kullanılan dielektrik kapasitörler, elektriksel kırılma nedeniyle bu aygıtların görünür bölgede çalışmasını engellemektedir.

Bu proje kapsamında farklı kapasitör yapıları kullanarak grafenin üzerindeki yük yoğunluğu 10^{14} 1/cm^2 ve Fermi enerjisi 1 eV seviyelerine kadar kontrol edildi. Bu sayede görünür bölgeden terahertz bölgesine kadar çok geniş bir aralıkta optik özellikleri voltaj ile değişebilen aygıtlar üretildi. Projede elde edilen sonuçlar ana başlıklarıyla şu şekilde özetlenebilir; (1) farklı süper kapasitör yapıları geliştirildi, (2) farklı elektrolitik ortamlar incelendi, (3) tek ve çok tabakalı grafenin görünür bölgede optik özellikleri kontrol edildi, (4) kağıt üzerinde grafen tabanlı optoelektronik aygıtlar üretildi, (5) grafen ve kuantum parçacıkların birlikte kullanıldığı optoelektronik aygıtlar üretildi, (6) grafen süper kapasitörler lazer sistemlerinde kontrollü soğurucu olarak kullanıldı, (7) kızıl ötesi bölgede grafenin optik özellikleri kontrol edildi ve termal kamuflaj uygulamaları incelendi, (8) terahertz bölgesinde grafenin optik özellikleri incelendi ve aktif terahertz aygıtlar üretildi.

Bu projede elde edilen sonuçlar prestijli bilimsel dergilerde 6 makale ve bir kitap bölümü olarak yayınlandı. Projede elde ettiğimiz sonuçlara dayanarak 2 yeni TÜBİTAK 1001 projesi ve bir Avrupa Birliği (ERC) projesi başlatıldı. Bu proje kapsamında yapılan bilimsel çalışmalar proje yürütücüsünün akademik kariyerine büyük katkı sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Grafen, optik, optoelektronik, 2-boyutlu yarıiletkenler, alan etkili transistor, kimyasal buhar biriktirme, süper kapasitör

Abstract

Monoatomic thickness, optical transparency and broad-band absorption of graphene together with gate-tunable carrier density, provide unique platform for electro-optical devices. Graphene interacts with light through inter-band and intra-band electronic transitions. By electrical tuning of the Fermi energy of graphene, the inter-band transition with energies less than two times the Fermi energy can be blocked due to Pauli blocking resulting transparent graphene. Ability to control these transitions by electrostatic doping provides new tools for optoelectronic devices. Controlling inter-band transitions of graphene in the visible and near infrared wavelength, however, requires much higher carrier concentrations. In this way, electrical control of the optical properties of the graphite allows the production of next generation optoelectronic devices. However, very high load densities must be achieved for these devices to operate in the visible region. Studies in the literature generally try to obtain optical modulation by using dielectric capacitors. However, the dielectric capsules used prevent these devices from operating in the visible region due to electrical breakdown.

In this project, the charge density on the graphene was controlled up to 10^14 1 / cm2 and the Fermi energy was controlled to 1eV levels by using different capacitor structures. Voltage controlled devices operating in a very broad spectral range from visible to terahertz regions were produced. The main results of the project can be summarized as follows; (1) different super-capacitor structures were developed, (2) different elektrolitik media were examined, (3) the optical properties of the single and multilayered graphene were studied at the visible region, (4) grafene based optoelectronic devices were produced on paper, (5) new optoelectronic devices with graphene integrated with quantum dots were fabricated (6) graphene supercapacitors were used as controlled saturable absorbers in laser systems, (7) the optical properties of the graphene in the infra-red spectra were studied and thermal camouflage applications were examined, (8) the optical properties of the graphene in the terahertz region were investigated and active Thz devices were produced.

The results of this project were published in six prestigious scientific journals and a book section was published. Based on the results that we have achieved in the project, two new TÜBITAK 1001 projects and a European Union (ERC) project have been launched. The scientific studies carried out under this project have contributed to the academic career of the project manager.

Keywords: Grafen, optics, optoelectronics, 2-dimensional semiconductors, field effect transistor, chemical vapor deposition, supercapacitor

1 GİRİŞ

1.1 Projenin amacı

Bu projenin amacı yeni kapasitör yapıları kullanarak grafenin optik özelliklerini elektriksel olarak kontrol etmektir. Bu sayede görünür bölgeden terahertz bölgesine kadar çok geniş bir alanda çalışabilen, grafen tabanlı optoelektronik aygıtların üretilmesi başarıldı. Proje kapsamında tek tabakalı ve çok tabakalı grafen elektrot ile farlı metal elektrotlar kullanarak süper kapasitör yapıları üretildi ve bu yapıları kullanan optoelektronik aygıtlar geliştirildi. Grafenin üzerindeki yük yoğunluğunu elektrostatik olarak değiştirerek bant içi ve bantlar arası elektronik geçişleri elektriksel olarak kontrol etmek ve grafenin optik özelliklerini elektriksel olarak değiştirmek projenin ana fikrini oluşturmaktadır.

Bu amaca ulaşmak için 3 farklı kapasitör yapısı kullanıldı: (1) süper kapasitör yapısı, (2) elektrolitik kapasitör ve (3) ferroelektrik kapasitör. Kullanılan bu yapılar sayesinde grafen üzerinde çok yüksek elektrik alanları oluşturuldu ve grafenin Fermi seviyesinin 1 eV seviyelerine kadar kontrol edilmesi sağlandı. Bu sayede görünür bölgeden terahertz bölgesine kadar çok geniş bir spektrumda çalışabilen aygıtlar üretilmiştir.

Literatürdeki klasik yaklaşımlarda, grafenin optik özellikleri dielektrik kapasitörler kullanılarak yapılmaktadır. Dielektrik yapılar yüksek elektrik alanlarda bozulduğundan, grafen üzerindeki elde edilebilecek yük yoğunluğu 10^{12} 1/cm^2 seviyelerinde sınırlı kalmaktadır. Bu proje kapsamında geliştirdiğimiz süper kapasitör yapılarıyla 10^{14} 1/cm^2 seviyelerinde yük yoğunluğuna ulaşmayı başardık. Bu seviyedeki yük yoğunluğu grafenin Fermi enerjisinin 1 eV seviyelerine kaymasını sağladı ve görünür bölgede çalışabilen aygıtlar üretildi.

Bu raporun giriş bölümünde grafenin optik özellikleri özetlendikten sonra kısaca grafen tabanlı optik aygıtlar konusunda literatürdeki güncel çalışmalar anlatılacaktır. Bu çalışmalar içerisinde proje kapsamında yapılmış çalışmalarda bulunmaktadır.

Raporun ikinci bölümünde, proje kapsamında yapılan çalışmalar özetlenecektir. İlk olarak, grafenin geniş alan üzerinde kimyasal buhar biriktirme metodu ile sentezlenmesi ve başka alttaşlar üzerine aktarılma işlemleri için geliştirdiğimiz teknikler detaylı bir şekilde

anlatılacaktır. Daha sonra grafen kullanılarak üretilmiş iki grafen elektrot grafen-grafen süper kapasitör yapısının elektriksel ve optiksel özellikleri incelenecektir. Bu aygıt yapısında grafen üzerinde elektron ve delik simetrisinin optik özelliklere etkisini araştırdık. Tek tabakalı ve çok tabakalı grafen yapılarının optik özellikleri ve elektrokromik uygulamaları anlatılacaktır. Bu araştırmaların bir uygulaması olarak kâğıt üzerinde grafen tabanlı optoelektronik aygıtlar ürettik ve bunların optik ve elektriksel performanslarını inceledik. Daha sonra grafen ile kuantum parçacıkların birlikte kullanıldığı optoelektrik aygıtlar geliştirdik. Ayrıca grafen-altın süper kapasitörün lazer uygulamaları üzerine çalışmalar yaptık.

Projenin çalışmaları sırasında hiç beklemediğimiz sonuçlar elde ettik. İlk olarak ürettiğimiz kapasitör yapısında grafenin kızıl ötesi bölgesinde optik özelliklerinin voltaj ile değiştiğini fark ettik ve bu aygıtların termal kamuflaj uygulamalarını inceldik. Daha sonra grafenin terahertz bölgesinde optik özelliklerini inceledik. Terahertz bölgesinde çalışan aktif aygıtlar ürettik.

1.2 Elde edilen sonuçların kısa özeti:

IP1 Grafen sentezlenmesi:

- Bu dönem içerisinde yapılan çalışmalar sonunda 20cmx20cm boyutunda yüksek kalitede tek tabakalı grafen sentezlemeyi başardık.

IP 2 Transfer-printing:

- Bu iş paketi kapsamında yapılan araştırmalar sonunda sıcak laminasyon tekniği ile, 20cmx20cm boyutlarında grafen kusur oluşturmadan polimer alttaş üzerine veya 2cmx2cm boyutlarındaki grafen örneklerini cam veya başka bir katı alttaş yüzeyine başarılı bir şekilde aktardık.

IP 3 Süper kapasitör üretimi ve optimizasyonu:

- Bu iş paketi içerisinde yapılan çalışmalarda, geniş alan ve yüksek performanslı süper kapasitörler üretildi ve elektriksel olarak karakterize edildi.
- Tek tabakalı ve çok tabakalı grafen kullanarak farklı kapasitörler üretildi.
- Grafen-altın süper kapasitör yapısı incelenmiş ve lazer uygulamaları araştırıldı.

IP 4 Süper kapsitörlerin optik ve elektriksel karakterizasyonu

- Grafen ve altın elektrot kullanarak farklı süper kapasitörler tasarladık.
- Bu yapıları kullanarak optik modülatörler ürettik.

- Grafenin birini altın elektrot ile değiştirerek altın-grafen aygıtını ürettik ve bu aygıtın hem yansıma hem de geçirgenlik modunda optik özelliklerini çalıştık.

IP5 Elektrolit ortamının optimizasyonu:

- Farklı iyonik sıvıların grafenin optik özelliklerine etkisi araştırıldı.
- Proton tabanlı elektrolit geliştirildi.
- Li tabanlı jel elektrolit geliştirildi.

IP6 Elektrolitik kapasitör üretimi:

- Grafen elektrotlar üzerinde PECVD yöntemi ile ince Si_3N_4 dielektrik film kaplandı.
- Dielektrik malzemenin kalınlığı 5 nm ile 25 nm arasında değiştirildi.
- Dielektrik kaplı grafen elektrotlar kullanarak elektrolitik kapasitörler üretildi.

IP7 Elektrolitik kapasitörlerin elektrik ve optik karakterizasyonu.

- Üretilen elektrolitik kapasitörün elektrik ve optik özellikleri incelendi.
- Çalışma voltajı 30 V' a kadar artırıldı ve kaçak akım değeri 1 uA altına indirildi.
- Elektrolitik kapasitörün optik özellikleri 400-1000 nm aralığında incelendi.
- Grafen üzerine kaplanan dielektrik malzemenin grafenin optik modülasyonunu çok azalttığı gözlemlendi. Bunun nedeninin dielektrik ortamın grafenin soğurma katsayısını azaltmasından dolayı olduğu öngörülmektedir.
- Elektrolitik kapasitör yüksek voltajlarda çalışmasına rağmen istenilen optik modülasyonu sağlamadı.
- Alternatif olarak Li-iyon pillerine benzer bir kapasitör yapısı geliştirildi. Bu yapıda grafen üzerindeki yük yoğunluğu öngördüğümüzden çok daha fazla olduğu, hatta grafenin plazma frekansının görünür bölgeye kadar kaydığı gözlemlendi.

IP8 Ferroelektrik kapasitörlerin üretilmesi.

- Grafen PZT, PVDF gibi farklı ferroelektrik malzemelerin üzerine entegre edildi. Fakat daha tekrarlanabilir bir sonuç elde edemedik.

IP9 Farklı uygulamaların araştırılması:

- Bir önceki dönemde geliştirilen grafen-altın kapasitör yapısının grafen-grafen yapısına göre performansı karşılaştırmalı olarak incelendi.
- Grafen altın kapasitör yapısı yakın-IR bölgesinde çalışan lazerlerde elektriksel olarak kontrol edilebilen doyurmalı-emdirme (saturable-absorber) olarak kullanıldı ve lazer performansı karakterize edildi.
- Grafen-altın kapasitörler nanoprizmalar ile entegre edilerek plazmon destekli optik modülatör üretildi ve performansı karakterize edildi.
- Kızılötesi bölgede grafenin optik özellikleri kontrol edildi.

- Grafen tabanlı termal kamuflaj sistemleri incelendi.
- Terahertz bölgesinde grafen tabanlı aygıtlar üretildi.
- Grafen ve kuantum parçacıkların birlikte kullanıldığı optoelektronik aygıtlar üretildi.

1.3 Grafen tabanlı optik aygıtlar

Bu bölümde, grafen tabanlı optik aygıtlar hakkındaki son gelişmeleri özetliyoruz. Geniş alan grafen yüzeyinde yüksek hareket kabiliyetine sahip elektronların yoğunluğunu kontrol etme yeteneği, optoelektronik yeni tip elektro-optik modülatörlerin yapılmasını sağlar. Durumların düşük elektronik yoğunluğu nedeniyle, grafen üzerine yüklerin birikimi kızılötesi ve görünür bölgelerde derin optik etkiler yaratan Fermi enerjisini 1 eV 'ye kadar önemli ölçüde değiştirir. Öte yandan, THz ve mikrodalga boylarında grafen bir Drude metal olarak çalışır. Grafenin bu benzersiz geniş bant özelliği, yeni optoelektronik cihazlarda potansiyel kullanımı nedeniyle grafen topluluğuna büyük ilgi uyandırmıştır. Grafenin elektrikle ayarlanabilen optik özelliklerini tartıştıktan sonra bu alandaki önemli kazanımları vurguluyoruz.

Karbonun iki boyutlu kristali olan grafen, çok geniş spektrumlu ışık ile madde etkileşimini kontrol etmek için yeni bir alan sağlar (Novoselov, Geim vd. 2004; Sun, Martinez vd. 2016). Atomik seviyedeki kalınlık ile birlikte grafendeki ayarlanabilir yüksek yük hareketleri grafen konusunda çalışan gruplar arasında büyük ilgi uyandıran ayarlanabilir optik özellikleri ortaya çıkarmıştır (Bonaccorso, Sun vd. 2010). Grafen bir atom kalınlığında olmasına rağmen, bant içi ve bantlar arası elektronik geçişler nedeniyle derin optik emilim oluşturabilir. Şekil 1.1 (a) ve 1 (b) serbest duran grafen levhasını ve doğrusal bant yapısını göstermektedir. Grafenin bant yapısı enerjiye özgü geçişlere sahip olmadığından, grafenin optik tepkisi çok geniş bir spektrumda düzdür. Görülebilir ve yakın kızıl ötesi dalga boylarında, grafen değerlik ve iletim bantları arasındaki bantlar arası geçişlerinde %2.3 optik emilim elde edilir (Nair, Blake vd. 2008). Bu dikey geçişler evrensel bir sabit olan optik iletkenliği verir. Serbest duran grafen tek tabaka içinde %2,3 optik emilim oluşturur. Bununla birlikte, dielektrik alttaşlar üzerinde, ortamın dielektrik özellikleri nedeniyle optik emilim azalır.

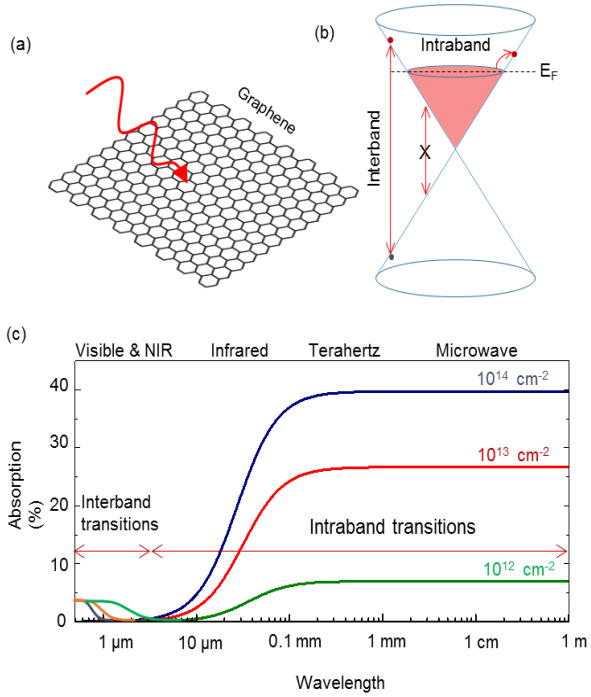
Elektrostatik katkılama, Pauli engellemesi nedeniyle grafeni şeffaf hale getirir. Katkılı grafenin optik emiliminde foton enerjisi $2E_F$'den (E_F Dirak noktadan Fermi enerji kaymasına değinmektedir) daha az olduğunda boşluk vardır. Kasıtsız yükleme ve yük birikintisi

oluşumlarından dolayı bozulmamış grafen, 0.2 eV civarında Fermi enerjisine sahiptir ve bu da grafenin 0.4 eV ‘den daha düşük enerjiler için saydam olmasını sağlar.

Daha uzun dalga boyları için, uzak IR, terahertz ve mikrodalga, grafen Drude benzeri optik iletkenlik özelliği gösterir.

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2}{\pi\hbar}\frac{iE_F}{\omega + i\tau^{-1}} \qquad (1.1)$$

Burada E_F Fermi enerjisi, τ zaman saçılma aktarımıdır. Şekil 1.1 (c), çeşitli yükleme seviyeleri ile grafenin hesaplanan optik emilimini göstermektedir. Yük yoğunluğu 10^{12}-$^{14}10$ cm^{-2} aralığında değiştikçe Fermi enerjisi görünür ve yakın IR dalga boylarında optik geçirgenliğe sebep olacak şekilde 0.2 eV ‘den 1.0 eV ‘ye yükselirken, THz ve mikrodalga boylarında grafenin optik emilimi %50’ye kadar artmaktadır. Bu derin faaliyet, ışığı çok geniş bir yelpazede kontrol etmek için yeni bir platform oluşturur. Bu ilgi çekici tepki, grafen yüzeyinde yüksek hareket serbestliğine sahip elektronlardan kaynaklanmaktadır. Grafenin kalınlığı (~ 0.3 nm), ışığının dalga boyundan (400 nm ile 1 m) çok daha küçük olduğu için, optik aktivite yalnızca ayarlanabilir elektronlardan kaynaklanır. Yığın malzeme eksikliği ayarlanamayan ek kayıplara sebep olan gereksiz emilimi ortadan kaldırır.



Şekil 1-1. (a, b) Serbest duran grafen levhasının şematik gösterimi ve bant yapısı. Bantlar arası ve bant içi elektronik geçişler bant yapısı üzerinde gösterilmiştir. Pauli engellemesinden dolayı katkılı grafenin optik emiliminde bir boşluk oluşur. Grafen $2E_F$‘den daha az foton enerjileri için şeffaftır. (c) Farklı yükleme seviyelerinde grafenin hesaplanan optik

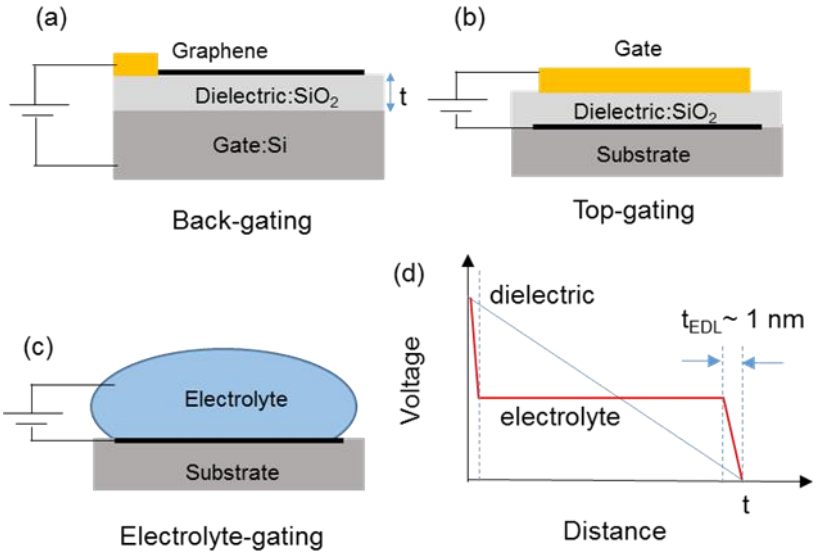
emilimi. (T =200 fs) Grafen görünür mikrodalga boyu aralığındaki çok geniş bir yelpazede elektriksel olarak ayarlanabilir. Görünürdeki etkinlik Pauli engelleme ilkesinden kaynaklanmaktadır. Fermi enerji blokları arası bant geçişleri kaydırarak $2E_F$'den daha az foton enerjileri için grafeni şeffaf yapar. Bununla birlikte, uzun dalga boyları için, grafen, yük yoğunluğu ve nakil saçılma zamanı ile tepkisini tanımlayan ayarlanabilir bir Drude metal olarak çalışır.

Grafende elektron yoğunluğunu kontrol etmek için çeşitli elektrostatik geçiş düzenekleri geliştirilmiştir. Şekil.1.2, elektrostatik kapılama yöntemlerinin şematik çizimini göstermektedir. En yaygın yaklaşım, arka kapı elektrotu olarak katkılı silikon ve geçiş dielektrik malzemesi olarak ince oksit katmanı kullanan arka kapılama şemasıdır. Grafen tabakası, polimer malzeme yardımıyla oksit malzeme yüzeyine aktarılır. Bu cihaz yapısında, 10^{12} cm^{-2} yük yoğunluğu ve 0.3 eV Fermi enerjisi yüksek voltajlarda (> 50 V) kolayca elde edilebilir. Bununla birlikte, yüksek kapılardaki voltajlarda ve ortak kapılı elektrottaki dielektrik arıza, arka kapıyı açma düzenini sınırlayıcı faktörlerdir.

Üst katmanlı şema (Şekil 1.2 (b)), tek bir çip üzerinde ayrı cihazlara hitap etmek üzere geliştirilmiştir. İnce bir dielektrik katman grafene çöktürülür ve ardından yerel kapı elektrotlarını tanımlamak için bir metalizasyon işlemi yapılır. Üst kat planının ana avantajı, tek bir yonga üzerindeki her cihazın ayrı ayrı adreslenebilmesidir. Bu çok pikselli cihazlar için gereklidir. Bununla birlikte, grafen yüzeyinin suyu sevmeyen ve plazma yardımlı işlemlerle grafene uyumsuz doğası nedeniyle, grafen üzerine biriktirilen dielektrik filmlerin kalitesi çok zayıftır. Üçüncü yaklaşım, hareketli iyonları grafene kapamak için kullanılan elektrolit kapılandırma şemasıdır (Şekil 1.2 (c)). Grafen ve elektrolit arasında bir ön gerilim uygulanması, iyonları polarize eder ve grafen elektrolit ara yüzü üzerinde elektrikli bir çift katman (EDL) oluşturulur. EDL kalınlığı sadece birkaç nanometre olduğu için gerilim EDL' de hızlı bir şekilde düşer ve dolayısıyla dielektrik tabanlı kapılama şemaları kullanarak elde edilemeyen önemli bir elektrik alanına neden olur (Şekil 1.2 (d)). Bu yaklaşım kullanılarak 1 eV Fermi enerjisi ve 10^{14} mertebesinde bir yük yoğunluğu kolayca elde edilebilir. Elektrolitin elektrokimyasal penceresi, grafen üzerinde ulaşılabilir yük yoğunluğunun sınırlayıcı faktörüdür. İyonik sıvılar büyük elektrokimyasal pencereli olmasından dolayı umut verici elektrolitlerdir. Alternatif olarak sıvı kristal tabanlı proton geçirgen jel elektrolitler optik grafen modülatörlerde elektrolit olarak kullanılmış ve 1,5 eV civarlarında Fermi enerjilerine ulaşılmıştır (Tunkara, Albayrak vd. 2014).

Bu kapı düzenlerine göre, grafen optik modülatörleri zengin bir çeşitlilik göstermiştir (Sun, Martinez vd. 2016). Bu modülatörleri dört ana kategoride sınıflandırabiliriz: (1) dalga kılavuzu tabanlı modülatörler, (2) fotonik kristal temelli modülatörler, (3) süper kapasitör esaslı

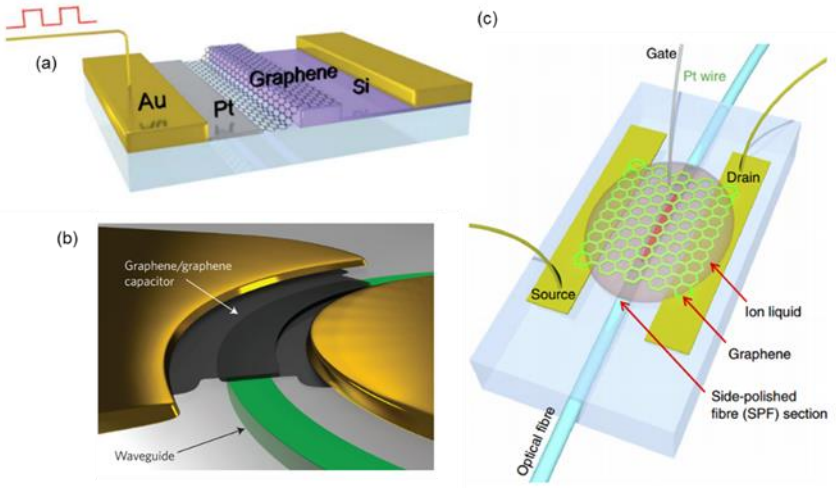
modülatörler ve (4) plazmonik modülatörler. Bu modülatörlerin çalışma prensibi aynıdır. Pauli engelleme prensibi gelen ışığın etkileşim yolunu tanımlayan grafen tabakasıyla etkileşim şekilleri açısından farklılık gösterirler.



Şekil 1-2. (a-c) Grafenin elektronik ve optik özelliklerini kontrol etmek için kullanılan ayarlama (gating) mekanizmaları. (d) Kapı dielektrik ve elektrolit esaslı cihazlar arasındaki gerilim düşüşünün şematik gösterimi. Katı dielektrikler için, gerilim, grafen ve kapı elektrotu arasında doğrusal olarak düşer. Bununla birlikte, sıvı elektrolitler için, grafende çok büyük elektrik alanı oluşturan ince elektrikli çift tabakalar nedeniyle gerilim düşer.

1.3.1 Dalga kılavuzuna dayalı optik modülatörler

Birinci sınıf grafen tabanlı elektro-optik modülatörler, kapı-grafen katman ile entegre edilmiş bir dalga kılavuzu yapısı kullanırlar (Liu, Yin vd. 2011; Lee, Choi vd. 2015; Phare, Lee vd. 2015). Bu konfigürasyonda, yüksek kırılma indisli dalga kılavuzu -özellikle Si-, kapı elektrotu olarak çalışır ve dalga kılavuzunda kaplanmış ince bir oksit tabakası, kapı dielektrik görevi görür. Grafen dalga kılavuzu yapısına aktarılır. Şekil 1.3 (a) telekomünikasyon dalga boyunda çalışan grafen optik modülatörlerinin ilk gösterimini göstermektedir (Liu, Yin vd. 2011). Yuva dalga kılavuzu üzerindeki grafen katmanı, bantlar arası geçişler nedeniyle ilave kayıplar getirir. Dalga kılavuzu modundaki körelmiş alan, grafen tabakasıyla örtüşür. Dalga kılavuzu ile grafen katmanları arasında bir ön gerilim uygulanması, Fermi enerjisini yaklaşık 0.3 eV' e kaydırır ve 1150 nm dalga boyundaki bantlar arası geçişi engeller.

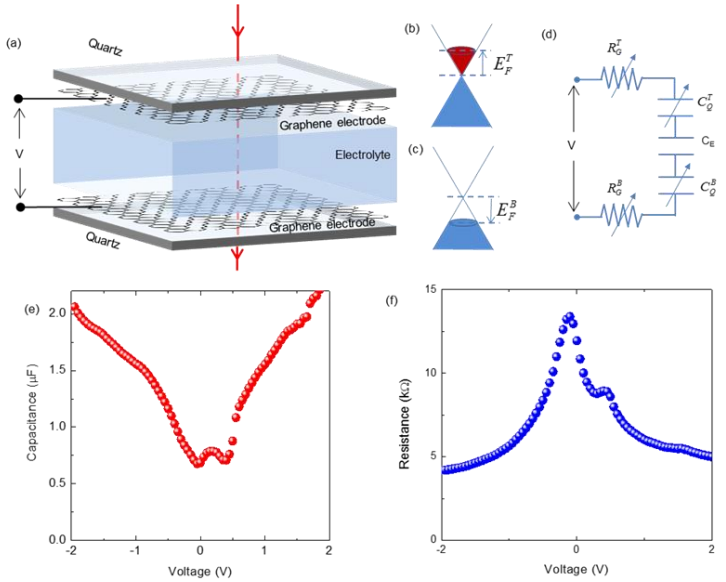


Şekil 1-3. Dalga kılavuzuna dayalı optik modülatörler. (a) Silikon dalga kılavuzuna entegre grafen. (b) Bir halka rezonatörüne entegre edilmiş grafen. (c) Fiber optik dalga kılavuzuna entegre edilmiş grafen.

Dalga kılavuzu konfigürasyonunun avantajı, etkileşim yolunun dalga kılavuzunun uzunluğuyla arttırılabilmesidir. 1.35 um ve 1.6 um aralığındaki geniş dalga boylarında 0.1 dBμm^{-1}'lik güçlü emilim modülasyonu gerçekleştirilebilmektedir (Liu, Yin vd. 2011). Dalga kılavuzun küçük yapısı, 25 um^2, 3 dB' de 1.2 GHz hız geçiş sağlar. Daha sonra, çift katmanlı grafen yapısını içeren farklı tasarımlar gösterilmiştir (Liu, Yin vd. 2012). Phare ve arkadaşları 30 GHz' lik hız geçiş ile halka-biçimli bir optik dalga kılavuzu ile aynı ilke uygulanabilir (Phare, Lee vd. 2015). Şekil 1.3 (b) önerilen aygıt yapısının şematik çizimini göstermektedir. Bu cihazların anahtarlama hızı umut vericiyse de bu modülatörlerin çalışma dalga boyu, Fermi enerjisinin arka kapı ile sınırlı ayarlanabilirliğinden dolayı yakın IR dalga boylarıyla sınırlıdır. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için Lee ve arkadaşları Fermi enerjisini 0.5 eV' ye kadar yükseltebilen elektrolit ile kapılamayı önermişlerdir (Lee, Choi vd. 2015). Optik modülatör tasarımlarında, yan cilalanmış bir optik elyaf kullandılar ve elyafın körelmiş alanının grafen tabakasıyla örtüşebilmesi için optik elyafın cilalı tarafına grafen yerleştirdiler, Şekil 1.3 (c). Yüksek seviyede yükleme elde etmek için, elektrolit kapısı kullandılar. Santimetre uzunluğundaki optik yol sayesinde emilimi %70 gibi büyük bir oranda gösterebiliyorlardı. Dalga kılavuzuna dayalı optik modülatörler için, anahtarlama hızı ve çalışma dalga boyları arasında bir denge vardır. Dielektrik tabanlı kapı, IR frekanslarında (düşük frekans) hızlı anahtarlama ile küçük ayak izi sağlarken, elektrolit kapılama görünür dalga boylarında (yüksek frekans) yavaş çalışmaktadır.

1.3.2 Fotonik kristal tabanlı optik modülatörler

Grafen tabanlı optik modülatörlerin ikinci sınıfı aktif grafen katmanlarıyla entegre fotonik kristaller üzerine kuruludur. Fotonik kristal boşluğunda grafen varlığı, elektriksel yollarla kontrol edilebilen ek optik kayıplar getirir. Gan ve arkadaşları tek tabaka grafen ile entegre edilmiş fotonik kristal nano boşluklar arasında ortaya konulmakta olan yüksek performanslı elektro-optik modülasyon gerçekleştirmişlerdir (Gan, Shiue vd. 2013). Grafene ait Fermi enerjisini 0,8 eV' ye kadar kontrol etmek için iyonik jel elektrolit kullandılar ve bu da boşluğun kalite faktöründe ve tınlaşım dalga boyunda belirgin bir modülasyona neden oldu. Bağımsız olarak, Majumdar ve arkadaşları 60 dB yansıma modülasyonu ile çok benzer bir fotonik kristal modülatörü gösterdi (Majumdar, Kim vd. 2013). Üç delikli kusurlu Si izolasyonlu platform üzerinde bir fotonik kristal ürettiler. Kusur, fotonik kristal içindeki ışığı belli bir yere hapsederek optik nano boşluğu oluşturur. Boşluğun yüzeyini grafenle kapladıktan sonra boşluğun kalite faktörü ek optik kayıplar nedeniyle 1500'den 500'e düşmüştür. Boşluk çizgi genişliğinde daralma ve grafendeki yük yoğunluğu arttıkça boşluk yansıma oranında artış gözlemlediler. Her iki tasarım da yakın IR dalga boylarında çalışan elektrikle ayarlanabilir bir fotonik boşluk sağladı. Grafenin dalga kılavuzu optik modülatör izi ile karşılaştırıldığında grafen-fotonik kristal boşluğu (~birkaç um^2) için fiziksel ayak izi önemli ölçüde azalır (~25 um^2). Yakın zamanda, Gao ve arkadaşları fotonik nanokovuk ile bütünleşmiş grafen-bor nitrür çoklu yapı kullanarak yüksek hızlı fotonik kristal modülatörü gösterdi (Gao, Shiue vd. 2015).



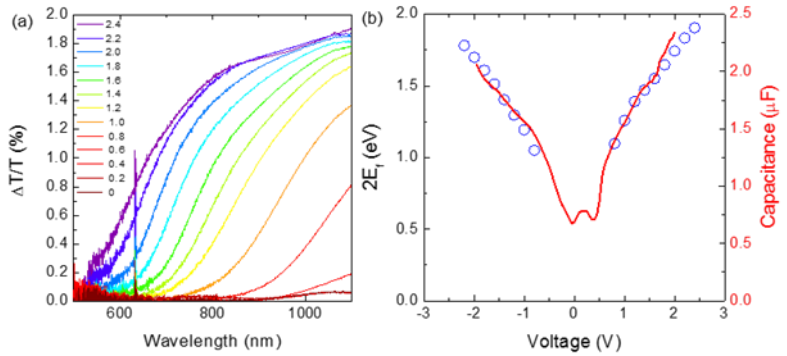
Şekil 1-4. Grafen süper kapasitör optik modülatör olarak çalışır. (a) İki geniş alanlı grafen elektrot ve elektrolit ortamı arasında oluşan paralel plakalı grafen süper kapasitörün şematik çizimi. (b, c) Gerilim yanlılığı altında grafen elektrotların bant yapısı. (d) Cihazın basit sinyal

devresi modeli. (e, f) Cihazın direncinin ve kapasitansının değişimi.

Grafen kalitesinin iyileştirilmesi, anahtarlama hızında ve işletim voltajında azalmada önemli bir iyileşme sağlar. Bu ilk eserler, daha karışık fotonik bütünleşmiş devreler üretebilen, grafene dayalı elektrikle ayarlanabilir bütünleşmiş optik bileşenlerin temelini oluşturmaktadır.

1.3.3 Grafen süper kapasitör tabanlı optik modülatörler

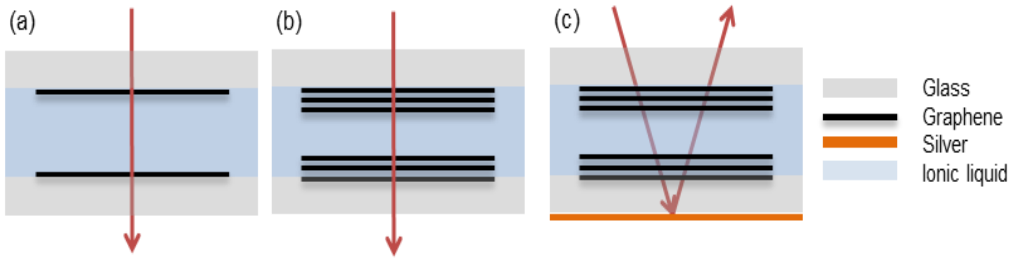
Si ters tabaka (invertion layer) ve GaAs çoklu yapıları gibi diğer geleneksel 2D malzemelerden grafenin bir özgün avantajı da oldukça geniş bir alan üzerinde elde edilebilmesidir (Polat, Balci vd. 2015). Elektrikle ayarlanabilirliğini geniş alan üzerinde üretilebilmesi ile birleştirerek, geniş alana sahip elektriksel cihazlar için yeni bir bakış açısı oluşturur.



Şekil 1-5. (a) Farklı ön gerilim voltajlarında grafen süper kapasitörün optik iletim spektrumlarının değişimi. (b) Ayıklanan Fermi enerjisi ve cihazın toplam kapasitansı.

Polat ve arkadaşları, grafen süper kapasitör kullanarak geniş alan optik modülatör yapmışlardır (Polat and Kocabas 2013). Şekil 1.4 (a), sıvı elektrolitli bir paralel plaka grafen süper kapasitörü içeren tasarımını göstermektedir. İki büyük alanlı grafen elektrotları optik olarak geçirgen kuvars alttaşlarına aktarılır. Grafen elektrotları arasında elektrolit enjekte edilir. Bu cihaz yapısı, metal elektrotlara ihtiyaç duymadan, grafen elektrotlar arasında kendiliğinden kapanma mekanizması sağlar. Bir ön gerilim altında, elektrolit kutuplaşır ve grafen elektrolit ara yüzünde elektrikli çift katmanlar oluşturur. Elektrikli çift katman çok ince olduğundan, birikmiş iyonlar çok büyük elektrik alanı oluşturur ve grafen elektrotlarındaki taşıyıcı yoğunluğunu arttırır. Delikler ve elektronlar, karşıt elektrotlarda birikir. Şekil 1.4 (b) ve 1.3 (c), bir ön gerilim altında grafen elektrotlarının bant yapısını göstermektedir. Bu tasarımda, grafen elektrotlar çift role sahiptir, (i) iletken elektrot ve (ii) aktif kat olarak

çalışırlar. Elektrotlarda yükler biriktikçe, Fermi enerjisi, elektrotların direnci ve kuantum kapasitesinin değişmesi sonucunda daha yüksek enerjilere kayar. Cihazın küçük sinyal modeli Şek. 1'de gösterilmektedir. Şekil 2.2 (d), burada grafen elektrotlar değişken direnç ve kapasitör ile modellendi ve elektrolit, çift katmanlı kapasitansı temsil eden bir kapasitör ile modellendi.



Şekil. 2.4. Optik modülasyonu iyileştirmek için çeşitli modülatör tasarımları.

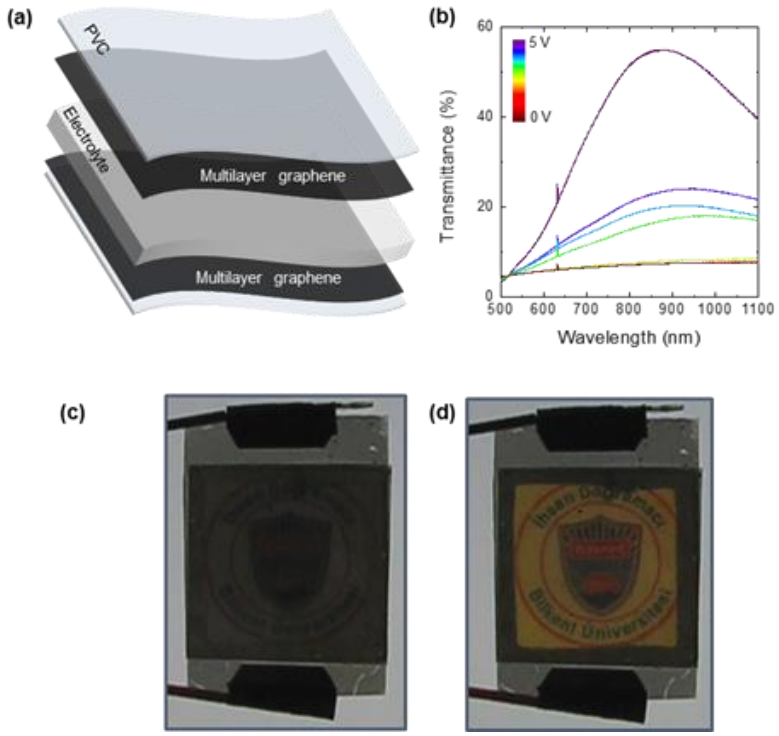
Çift katmanların elektrostatik kapasitansı, kütle kapasitesinden çok daha büyük olduğu için elektrotların toplam kapasitansı, kuantum kapasitansla sınırlanır. Grafende Fermi enerji elektrot direnci (R) ve kuantum kapasitans (C_Q) ile tanımlanır. Atom elektrotların durum yoğunluğu çok küçük olduğundan, yüklerin birikimi Fermi enerjisinin büyük kaymalarıyla sonuçlanır. Şekil 1.4 (e) ve 1.4 (f), cihazın toplam kapasitans ve direncinin değişimini göstermektedir. Yük tarafsızlık noktasında, kapasitans bir minimum gösterir ve direnç maksimuma ulaşır. İki farklı maksimum ve minimum, üst ve alt elektrotların Dirak noktası arasındaki farklardan kaynaklanmaktadır.

Şekil 1.5 (a), farklı voltajlardaki geçirgenliğin modülasyonunu göstermektedir. Pauli engelleme nedeniyle, grafen $2E_F$'den daha düşük enerjilerde şeffaf hale gelir. Geçirgenlik spektrumları $2E_F$ kesme enerjisi ile bir basamak benzeri bir işlev göstermektedir.

Grafen elektrotların Fermi enerjisi, geçirgenlik spektrumundan çıkarılabilir. Şekil 1.5 (b), polarizasyon voltajları ile Fermi enerjisinin değişimini ve şarj yoğunluğu ile benzer şekilde ölçeklenen cihazın kapasitansı ile karşılaştırmasını göstermektedir. Cihazın performansı, grafen elektrotların optik emilimi ile sınırlıdır. Şekil 1.5 grafen süper kapasitörün modülasyon derinliğini arttırmak için kullanılan çeşitli cihaz yapılandırmalarını göstermektedir.

1.3.4 Grafen tabanlı elektrokromik cihazlar

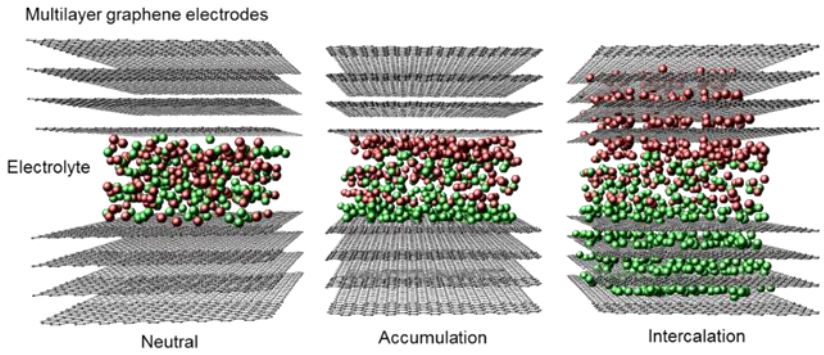
Süper kapasitör modülatörlerde tek katmanlı grafenin çok katmanlı grafene dönüştürülmesi optik modülatörler ve elektrokromik cihazlar için yeni bir bakış açısı sunmaktadır.



Şekil 1-6. (a) Çok tabakalı grafen tabanlı esnek elektrokromik cihazların şematik çizimi. (b) Cihazın farklı ön gerilim voltajlarındaki optik geçirgenliği. (c, d) 0 ve 5 V ön geriliminde cihazın fotoğrafı.

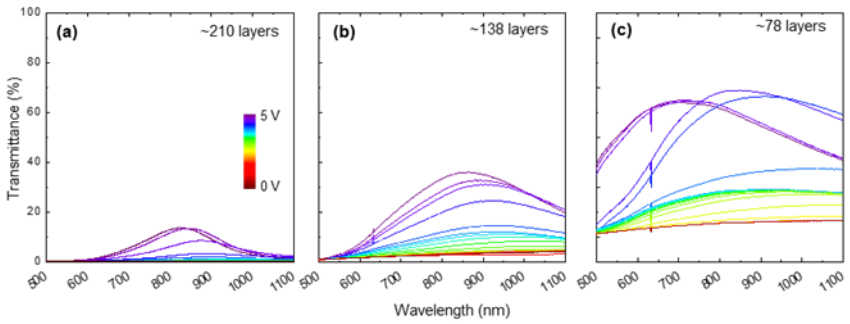
Geniş optik etkinliğin yanı sıra, grafen kalınlığı, bu cihazların esnek alt tabakalar üzerine imal edilmesini sağlar. Polat ve arkadaşları CVD ile üretilen çok tabakalı grafen kullanarak polimer alt tabakaları üzerinde esnek elektrokromik cihazların üretimini gerçekleştirdi (Polat, Balci vd. 2014). Şekil 1.6, optik olarak aktif bir tabaka olarak çok tabakalı grafen kullanan esnek elektrokromik cihazın şematik çizimini göstermektedir. Çok katmanlı grafen (MLG), pratik uygulamalar için eş zamanlı olarak tüm önemli gereksinimleri sunar; Geniş spektrumda yüksek kontrastlı optik modülasyon, iyi elektrik iletkenliği ve mekanik esneklik. Bu yöntem, iyonların grafen tabakalarına katılması yoluyla MLG'nin bantlar arası geçişinin elektro-modülasyonuna dayanır ve bu da optik geçirgenlikte belirgin bir modülasyona neden olur.

Şekil 1.7, çok tabakalı grafen süper kapasitörün optik özelliklerini kontrol etmek için önerilen mekanizmayı göstermektedir. Tek katmanlı grafen durumunda, grafen elektrolit ara yüzünde iyonik çift tabaka oluşumu, grafen elektrotlarında yük kontrolü için yeterlidir.



Şekil 1-7. Çok katmanlı grafenin interkalasyon işlemi yoluyla elektrostatik yüklenmesi. Tek katmanlı grafenden farklı olarak, ekranlama nedeniyle alt katmanları geçmek için elektrikli çift katman oluşumu yeterli değildir. Büyük ön gerilim voltajlarında, iyonlar, çok katmanlı grafene interkalasyon yaparak, 1.5 eV'ye kadar Fermi enerjilerinin etkili kapanmasına neden olur.

Bununla birlikte, çok tabakalı grafen elektrotları için, iyon birikimi alt katmanların elektrostatik taramasına bağlı olarak birkaç tabakada depolama yapabilir. Bununla birlikte, iyon iliştirme işlemi sırasında, iyonlar, görünür ve yakın IR dalga boylarında %60'lık optik modülasyon üreten 100 grafen tabakasına kadar kalın filme nüfuz edebilir, Şek. 1.7. Modülasyon derinliği ile grafen film kalınlığı arasında bir oran vardır.



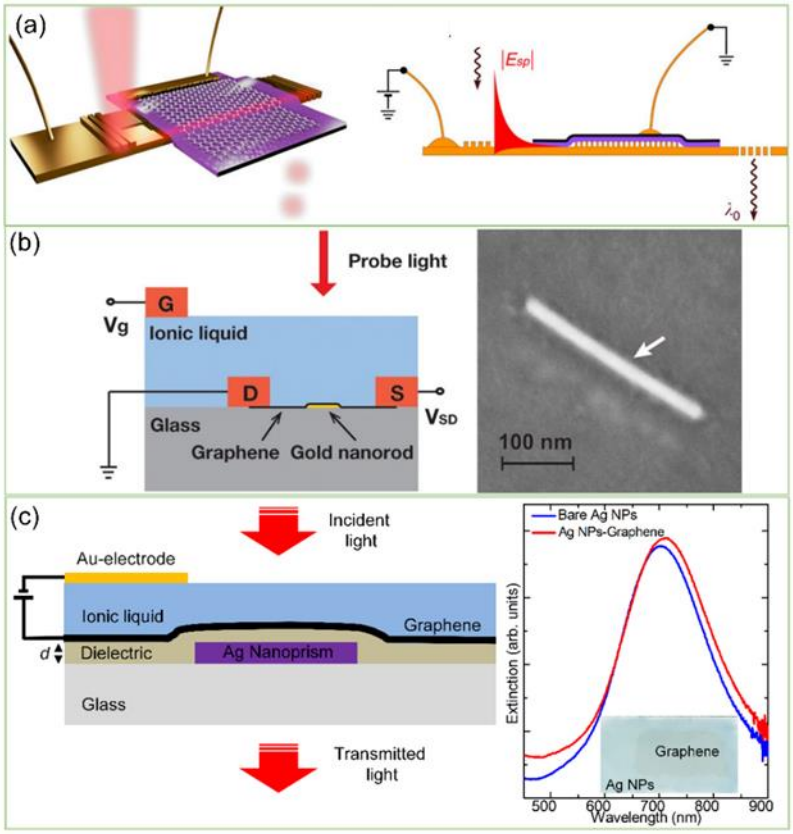
Şekil 1-8. Değişken çok katmanlı grafen kalınlıkları ile çok tabakalı grafenin optik geçirgenliğinin modülasyonu.

Film kalınlığı arttıkça, modülasyon derinliği artar ancak çok kalın numuneler için, interkalasyon işleminin etkinliği azalır ve daha küçük modülasyon ve geniş ek kayıplara sebep olur. Polat ve çalışma arkadaşları bir yansıtıcı altın elektrotu bir grafen elektrot ile değiştirerek yansıtma tipinde elektrokromik cihazlar üretmiştir.

1.3.5 Plazmonik esaslı grafen optik modülatörler

Grafen tabanlı optik modülatörlerin üçüncü sınıfı metal nano zarif bir grafen tabakası ile birleştirilmiş plazmonik optik modülatörlere dayanmaktadır (Kim, Son vd. 2012; Ansell, Radko vd. 2015; Balci, Balci vd. 2016). Metalik nano yapılar yüzey plazmon polaritonlarını (SPPs) destekler ve bu nedenle SPPs spektroskopisi gibi, biosensörlere, nano-fotonik, nano-elektronik ve güneş pilleri gibi temel ve pratik uygulamalara yol açar (Ebbesen, Lezec vd. 1998). Nano ölçekte plazmonik cihazların performansını arttırmak ve plazmonik nano yapıların uygulanabilirliğini arttırmak için, SPP'lerin aktif kontrolü her zaman arzu edilir ve bu sebeple son zamanlarda plazma rezonansını elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde aktif olarak kontrol etmek için bu yönde büyük çabalar sarf edilmiştir (Pala, Shimizu vd. 2008; Sterl, Strohfeldt vd. 2015). Grafen, grafende elektriksel olarak kontrol edilebilen elektronik aralık geçişleri ve grafen iletkenliğinin elektronik devreye sokma özelliği ile ayarlanabilmesi nedeniyle, optik frekanslarda plazmon rezonansını kontrol etmek için eşsiz bir fırsat sunmaktadır. Buna ek olarak, grafen levha esnek doğası ve nano fabrikasyon işlemleri ile uyumluluk nedeniyle, düz metal ince filmler ve metalik nano parçacıklar gibi plazmonik nano yapılara kolayca bütünleşmiş olur. Örneğin, Salihoglu ve arkadaşları, gümüş ve altın yüzeyleri üzerine grafen yerleştirdiler (Salihoglu, Balci vd. 2012).

Ansel ve arkadaşları hibrit grafen plazmonik dalga kılavuzu temelli optik modülatör imal etmişler ve incelemişlerdir, Şek. 1.9 (a) (Ansell, Radko vd. 2015). Altın yüzeydeki şeffaf olmayan ızgaralar, gelen ışığı SPP'lere bağlarken, diğer uçta bulunan şeffaf ızgaralar SPP'leri serbest ışığa çevirir.

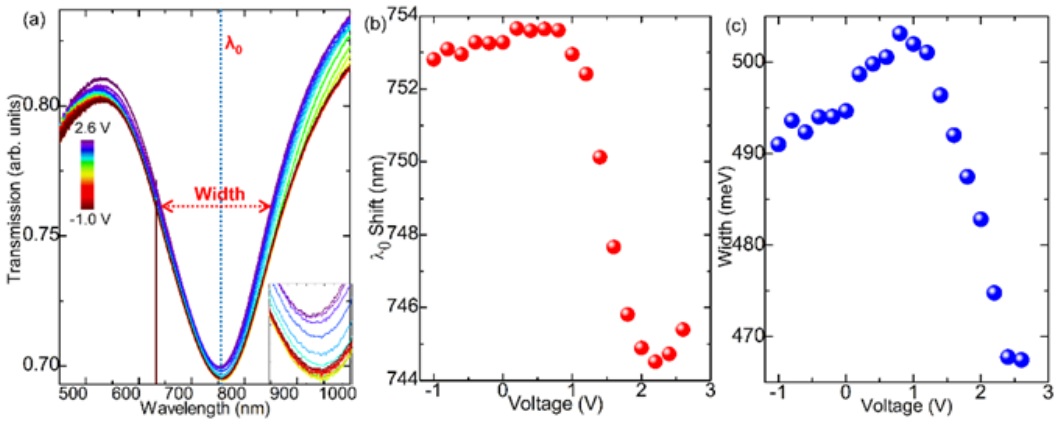


Şekil 1-9. Plazmonik tabanlı optik modülatörler. (a) Hibrit plazmonik dalga kılavuzu optik modülatörü. Düzgün olmayan saydam ızgara, SPP'lere ışık girer ve bunlar da dielektrik ara katmanın üstünde bulunan grafen ile ayarlanır. Düzgün şeffaf ızgaralar diğer yandan SPP'leri ışık altına alır. (b) Bir cam alttaş üzerinde grafen-altın nano tel hibrit nano yapısı. Grafende optik aralıklı optik geçişleri kontrol etmek için bir elektrolit kullanılır. (c) Grafen-Ag nanopirizma yapısı bir cam alttaş üzerine yerleştirilir. Grafen ve Ag NP'lar arasındaki ayrım, ALD tarafından büyütülen bir yalıtım dielektrik tabakasıyla kontrol edilir. Enerji, Ag NP'lerinden grafene ve Ag NP'lerin sırasıyla enerji alıcıları ve vericiler olarak davranan grafene aktarır.

Kaplanmış grafen, bir boronun üzerine yerleştirilir. Nitrat pulu altın yüzeydeki SPP yayılımını etkiler. Bu şekilde, telekomünikasyon aralığında çalışan optik plazmonik modülatör gösterildi. Ayrıca, gösterilen optik modülatör düşük yolluk gerilimlerinde> 0.03 dBμm^{-1}'lik bir modülasyon derinliği vardı. Grafen tabakası ile komşu olan bir metal-dielektrik ara yüzü boyunca SPP yayılımını içeren basit bir ortak düzlemsel grafik yapısı imal ederek ışıkla grafen etkileşimi büyük ölçüde arttırılmıştır. Işık, bir grafen katmanı üzerinden taşındığında ve iletildiğinde, grafen ve gelen ışığın arasındaki etkileşim büyük ölçüde arttırılmıştır. Bu nedenle, bu eş düzlemsel konfigürasyonda, grafen katmanı başına yaklaşık 0.1 dB'lik bir modülasyon derinliği elde edilebilir.

Aygıt yapısının diğer bir tipinde, Kim ve arkadaşları, altın nano tel-grafen melez nano-yapısını kullanarak kızılötesi elektrik kontrollü plazmonik tınlaşım gösterdi (Kim, Son vd. 2012). Plazmonik tabanlı optik modülatörün prensibi Şekil 1.9'de gösterilmiştir. Bu çalışmada, melez grafen altın nano yapısının, bireysel altın nano tellerinin Rayleigh saçılım spektroskopisini kullanarak tek nano parçacık seviyesinde araştırmışlardır. Hem altın nano tel plazmonunun tınlaşımını hem de kalite faktörü etkili bir şekilde modüle edilmiştir. Sonuçlar, plazmon-grafen birleşmesinin oldukça güçlü olduğunu ortaya koyuyor ve grafende dinlenen tek bir elektronun bile altın nano telindeki plazmon tınlaşımını etkileyebileceğini iddia ediyor. Grafende optik frekanslarda elektrikle ayarlanabilir bantlar arası geçişler plazmon tınlaşımının elektriksel modülasyonunu sağlar. Grafenin elektrikle kapanması için, iyonik bir sıvı ile kaplanmış bir üst elektrolit kullanılmaktadır.

Son zamanlarda, görünür spektrumda, Balci ve arkadaşları, grafen-Ag NPs melez nano yapısında aktif olarak gümüş nano prizmaların (Ag NPs) plazmon tınlaşımını modüle etti, Şek. 1.9 (c) (Balci 2013). Gümüş nano parçacıkların 400 nm-1100 nm arasında ayarlanabilir plazmon tınlaşımı vardır ve cam veya silikon yüzeylere homojen bir şekilde kaplanabilir (Balci 2013). Üretilen yapı geniş bir alandaydı ve optik ölçümler topluluk düzeyinde gerçekleştirildi. Grafende bulunan optik frekanslardaki bantlar arası geçişler, grafenin iyonik sıvı üst kapısı ile kolayca kontrol edilebilir. Sonuç olarak, grafenin Fermi enerji seviyesi, Pauli engellemesi nedeniyle görünür spektrumda grafen emiliminin etkin bir şekilde kontrol edilmesini sağlayan yaklaşık 0.2 eV ile 1.2 eV arasında ayarlanabilir.



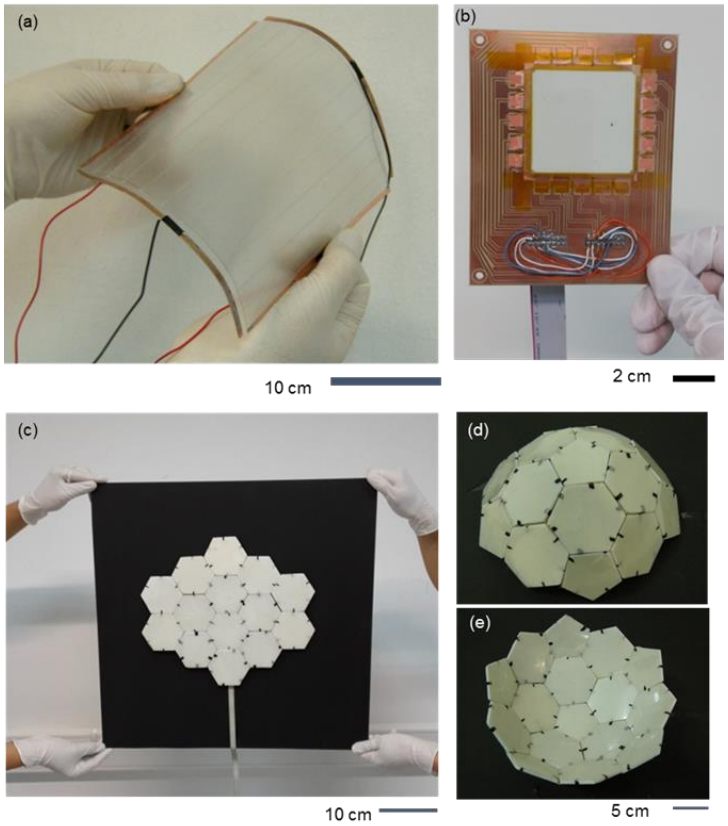
Şekil 1-10. Görünür spektrumda grafenle plazmon tınlaşımının modüle edilmesi. (A) Çeşitli uygulanan ön gerilim voltajları için melez cihazın optik aktarımı. (B) Plazmon tınlaşım frekansı (dalga boyu), uygulanan ön gerilim voltajlarıyla artar (azalır). (C) Yaklaşık 800 nm'de plazmon tınlaşımının kalite faktörü, uygulanan ön gerilim voltajlarındaki artışla birlikte önemli derecede artmaktadır. Düşük voltajlarda, grafende görünür spektrumdaki bantlar arası geçişler nedeniyle, ortamdaki grafen kaynaklı kayıp büyüktür. Yüksek voltajlarda, bantlar arası geçişler engellenir ve plazmonun kalite faktörü artar.

Her iki plazmon tınlaşım frekansı ve kalite faktörü sırasıyla 20 ve 35 meV ile tersinir bir şekilde kontrol edilmiştir. Grafen ve Ag NP'ler arasındaki ayrışma, atomik katman birikimi (ALD) tekniği kullanarak atomik ölçekte kontrol edildi. Sonuçlar, grafen ve Ag NP'ler arasındaki bağlantının, aralarındaki dielektrik katman kalınlığına bağlı olduğunu göstermektedir. Uygulanan ön gerilim voltajının bir fonksiyonu olarak grafen-nano parçacık yapısının geçirgenlik spektrumu, Ag NP'lerin plazmon tınlaşımının elektriksel olarak ayarlanabildiğini göstermektedir, Şek. 1.10. Bu çalışmada elde edilen deney sonuçları, bir sönümlü harmonik osilatör (DHO) modeli ile açıklanmaktadır (Balci, Balci vd. 2016). Bu modelde, bir plazmon bir yay sabiti *k'ya* sahip bir yay sistemi *m* kütlesine sahip olan bir elektron bir doğal frekans $f = (k / m)$ ile salınım içinde sönümlü bir harmonik osilatör $f = (k/m)^{1/2}/2\pi$ olarak kabul edilir. $F_{sönümleme} = -bv$ olarak temsil edilen bir sönümleme kuvveti, *b* ve *v* sırasıyla sönümleme sabiti ve elektron nesnesi salınım hızı olarak ifade edilir. Sönümleme koşul altında, $f_{sönümlü} = (k / m (b,^2 / 4m^{2))^{1/2}} / 2\pi = (f^2 - \gamma^{2)} \gamma^{1/2}$ toplam süspansiyon oranıdır. Sönümleme koşulunda hem plazmon frekansının büyüklüğü hem de plazmon tınlaşımının kalite faktörü azaldığı açıktır. DHO modeli, uygulanan ön gerilimin bir fonksiyonu olarak plazmon tınlaşımındaki gözlemlenen değişimi başarıyla açıklar, Şekil 1.10. Yüksek ön gerilim voltajlarında, grafendeki bantlar arası geçişler tamamen engellenir ve bu nedenle, grafen katmanının varlığı nedeniyle ortamdaki kayıp bloke edilir ve böylece plazmon tınlaşım frekansı yüksek frekansa kaydırılır. Düşük ön gerilim voltajlarında, grafendeki bantlar arası geçişler engellenmez ve ortamdaki kayıp büyüktür ve dolayısıyla plazmon tınlaşım frekansı düşük frekanstadır.

1.3.6 Grafene dayalı uzun dalga boylu optik modülatörler

Önceki bölümlerde, görünür ve yakın IR dalga boylarında çalışan grafene dayalı optik modülatörleri özetledik. Bütün bu cihazların çalışma prensibi, grafen katman başına %2,3 modülasyona neden olan Pauli engelleme prensibine dayanmaktadır. Dikkatimizi uzun dalga boylarına, yani terahertz ve mikrodalgaya çeviriyoruz. Bununla birlikte, uzun dalga boylarında, grafen, daha büyük bir aktivite sağlayan ayarlanabilir bir Drude metali olarak çalışır. Bu büyük ayarlanabilirliğin arkasındaki mekanizma, hızı Fermi seviyesi ve grafende ilgili yük taşıyıcı yoğunluğu ile kontrol edilen bant içi geçişlerdir. Grafenin uzun dalga boylarındaki aktifliği grafeni THz ve mikrodalga cihazlar için eşsiz bir malzeme haline getirmektedir (Balci, Polat vd. 2015; Kakenov, Takan vd. 2015). Uzun dalga boyundaki fotonik cihazlar için ana zorluk, cihazın dalga boyu tarafından tanımlanan fiziksel

boyutlarıdır. Örneğin, 10 GHz (3 cm dalga boyu) bir frekansta çalışan bir aktif mikrodalga cihaz için, cihaz boyutu 10 cm'den büyük olmalıdır (Kakenov, Balci vd. 2015). Geleneksel yüksek hareketli yarı iletken malzemeler büyük ölçekli uygulamalar için uygun değildir. Grafenin yüksek mobilitesi, geniş alanlar üzerinde sentezleme yeteneğiyle birlikte, aktif uzun dalga boyu cihazları için yeni fırsatlar yaratır. Şekil 1.11 grafende bazı yeni değiştirilebilir radar emici yüzeylere örnek uzun dalga boylu aktif etkin cihazları özetlemektedir (Kakenov, Takan vd. 2015) ve THz uzamsal ışık modülatörü gösterilmektedir (Balci, Polat vd. 2015). Şekil 1.11 (a), grafen süper kapasitörler ile imal edilen aktif bir mikrodalga yüzeyini göstermektedir. İki çok geniş alanlı grafen levhası, kimyasal buhar biriktirme ile sentezlendi ve mikrodalga şeffaf polimer alttaşlar üzerine transfer edilmiştir.



Şekil 1-11. Grafen, THz ve mikrodalga frekanslarında çalışan büyük ölçekli aktif cihazları etkinleştirdi. (a) Aktif mikrodalga yüzey. (b) Çok pikselli mekânsal THz modülatörü. (c) Değiştirilebilir radar emici yüzeyler. (d, e) Düzlemsiz aktif mikrodalga yüzeyler.

Bir ön gerilim altında, yüksek hareket kabiliyetine sahip elektronlar grafen elektrotlarda birikir. Bu cihazda, geçirgenlik elektriksel vasıtalar yoluyla kontrol edilir ve akıllı pencerelerin mikrodalga analoğudur. Farklı cihaz tasarımları ile bu aktif mikrodalga yüzeyleri birleştiren 50dB değiştirilebilir baskılama oranında daha fazla olan yüzeyler emici elektrikle çalıştırılabilir radar sağlar. Kakenov ve çalışma arkadaşları THz dalgaları kontrol etmek için benzer bir

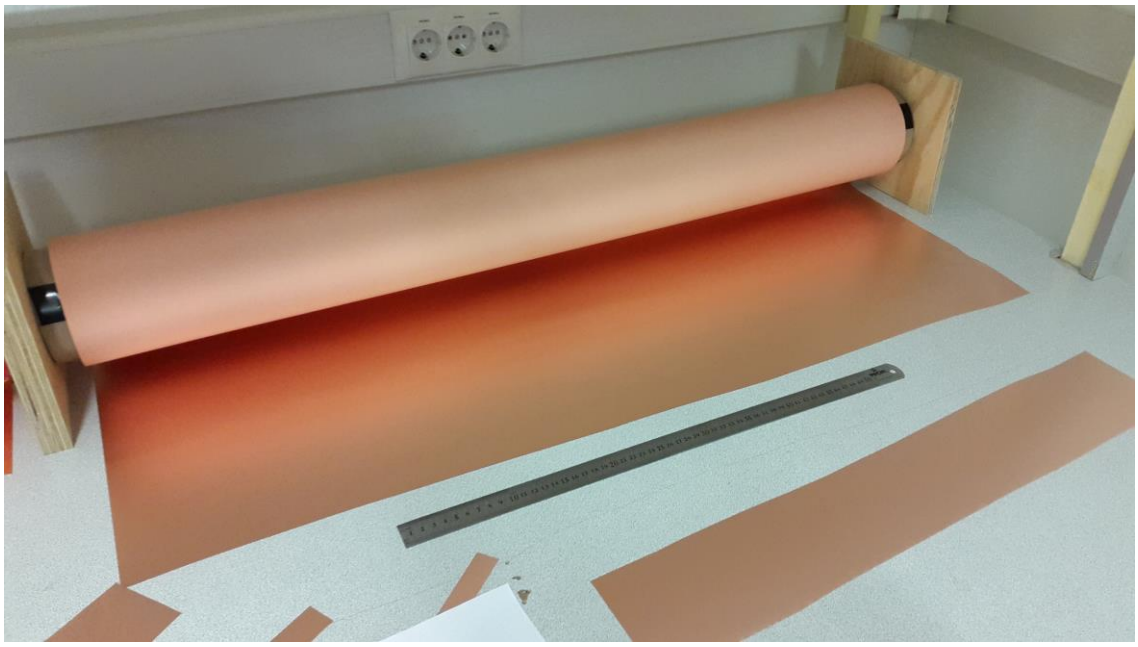
aygıt kavramı uygulamıştır (Kakenov, Balci vd. 2015). Onlar düşük voltajlarda grafenin kapasitör yoluyla THz geçirgenliğini kontrol edebilmiştir.

Sonuç olarak, giriş bölümünde grafen tabanlı optik modülatörleri özetledik. Grafen görünürden mikrodalga frekanslarına kadar değişen çok geniş bir spektrumda ışık madde etkileşimini kontrol etmek için ayarlanabilir bir optik platform sağlar. Bu derin ayarlanabilirliği, yoğunluğu çeşitli kapı düzenleri ile kontrol edilebilirliği grafen yüzeyindeki yüksek hareketlilikteki serbest taşıyıcılardan kaynaklanır. Bu sayede grafen tabanlı aktif optoelektrokromik aygıtların zengin uygulama alanları bulunmaktadır. Bu proje sayesinde tek ve çok tabakalı grafen elektrotlar farklı kapasitör yapılarında optik özelliklerinin kontrol edilmesi için incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar detaylı bir şekilde bir sonraki bölümde anlatılacaktır.

2 ELDE EDİLEN SONUÇLAR

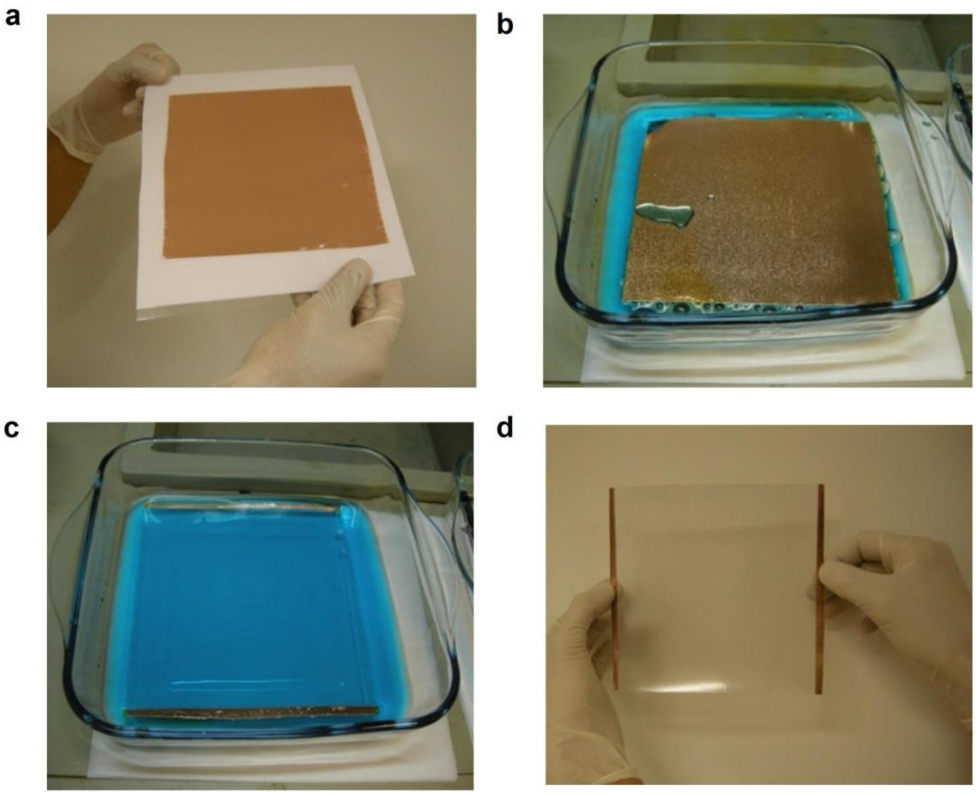
2.1 Geniş alan grafen sentezlenmesi ve transfer işlemi (İP1, İP2)

Bu proje kapsamında, grafen örnekler kimyasal buhar biriktirme sistemi ile çok düz (ultra-smooth surface roughness<100 nm) bakır folyo üzerinde sentezlendi. En iyi büyütme koşullarını belirlemek için bir dizi sistematik çalışma yapıldı. Farklı yüzeylere sahip bakır alttaşlar üzerinde farklı sıcaklık ve gaz basınçlarında denemeler yapıldı. En iyi sonuçları Şekil 2.1 de gösterilen bakır folyoda elde ettik. Bu bakır folyo Li-iyon pillerinde kullanılan yüksek saflıkta ve çok düz bir yüzeye sahip ticari olarak satılan özel bir folyodur. Yüzey pürüzlüğü 100 nm den daha azdır. Grafenin kırıksız ve düzenli olabilmesi için bakır folyonun yüzeyinin kesintisiz ve düz olması çok önemlidir. Bakır alttaşın yüzeyi büyütme işleminden önce 1035 derecede yarım saat hidrojen ortamında ısıtılarak oksijen ve organik pisliklerden temizlendikten sonra, yüzey pürüzlüğü daha da azaltılmaktadır. Büyütme sırasında 80 sccm hidrojen ve 10 sccm CH_4 gazları kullanıldı. Büyüme süresi 20 dakika olarak optimize edildi. Büyüme sonlandırıldıktan sonra örnekler oda sıcaklığına kadar soğultulduktan sonra transfer işlemini başlatıyoruz.



Şekil 2-1. Grafen sentezlenmesinde kullanılan düz bakır alttaş.

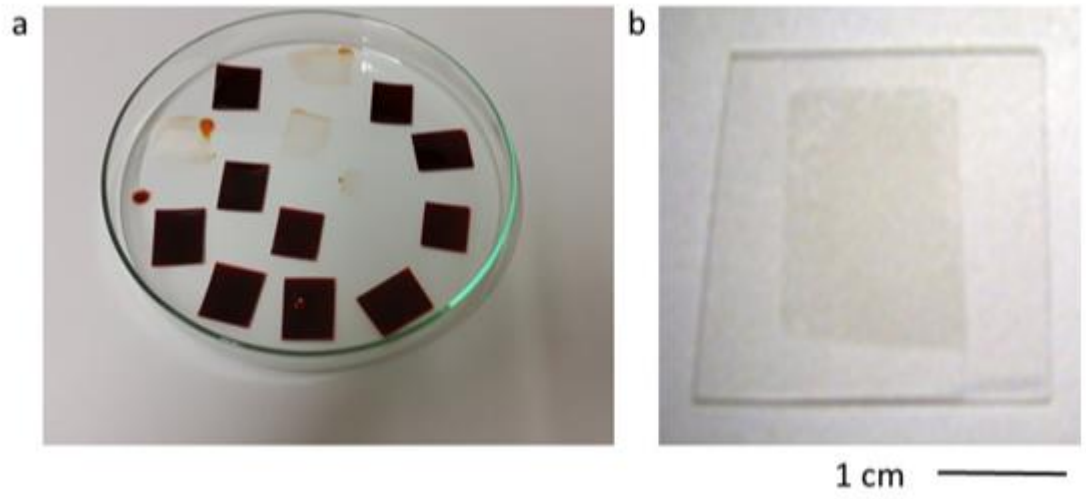
Grafen büyütüldükten sonra sıcak laminasyon metodu ile transfer işlemini gerçekleştiriyoruz. Bu metot grubumuz tarafından geliştirildi. Şekil 2.2 transfer işleminde izlediğimiz basamakları özetlemektedir. İlk olarak grafen büyütülmüş örneklerin üzeri sıcak laminasyon ile 125 veya 75 mikron kalınlığında PVC laminasyon filmi ile 125 derecede kapladık. Daha sonra bakır alttaş nitrik asit veya 1M $FeCl_3$ çözeltisi içerisinde aşındırıldıktan sonra polimer üzerinde grafen elde edilmektedir. Şekil 2d aşındırma işleminden sonra PVC üzerinde elde edilen grafen örneklerini göstermektedir.



Şekil 2-2. Geniş alan grafenin polimer alttaş üzerine sıcak laminasyon işlemi ile transfer edilmesi. a, Sıcak laminasyon ile PVC filmin grafen kaplı bakır üzerine kaplanması. b,c, Bakır folyonun nitrik asit veya $FeCl_3$ ile aşındırılması. d, aşındırma işlemi sonunda polimer üzerinde geniş alan grafenin fotoğrafı.

Sıcak laminasyon metodu sadece polimer alttaş için kullanıldığı için Si veya cam gibi alttaşlar için uygun değildir. Proje kapsamında geliştirdiğimiz diğer bir transfer metodu ise foto direnç kullanılarak yapılmaktadır. Bu metot ile grafenin istenilen bir alttaş üzerine transfer edilmesi sağlanır. Şekil 2.3 üzeri kalın S1818 fotorezist ile kaplı grafen örnekleri göstermektedir. Grafen örnekler büyütüldükten sonra üzeri kalın S1818 ile kaplayarak, bir gece kurumaları için 70 derecedeki fırında bekletiyoruz. Foto direnç kuruduktan sonra bakır alttaş nitrik asit veya 1M $FeCl_3$ çözeltisi içerisinde aşındırıyoruz. Aşındırma işleminden sonra foto direnç kaplı

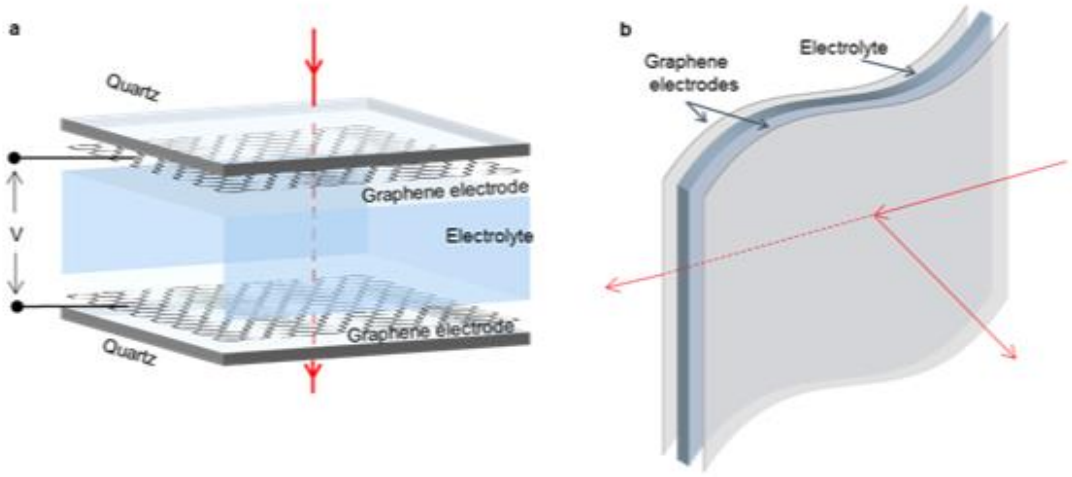
grafen cam alttaş üzerine yerleştirdikten sonra 110 derecede ısıtılarak yüzeye yapışması sağlanıyor. Şekil 2.3 foto direnç kaplı örnekleri ve can üzerine aktarılmış grafenin fotoğraflarını göstermektedir.



Şekil 2-3. 2x2cm boyutlarında grafen örneklerin kalın foto direnç kaplanmış hali ve cam üzerine aktarıldıktan sonra çekilmiş fotoğrafı.

2.2 Süper kapasitör üretimi ve optimizasyonu

Proje kapsamında cam, Si veya polimer alttaşlar kullanarak farklı süper kapasitörler ürettik. Projenin temel amacı grafenin optik özelliklerinin araştırılması olduğu için, kullanılacak alttaşın çalışma dalga boyunda geçirgen olması önemlidir. Şekil 2.4 katı alttaş veya polimer üzerinde üretilen süper kapasitörlerin yapısını göstermektedir. Katı alttaş üzerinde üretilen süper kasitörler foto direnç ile transfer edildi, polimer üzerindeki kapasitörler sıcak laminasyon metodu ile transfer edildi.

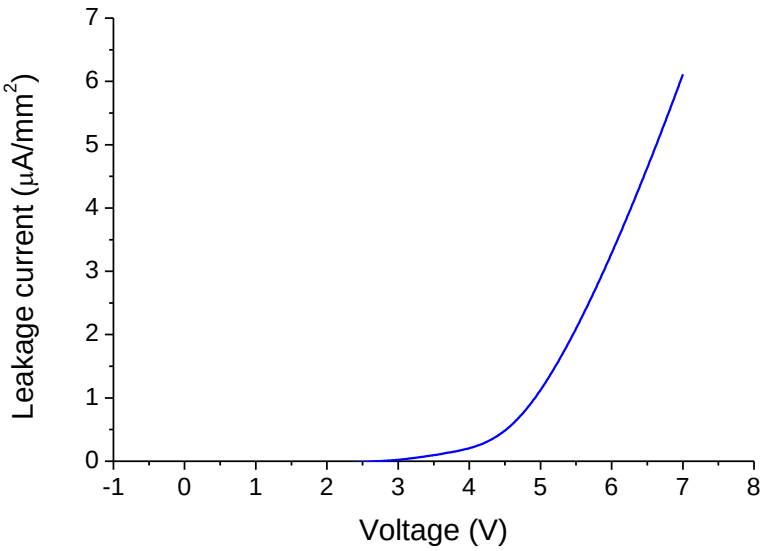


Şekil 2-4. Üretilen süper kapasitörlerin gösterimi. a, Cam veya kuvars gibi katı alttaşlar üzerinde üretilen grafen süper kapasitör, b, PVC polimer alttaş üzerinde üretilen süper kapasitör.

Süper kapasitörleri optimize etmek için ilk olarak farklı iyonik sıvılar denedik. Kullandığımız iyonik sıvılar Tablo 1'de verilmiştir. İyonik sıvıların en önemli özelliği elektrokimyasal pencerelerinin geniş olmasıdır. Bu iyonik sıvılardan en yüksek performansı sağlayan Diethylmethyl(2-Methoxyethyl)Ammonium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide olduğunu bulduk. Bu iyonik sıvı sayesinde -4 V ile +4 V voltajları arası elektrokimyasal pencere elde edilmiştir. Şekil 5 bu iyonik sıvı ile elde üretilen süper kapasitörün kaçak akımını göstermektedir. Yaklaşık olarak 4.5 V altında çalışmaktadır. Polimer alttaş ile üretilen süper kapasitörler benzer özellikler göstermektedir.

Tablo 1. Test ettiğimiz iyonik sıvılar.

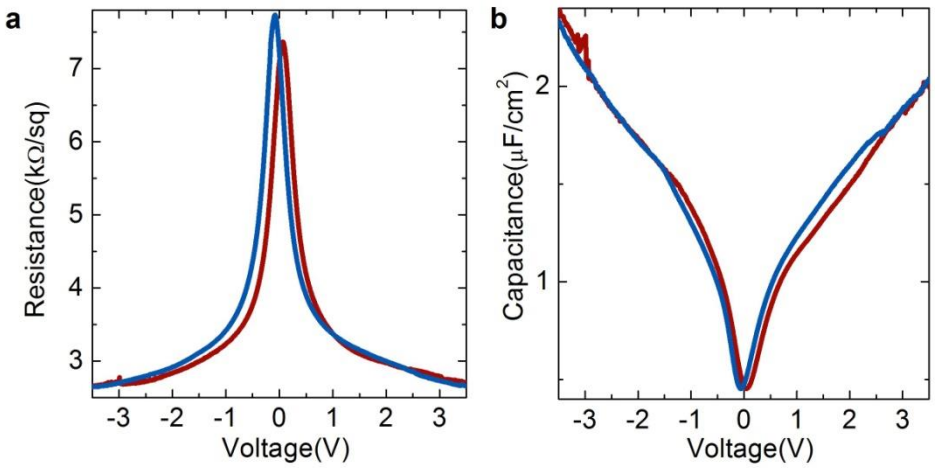
1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate
1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
Methyl-trioctylammonium bis(trifluoromethysulfonyl) imide
Diethylmethyl(2-Methoxyethyl)Ammonium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide



Şekil 2-5. Diethylmethyl(2-Methoxyethyl)Ammonium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide iyonik sıvı ile üretilmiş süper kapasitörün kaçak akımının voltaja göre değişimi.

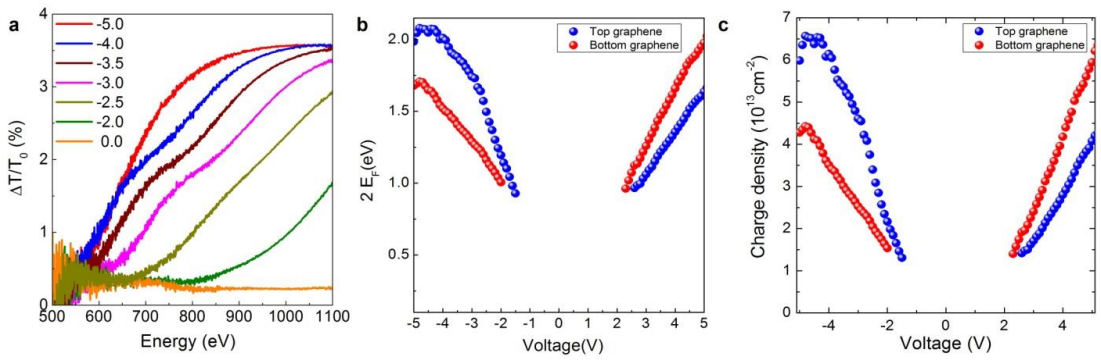
2.3 Süperkapsitörlerin optik ve elektriksel karakterizasyonu (İP4)

Bu iş paketinde polimer ve cam alttaş üzerinde üretilen kapasitörlerin elektriksel ve optik özelliklerini araştırdık. Elektriksel ölçümleri yapabilmek için HP 4284A precision LCR meter kullanıldı. Bu alet grafen elektrotlara 20 Hz frekansında 0.1 V luk AC bir voltaj ile -3.5 ile 3.5 V arası değişebilen DC voltajını bir bias-T üzerinde birleştirerek elektrotlardan geçen akımın büyüklüğünü ve fazını ölçerek, grafen elektrotların direncini ve kapasitans değerlerini belirlememize olanak sağlamaktadır. Grafenin direnci 2.5 kOhm değerinden 7.5 kOhm değerine kadar değişmekte ve aynı zamanda kapasitans değeri 0.5 μF/cm^2 değerinden 2.5 μF/cm^2 değerine kadar artmaktadır. DC volatjın değişimine göre küçük bir düzensizlik gözlemledik. Bu düzensizlik elektrotlar üzerinde oluşan küçük kimyasal reaksiyonların grafen Dirak noktasını değiştirmesinden dolayı olmaktadır.



Şekil 2-6. Polimer alttaş üzerinde üretilen grafen süper kapasitörün direnç ve kapasitans değerlerinin voltaj ile değişimi.

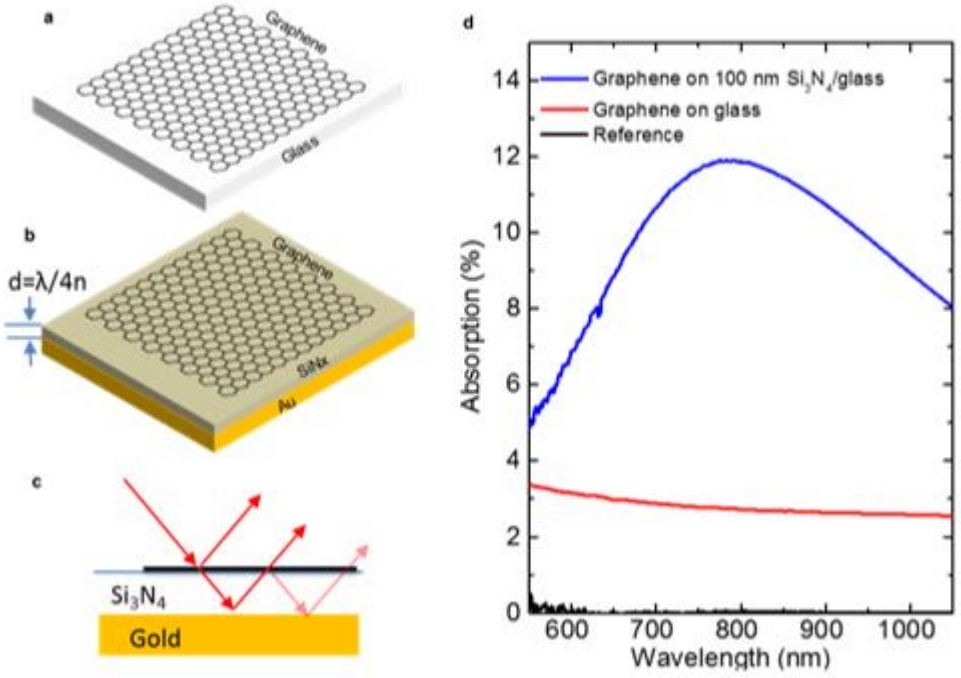
Elektriksel ölçümleri yaptıktan sonra grafen süperkapsitörün optik özelliklerinin voltaj ile değişimini belirledik. Şekil 2.7 polimer alttaş üzerinde üretilmiş bir süper kapasitörün görünür bölgedeki geçirgenliğinin değişimini göstermektedir.



Şekil 2-7. a, Polimer alttaş üzerinde üretilmiş grafen süper kapasitörün görünür ve yakın IR bölgesindeki optik geçirgenliğin volaj ile değişimi. b, Optik geçirgenlikten elde ettiğimiz Fermi enerjisinin voltaj ile geçirgenliği. c, Fermi enerjisinden elde ettiğimiz grafen elektrotlar üzerindeki yük yoğunluğunun voltaj ile değişimi.

2.4 Farklı kapasitör yapılarının incelenmesi

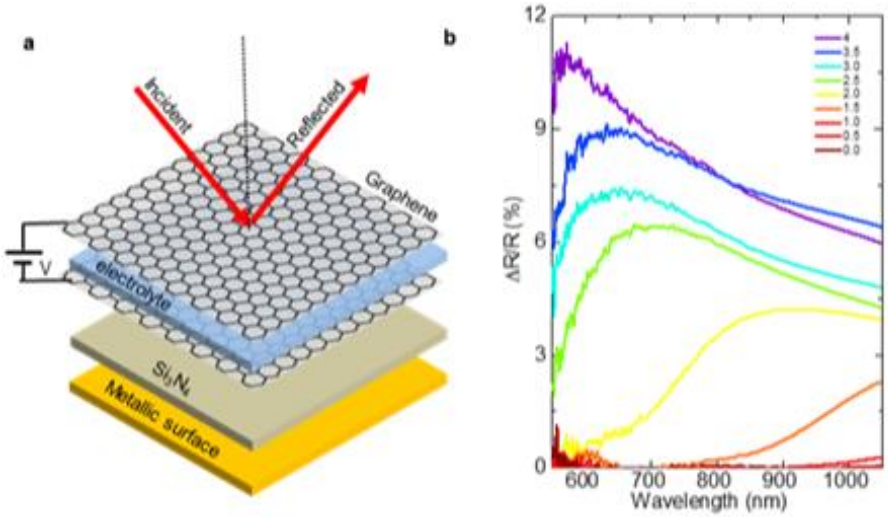
Grafenin görünür bölgedeki optik soğurması bantlar arası elektronik geçiş sayesinde olmaktadır. Doğrusal elektronik bant yapısından dolayı grafen her dalga boyunda sabit %2,3 optik soğurma sağlamaktadır. Yüksek performanslı bir optik modülatör üretmek için bu soğurma seviyesinin arttırılması gerekmektedir. Bu dönem içerisinde farklı rezonant aygıt geometrilerinde grafenin soğurmasını arttırmaya çalıştık. Şekil 2.8 cam ve 100 nm Si_3N_4 kaplı altın yüzeyine aktarılmış grafen tabakalarını ve bu örneklerden elde edilen optik soğurma spektrumunu göstermektedir. Cam üzerindeki grafen tabakası yaklaşık %2,3 civarında soğurma verirken, 100 nm Si_3N_4 kaplı altın yüzeydeki grafenin soğurması %12'ye kadar artmaktadır. Bu artışın temel sebebi, altın yüzeyinden ve grafen dielektrik yüzeyinden yansıyan dalgaların oluşturduğu tınlaşım girişimdir. Bu aygıt yapısı literatürde Salisbury ekranı olarak bilinmektedir. Özellikle mikrodalga ve radar emici yüzeylerde radar sinyallerinin emilimini artırmak için kullanılmaktadır. Yansıtıcı bir yüzey $\lambda/4n$ kalınlığında bir dielektrik malzeme ile kaplandığında (burada n dielektrik malzemenin kırılma indisidir) yüzey üzerindeki elektrik alan maksimum olur. Bu sayede yüzeye konulan emici yüzey tınlaşım dalga boyunda maksimum emilim sağlar. Şekil 2.8 deneysel olarak ölçtüğümüz optik soğurma spektrumlarını göstermektedir. Rezonant dalga boyunda (800 nm) soğurmanın %12 ye kadar çıktığını gözlemledik.



Şekil 2-8. Rezonant aygıt yapısı ile grafenin optik soğurmasının arttırılması: **a,b**, Cam ve 100 nm Si_3N_4 kaplı altın üzerine aktarılmış grafenin gösterimi. Cam üzerindeki grafen tabakası sadece %2 civarında optik soğurma gösterirken ince bir dielektrik kaplı altın üzerine aktarılmış grafen %12 ye kadar soğurma sağlayabilmektedir. Dielektrik malzemenin kalınlığı λ/4 olduğunda soğurma maksimum olmaktadır. **c**, Optik soğurmanın artmasını çoklu yansımalardan oluşan girişim sağlamaktadır. d, Cam üzerinde ve 100 nm S_3N_4 kaplı altın yüzeyine aktarılmış grafenden elde edilen optik soğurma spektrumları.

Rezonant optik modülatör (IP4)

Grafenin optik soğurmasını λ/4 kalınlığındaki bir dielektrik malzeme ile arttırdıktan sonra bu yapıyı kullanan bir optik modülatör ürettik. Şekil 2.9 üretilen optik modülatörün yapısını göstermektedir. Altın yüzey 100 nm Si_3N_4 ile kaplandıktan sonra yüzeye grafen aktarıldı. Daha sonra ikinci bir grafen tabakası cam yüzeyine aktarılarak Şekil 2.9'da gösterilen kapasitör yapısını elde ettik. Bu aygıt yapısı yansıma tipi bir modülatördür. Yüzeyden olan yansıma farklı voltajlarda ölçülerek optik modülasyon hesaplandı. Şekil 2.9 b elde ettiğimiz optik modülasyonu göstermektedir. Normal koşullarda %1,6 olan optik modülasyon, %12 seviyelerine kadar artmış oldu.



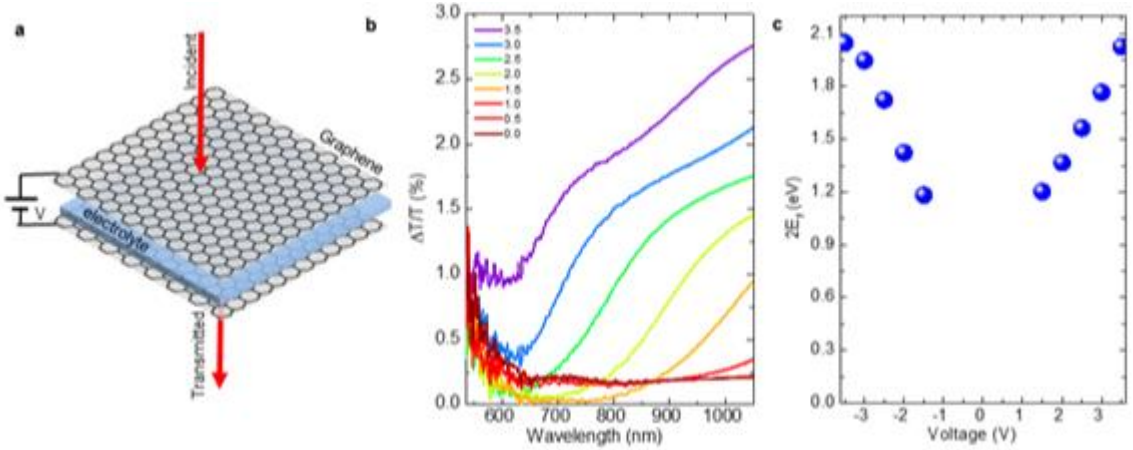
Şekil 2-9. Rezonant modülatör yapısı: Grafenin optik soğurmasını artırmak için kullandığımız tınlaşım yapısı ile üretilen yansıma tipi optik modülatör. b, Aygıttan elde edilen yansımanın voltaj ile kontrol edilmesi.

2.4.1 Farklı kapasitör geometrilerinin araştırılması (IP4)

Grafenin optik özelliklerini kontrol etmek için grafen ve metal elektrotlar kullanarak farklı aygıt yapıları üzerinde çalışmalar yaptık.

Standart süper kapasitör yapısı;

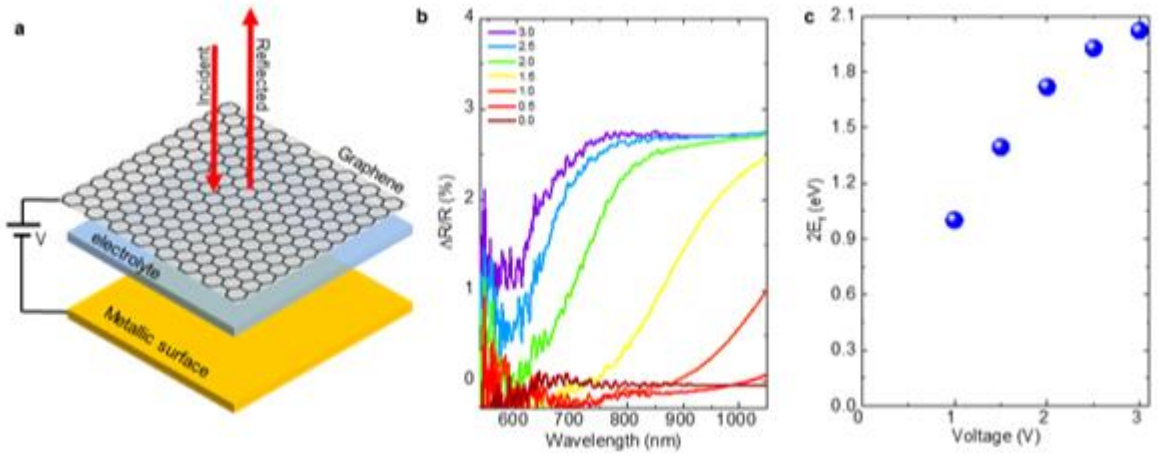
Bu yapı gelişme raporunda anlattığımız yapının aynısıdır. İki grafen tabakası arasına konulan elektrolit (iyonik sıvı) ile elde edilen bir geçirgenlik modülatörüdür. Bu yapı ile elde edilen optik geçirgenlik modülasyonu %1,6 ve uzun dalga boylarında %3,2 civarında değişmektedir. Grafen elektrotlar voltaj altında farklı yükleme seviyelerinde olduğu için iki grafen tabakası farklı optik özellikler göstermektedir. Şekil 2.10 grafen-grafen süper kapasitör yapısının çizimini ve optik performansını göstermektedir. Aygıt yapısında iki tabaka grafen bulundugu için 2.6% modülasyon elde edilebiliyor. Elde edilen Fermi enerji seviyeleri 1 eV seviyelerine kadar değişebiliyor.



Şekil 2-10. a, Standart grafen süper kapasitör optik modülatör. b, Optik geçirgenliğin voltaj ile değişimi. c, Optik geçirgenlikten elde edilen Fermi enerjisinin voltaj ile değişimi.

2.4.1.1 Grafen-altın süper kapasitör

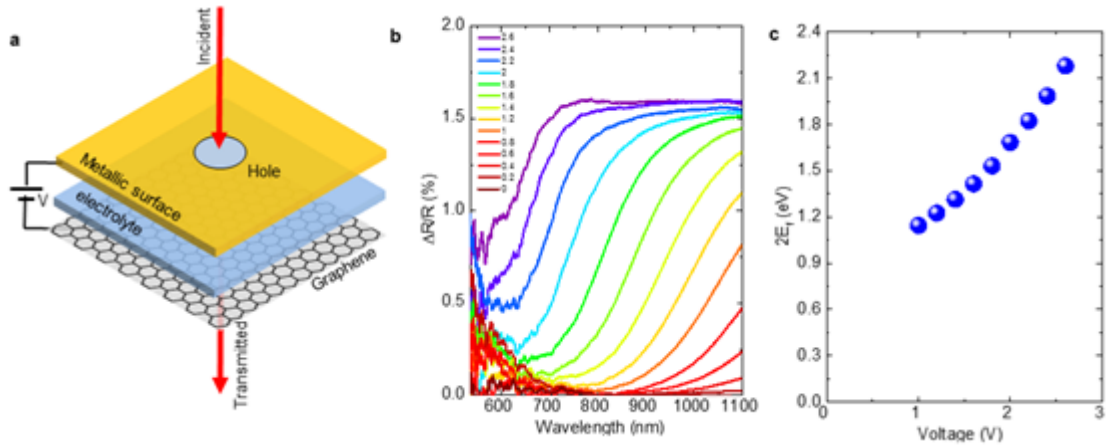
Bu projede üzerinde çalıştığımız ikinci yapı grafen-altın kapasitör yapısıdır. Bu aygıtta, bir grafen yerine altın elektrot kullanarak optik modülatör ürettik. Altın elektrot ile grafen arasına voltaj uygulayarak grafenin optik özelliklerini kontrol etmeyi başardık. Yaklaşık %3 civarında bir modülasyon ve 1 eV Fermi enerjisi gözlemledik. Bu yapının avantajı yansıma modülatörü olarak çalışması ve bir grafen elektrodun kullanılmasıdır. Şekil 2.11 üretilen grafen altın yapısını ve optik perfromnasını özetlemektedir.



Şekil 2-11. **a**, Grafen-altın süper kapasitörün yapısı. **b**, Yansımanın farklı kapı volatjlarındaki modülasyonu. **c**, Grafen elektrod Fermi seviyesinin voltaj ile değişimi.

2.4.1.2 Grafen-altın geçirgenlik modülatörü

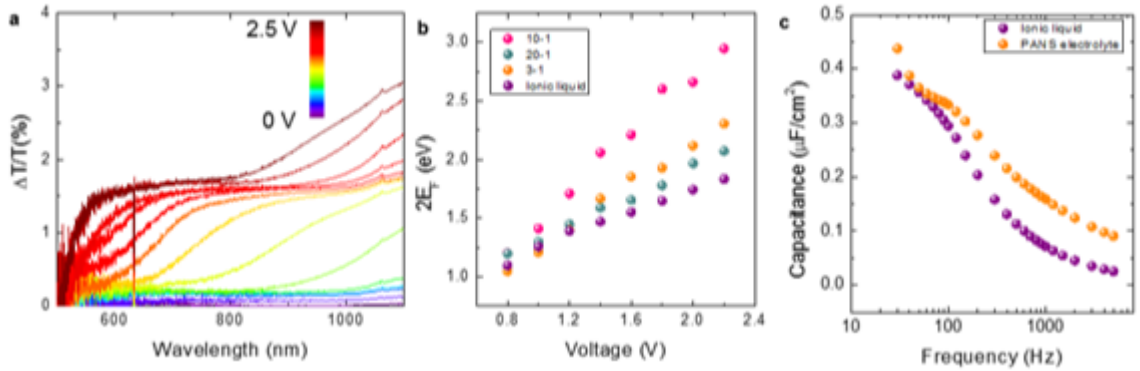
Bir önceki aygıtın yapısında ufak bir değişiklik yaparak grafen-altın kapasitörü geçirgenlik modunda da çalıştırabiliyoruz. Bu aygıtın avantajı geçirgenlik modunda çalışması ve tek grafen tabakasının kullanılmasıdır. Ayrıca bir uygulama olarak bu aygıt yapısını voltaj kontrollü doyurulmuş emici 'saturable absorber' olarak kullanmak istedik. Bu konuda Koç Üniversitesinden Prof. Alphan Sennaroglu ile ortak bir çalışma yürütmekteyiz.



Şekil 2-12. Grafen-altın kapasitörün geçirgenlik modunda çalıştırılması. B, Farklı voltajlarda optik geçirgenliğin değişimi. c, Grafen elektrodun Fermi seviyesinin voltaj ile değişimi.

2.5 Elektrolit ortamının optimizasyonu (IP5)

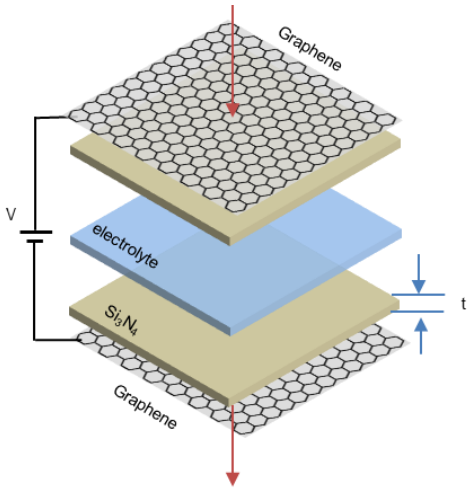
Bu konudaki çalışmalarımıza birinci dönemde çalıştığımız iyonik sıvılara iki farklı elektrolit ekleyerek devam ettik. Birinci elektrolit proton tabanlı (Phosphoric Acid and Non Ionic Surfactants) kullanarak süper kapasitör ürettik. Aşagıdaki şekil yeni elektrolit ve iyonik sıvının karşılaştırmasını göstermektedir. Proton tabanlı elektrolitin elektrokimyasal penceresi dar olmasına rağmen iyonik sıvılara göre grafen üzerinde daha fazla yük birikmesine olanak sağlamaktadır. Şekil 2.13a proton tabanlı elektrolit ile üretilmiş modülatörün perfromasını göstermektedir. 2.5 V altında yaklaşık 500 nm dalga boyunu kontrol edebilmektedir. Bu grafiklerden elde ettiğimiz Fermi enerjisinin voltaj ile değişimi Şekil 2.13b'de gösterilmektedir. Üç farklı derişimdeki elektrolit ve iyonik sıvının karsılaştırmasından 10-1 surfactant-fosforik asit oranının en iyi perfromasa sahip olduğu görünmektedir. Ayrıca bu elektrolit proton tabanlı oldugu içn iyonik mobilitesi iyonik sıvılara göre daha yüksektir. Bu da kapasitörü daha hızlı açıp kapatmamızı sağlamaktadır. Şekil 2.13c aygıtın kapsitansının frekansa bağlı değişimini göstermektedir. İyonik sıvının kapasitansı frekans ile çok hızlı bir şekilde düşerken, proton tabanlı elektrolit 10 kHz frekansına kadar çalışabilmektedir. Ayrıca bu elektrolit jel olduğu için elektrolitin akma probleminide ortadan kaldırmaktadır.



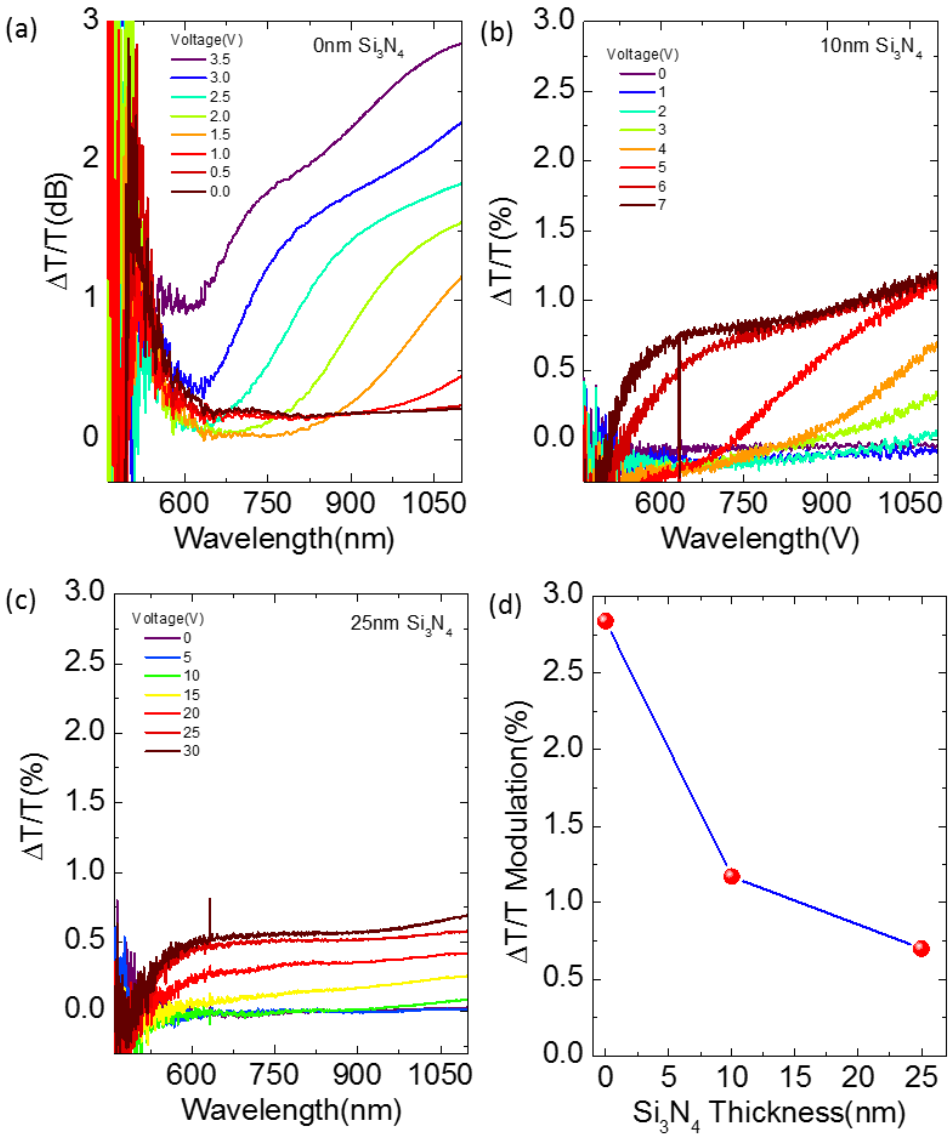
Şekil 2-13. Proton tabanlı elektrolit ile iyonik sıvının karşılaştırması: a, Proton tabanlı elektrolit ile üretilmiş süper kapasitörün geçirgenliğinin voltaj ile değişimi. b, Optik geçirgenlik grafiklerinden elde edilen Fermi seviyesinin voltaj ile değişimi. c, Kapasitansın voltaj ile değişimi**.**

2.5.1.1 Elektrolitik kapasitörlerin elektriksel ve optik karakterizasyonu

Bu iş paketinde grafen üzerindeki elektron yoğunluğunu arttırmak için elektrolitik kapasitör üretilmesi hedeflenmektedir. Elektrolitik kapasitör grafen elektrot ile birlikte ince bir dielektrik filmin birlikte kullalılması ile üretilmektedir. Şekil 2.14 üretilen elektrolitik kapasitörün yapısını göstermektedir. Bu yapı iyonik sıvının kaçak akımını yüksek voltaj değerlerinde kaçak akımını azaltmak için tasarlanmıştır. Kullanılan ince dielektrik tabakası polarize olan iyonik sıvının DC akımını engellediği için daha yüksek voltajlara çıkmamıza olanak sağlamaktadır.



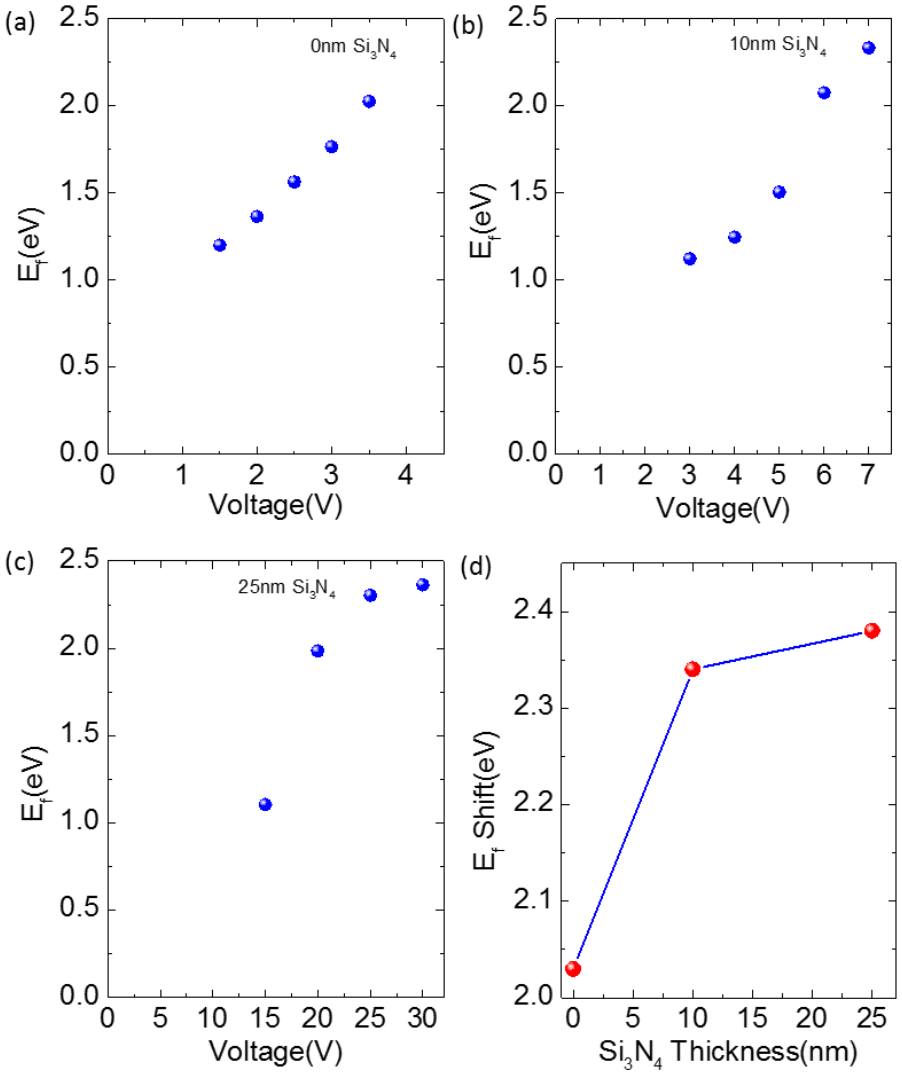
Şekil 2-14. Üretilen elektrolitik kapasitör. Bu kapasitör grafen elektrotlar üzerine ince dielektrik malzeme kaplayarak uygulanacak voltajı ve dolayısıyla grafen üzerinde biriken yük yoğunluğunun artması için tasarlanmıştır.



Şekil 2-15. (a-c) Farklı kalınlıkta dielektrik kaplı grafen elektrotlar ile üretilmiş elektrolitik kapasitörlerin optik modülasyonu. (d) Elde edilen optik modülasyonun dielektrik kalınlığına göre değişimi.

Şekil 2.15 farklı kalınlıktaki Si_3N_4 ince film ile kaplanmış grafen elektrotlar kullanarak üretilen elektrolitik kapasitörlerin optik modülasyonunu göstermektedir. Grafiklerin içerisinde uygulanan voltaj değerleri verilmiştir. Grafiklerden anlaşılacağı üzere, dielektrik kalınlığı arttıkça uygulanabilecek voltaj 30 V'a kadar artırdık. Fakat beklenmedik bir şekilde grafenin optik geçirgenliğindeki modülasyon çok ciddi oranda düştü. Şekil 2.15 d elde edilen optik modülasyonun film kalınlığı ile deişimini göstermektedir. Dielektrik yokken %3 olan modülasyon, %0.7 seviyelerine kadar azalmaktadır.

Şekil 2.16 bu aygıtlar ile elde edilen Fermi seviyelerinin voltaj ile değişimini göstermektedir. 10 nm Si_3N_4 tabakası için 7 V çalışma voltajı ile 2.35 eV elde edilirken, 25 nm'lik film için 30 V'ta 2. 4 eV elde edilmektedir. Uygulanan voltajın artmasına rağmen çok belirgin bir Fermi enerji artışı elde edemedik ve elde edilen modülasyon değerleri ciddi oranda düştü. Sonuç olarak ince dielektrik kullanmak grafen modülatörlerde bir avantaj sağlamadı.



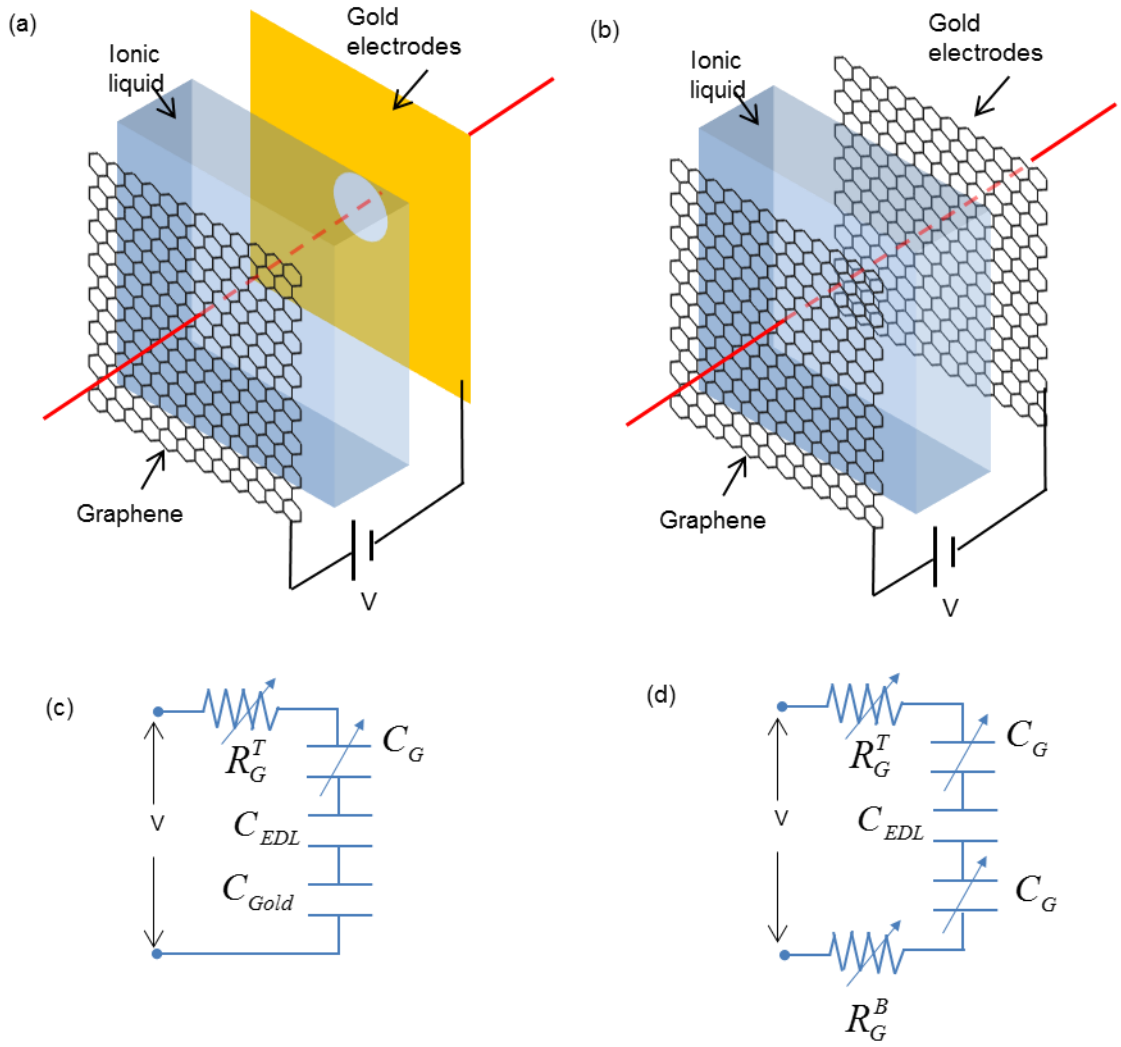
Şekil 2-16. Farklı kalınlıktaki dielektrik film kullanarak ürettiğimiz optik modülatörlerin, fermi seviyesinin voltaj ile değişimi.

Elektrolitik kapasitör ile beklenen sonuçlar elde edilemediği için farklı bir kapasitör yapısı aradık. Li iyon pillerine benzer bir yapı kullanarak yeni bir elektrolit kullanarak grafen kapasitör ürettik ve çok ilginç sonuçlar elde ettik. Ürettiğimiz bu yapı aslında Li-iyon pillerindeki yapıya çok benziyor. Anot malzemesi olarak çok tabakalı grafen, katot malzemesi olarak Lithium Nikel Mangan Kobalt Oksit (NMC) ve elektrolit olarak organik çözücü

içerisinde çözülmüş Li tuzu kullandık. Aslında grafen tabanlı Li-iyon pili ürettik ve pil sarj olurken grafenin optik özelliklerini inceledik. Beklenmedik bir şekilde grafenin renginin değiştiğini gözlemledik. Grafenin siyah kahverengi görüntüsü, grafen içerisine Li iyonları interkale edilği zaman sarı altın rengine döndüğünü gözlemledik. Bunun sebebinin grafen üzerindeki yük yoğunluğunun artmasıyla plazma frekansının IR bölgesinden görünür bölgeye hatta UV bölgesine kadar kaymasından oluştuğunu düşünmekteyiz.

2.5.1.2 Grafen-Grafen ve Grafen-Altın kapasitörlerin karşılaştırmalı analizi

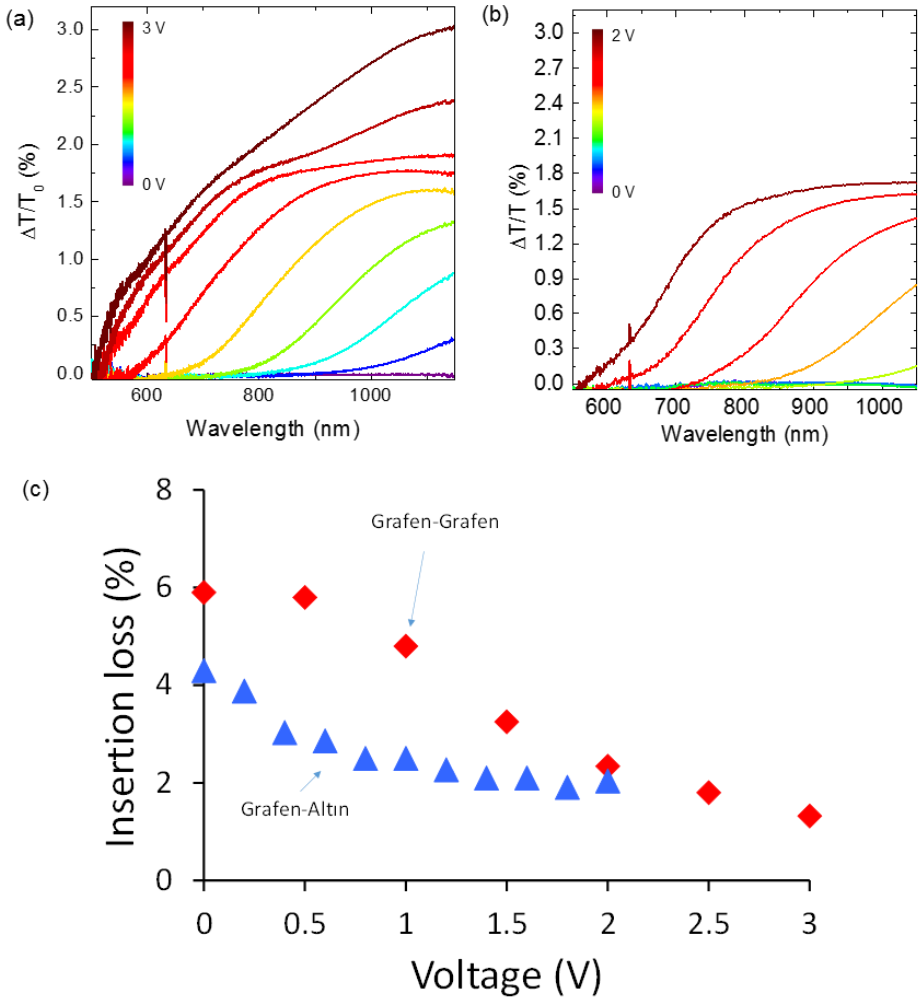
Bu projede grafenin optik özelliklerinin kontrol edilmesi için farklı kapasitör yapılarının kullanılması hedeflenmektedir. Projedeki temel yapı grafen-elektrolit-grafen kapasitör yapısıdır. Proje dâhilinde yapılan araştırmalar sırasında grafen-altın kapasitör yapısının bazı uygulamalar için daha iyi sonuç verdiğini gözlemledik. Bu bölümde iki aygıtı karşılaştırmalı olarak analiz edeceğiz. Şekil 2.17 Grafen-grafen ve grafen-altın aygıt yapısını göstermektedir. Grafen iki boyutlu bir yapı olduğu için yüzey kapasitansı çok düşüktür. Grafen-grafen kapsitörün toplam kapsitansı grafenin yüzey kapasitansı (quantum kapasitansı) ile sınırlıdır. Elektrotlar arasına uygulanan voltaj grafen elektrotlar arsında paylaşılmaktadır. Fakat iyonik sıvının anyonları ve katyonları elektrostatik olarak aynı olmadığı için grafen elektrotlarda biriken yükler arasında büyük bir fark oluşmaktadır. Dolayısıyla, bir grafenin Fermi enerjisi 1 eV olduğunda diğeri çok daha düşük seviyede kalmaktadır. Bu durum optik geçirgenliğin kontrolsüz bir şekilde değişmesine sebep olmaktadır. Şekil 2.17 c ve d bu aygıtların devre yapılarını özetlemektedir. Bir grafen yerine altın kullanıldıgında, altının yüzey kapasitansı çok yüksek olduğu için ve yüzey direnci grafene göre çok daha düşük olduğu için, grafenin Fermi enerjisi çok daha kontrollü bir şekilde istenilen seviyeye gelmektedir.



Şekil 2-17. Grafen-altın ve grafen-grafen kapasitörün karşılaştırmalı analizi. Grafen iki boyutlu bir elektrot olduğu için yüzey kapasitansı çok düşüktür ve yüzey direnci yüksektir. Dolayısıyla elektrotlar arasına uygulanan voltaj grafenin yüzey kapasitasından dolayı asimetrik olarak düşmektedir. Bu asimetri grafen elektrotlar üzerine farklı yüklerin birikmesine sebep olmaktadır. Grafen altın kullanıldığında aygıtta sadece bir grafen elektrot olduğu için ve altının yüzey direnci az olduğu için grafen üzerinde daha düşük voltajlar ile daha fazla yük birikmesi sağlanmaktadır.

Şekil 2.18 grafen-grafen ve grafen altının optik geçirgenliklerinin voltaj ile değişimini özetlemektedir. Şekil 3a'da gösterilen optik geçirgenlikte iki farklı basamak görünmektedir. Bu basamaklar farklı grafen elektrotların farklı Fermi enerji seviyelerinde olduğunu göstermektedir. Şekil 2.17 b'de ise grafen-altın aygıtın geçirgenliği tek bir basamak şeklinde olmakta ve daha düşük voltajlarda çalıştığını göstermektedir. Grafen-altın geometrisinin en belirgin avantajı ultrafast lazerlerde doyurulmuş emici olarak kullanıldığında ortaya çıkmaktadır. Şelil 2.17 c bu iki farklı aygıtın atma kayıp (insertion loss) değerlerinin voltaja göre değişimini göstermektedir. İki grafen bulunan yapıda kayıp %6 dan %2 ye düşerken, tek

grafen yapısında %4 ten %2'ye düşmektedir. %6'lik kayıp katı hal lazerler için çok fazla olduğu için doyurulmuş emici olarak kullanılması için yüksek voltajların uygulanması gerekmektedir. Bu da aygıtın çalışma bölgesini daraltmaktadır. Fakat grafen-altın geometrisinde çok daha düşük voltajlarda daha iyi performans sağlanmaktadır.



Şekil 2-18. (a) Grafen-grafen ve (b) grafen altın yapısının farklı voltajlarda optik geçirgenlikteki değişim spektrumu. (c) Grafen kapasitörlerin kayıp değerlerinin voltaj ile değişimi.

2.6 Lityum tabanlı jel-elektrolit geliştirilmesi

Bu bölümde iyonik sıvılara alternatif olarak lityum tuzu tabanlı bir jel-elektrolit geliştirdik ve bu yeni elektrolit sistemini grafen optik modülatörlerde kullandık. Lityum tuzlarının jel elektrolitleri özellikle güneş pilleri, yakıt hücreleri, lityum iyon bataryaları, kondansatörler gibi elektrokimyasal cihazlarda jel elektrolit olarak kullanılabilir. Bu çalışma kapsamında iyonik olmayan bir yüzey aktif madde az miktarda su ile lityum triflat (lityum tuzu) kullanarak yeni bir liyotropik sıvı kristal (LLC) sistem sunar. LLC fazlar $xLtf/C_{18}E_{10}$ mol oranları, 2-18 arasında geniş bir aralıkta oluşturur. Bileşenlerin berrak alkol çözeltisi ya doğrudan ethanolun buharlaşmasından sonra, bir jel fazı oluşturmak üzere bir cam alt-tabaka üzerine kaplanabilir ya da LTF, su karıştırılarak bir jel olarak hazırlanabilir. Mol oranı 8'den yüksek bir tuz/yüzey aktif madde mol oranına sahip olan jeller görünür optik bölgede tamamen şeffaftır ve mekanik olarak esnektir. Ltf tabanlı LLC mezofazları, grafene dayalı optik modülatörler için bir elektrolit olarak uygulamalarını değerlendirmek için detaylı bir şekilde çalışılmıştır. Ltf bazlı jel elektrolitler kullanarak, ~1.0 eV'lik Fermi enerji seviyesine sahip olan grafende büyük elektrostatik depolama gözlemledik. Sonuçlar, Lff bazlı LLC'lerin, grafen optik modülatörlerde yaygın olarak kullanılan iyonik sıvı elektrolitlerden daha iyi özelliklerinin olduğunu ortaya koymaktadır. Yeni LLC jel elektrolitlerin dengesi ve üstün performansı, grafene dayalı optik modülatörlerde bunları uygun elektrolitler haline getirmektedir.

Liyotropik sıvı kristal (LLC) mezofazlar, bir solvent ve bir sürfaktan gibi en az iki bileşen içerir. Çözücü su olabilir, su-yağ, sulu çözeltiler, iyonik sıvılar, asitler ve bunların tuzları. Tuzlar, alkali metaller olabilir, alkalin toprak metalleri olabilir, geçiş metalleri ya da lantahanidler olabilir. Bu tuzların ortak özellikleri, düşük erime noktası ve / veya yüksek çözünürlüktür. Tuzların erime noktaları önemlidir ve bunların çözünürlüğünü artırır. Yumuşak sınırlandırma etkisi olarak bilinen mezofazların hidrofilik alanlarında olduğu gibi sınırlı alanlarda olsa bile lityum tuzlar, iyonik olmayan yüzey aktif maddeler ile LLC fazlar meydana getirdiklerinden dolayı, yüksek çözünürlüğe sahip, yüksek bir erime noktasına sahiptir.

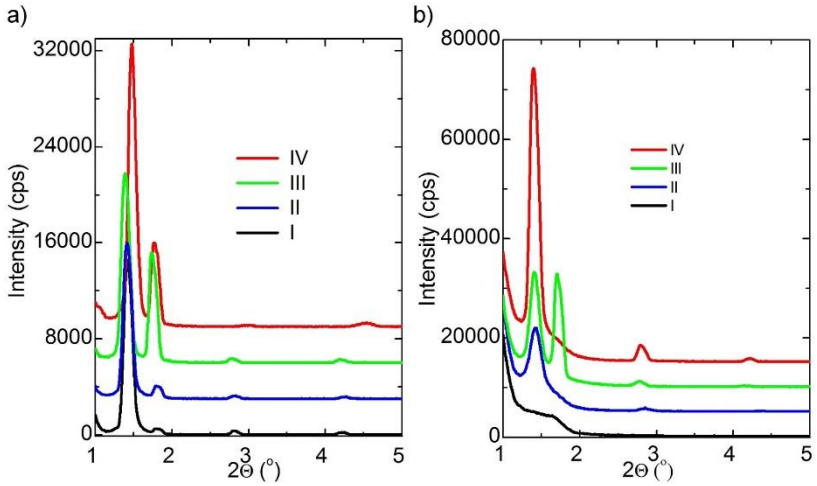
Tuz yüzey aktif LLC mezofazlar pratik elektrokimyasal cihazlar için jel elektrolit gelişiminde önemli olan, güneş hücrelerinde, pillerde, süper kapasitörlerde kullanılabilir. Bu nedenle, tuz-yüzey aktif madde mezofazlarını, özellikle de lityum tuzu-sürfaktan mezofazlarını, elektrokimyasal sistemler için jel-elektrolitlerin gelişimine doğru araştırmak önemlidir. Ayrıca, koordine edici olmayan anyonların lityum tuzları yüksek iyonik iletkenlik için çok önemlidir. Bununla birlikte, bu iyonların lityum tuzlarının aşırı doymuş çözeltilerin tuzu yüzey aktif LLC mezofaz bir çözücü olarak araştırılmamıştır. Örneğin, $LiCF_3SO_3$ suda çok

çözünen bir tuz olup, çeşitli süper kondansatör ve batarya sistemlerinde jel elektrolit olarak kullanılabilen sabit bir LLC mezofaz için iyi bir aday olabilir.

Örneğin, bir jel-elektrolit olarak kullanılan bir fosforik asit-yüzey aktif madde mezofazı, son zamanlarda, iki grafen elektrodundan ve bir jel elektrolitten oluşan ve mükemmel sonuçlar veren bir grafen optik modülatöründe test edilmiştir. İki grafen elektrotları arasında uygulanan bir elektrik alan ile elektrolit polarizasyon etkisi ile bir grafenin Fermi seviyesi ayarlanabilir. Cihaz yapısındaki başlıca zorluklar: (i) elektrolitin büyük bir elektrokimyasal pencereye sahip olması, (ii) grafende çok yüksek yük yoğunluğuna ulaşılması, (iv) görünür bölgede şeffaf olması, (v) katı hal aygıt uygulamaları için mekanik olarak esnek olması, (iii) görünür optoelektronik uygulamalar için 1 eV'den daha büyük olan grafenin Fermi seviyesini sağlamak istenmesi olarak özetlenebilir. Bu nedenlerden dolayı, iyonik sıvılar hedef madde olarak kabul edilmiştir. Ancak, iyonik sıvılar kadar iyi bir performansa sahip jel elektrolitler pratik uygulamalarda kullanım için daha faydalı olabilir. Bundan dolayı bu çalışmada bu boşluğun doldurulması amaçlanmıştır.

Böylece bu çalışmada $LiCF_3$ tabanlı yeni bir LLC mezofaz geliştirdik. Grafen optik bir jel elektrolit olarak kullanılabilir. Yeni mezofaz, Ltf/$C_{18}E_{10}$ mol oranları geniş bir aralık içinde çok kararlı olan, çeşitli teknikler (örneğin, XRD, POM, FTIR ve iletkenlik ölçümü gibi) kullanılarak karakterize edildi. LLC jel elektrolitler kullanılarak grafenin optik modülasyonunda görünür bölgede gösterilmiştir. Burada geliştirilen yeni elektrolit grafen optik modülatörlerde uygulanabilir. Cihaz imalatı kolaylığı, minimum elektrolit sızıntısı, mükemmel elektrokimyasal özellikler, grafende yüksek yük yoğunluğu, mekanik olarak esnek, ortam koşullarında üretilebilir, görünürde şeffaf bölge, uzun süreler boyunca istikrarlı (bu çalışmada ölçülen üç aydan fazla) olması yeni elektrolitin başlıca avantajlarıdır.

LTF $_{C18}$ E $_{10}$ mezofazların karakterizasyonu; LLC lityum triflat mezofazlar %82'ye kadar yüksek bir oranda tekabül eden, tuz içerir. Bu, mezofazın büyük bir bileşeninin tuz türü olabileceğini gösterir. Mezofazlar, jel LLC fazının elde edilmesi için herhangi bir alt tabaka üzerinde kaplama üzerine tamamen buharlaştırılabilir veya tuz, yüzey aktif madde ve az miktarda sudan başlayarak bir jel olarak hazırlanabilen aşırı ethanolde bir çözelti halinde hazırlanabilir. Genellikle, ikinci metot kullanılırken, LLC fazının homojen bir karışımının üretilmesi daha zordur, ancak elektrokimyasal uygulamalarda bir jel elektrolit olarak kullanılması pratiktir.



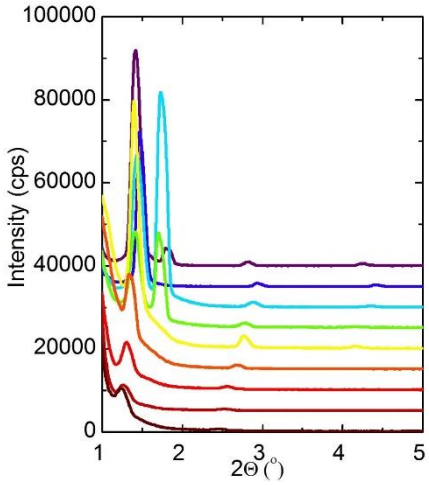
Şekil 2-19. XRD grafikleri. (a) 2-Ltf-$C_{18}E_{10}$ (I) taze, (II) 1 gün, (III) 1 hafta, and (IV) 2 hafta ve (b) 8-Ltf-$C_{18}E_{10}$ mol oranlı (I) taze, (II) 1 gün, (III) 1 hafta, and (IV) 5 hafta.

Jel ve çözeltiler olarak hazırlanan her iki mezofaz, POM, XRD ve FTIR teknikleri kullanılarak yapısal ayrıntıların yanı sıra elektriksel karakterizasyonu için AC iletkenlik ölçümlerini aydınlatmak üzere karakterize edildi. Şekil 2.19 ve 2.20, farklı derişimde Ltf olan örneklerin küçük açılı XRD modellerini göstermektedir. Döndürme kaplama veya bir alt tabaka üzerine yayılmak suretiyle hazırlanan her iki filmin de yüksek açılarda herhangi bir kırılma olmaksızın küçük açılardan kırıldığına dikkat edin. Aslında, her iki hazırlama yöntemi yaşlanma üzerine aynı LLC fazını sağlar.

Ethanol çözeltisi kullanarak hazırlanan numuneler, komple ethanol buharlaştırma yoluyla homojen LLC fazı sağlamak için 5 hafta boyunca XRD kalıplarının kaydedilmesiyle izlenmiştir. Şekiller 2.19 (a) ve (b) iki numune, yani 2 ve 8 Ltf ve $C_{18}E_{10}$ yaşlanma sürecini göstermektedir. Döndürme kaplamadan hemen sonra gözlemlenen kırılma çizgileri, hat pozisyonunu nispeten sabit tutarken bazı değişikliğe uğrarlar. Düşük Ltf derişimlerinde, en sonunda yüksek derişimlerde tek dizi halinde küçük açılarda kırılma hattının iki takım olduğu görülür, Şekil 1. Serbest yüzey aktif madde satırı, tuzlu yüzey aktif maddenin berrak bir çözeltisinin kaplanması üzerine ortaya çıkar ve bir saat sonra kademeli olarak artar ve daha sonra jel filmlerin daha eskitilmesi ile zamanla kademeli olarak azalır. Mezofaz (serbest yüzey aktif maddenin erime noktası civarındadır 38 ˚C) nedeniyle ısı enerjisine kademeli düzensiz ya da zaman içinde eritilir ve kristal yüzey aktif sızması olasıdır. Ayrıca LLC ortamından yüzey aktif cismi sızıntısı, diğer lityum tuzu-pluronik LLC fazlarında da gözlemlenmiştir.

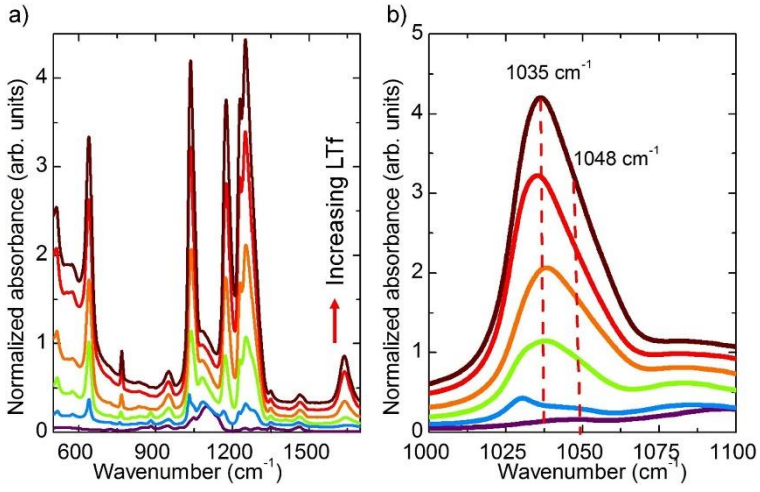
2-LTF$C_{18}E_{10}$ örnek de POM kullanılarak izlenmiştir. Yüzey aktif madde ayrıştırmasından önce taze hazırlanmış filmlerin POM altında fokal konik fan dokusu sergilediğini belirtmek gerekir. Bu mezofaz, düşük tuz derişimlerinde 2D altıgen olur, ancak metakararlı olup zamanla tuzdan zengin LLC ve tuz içermeyen sürfaktan alanlarına faz

ayrımı yapar. Bu nedenle, LLC etki tuz derişimi çok daha yüksektir. Serbest yüzey hattı yavaş yavaş örneklerde artan mol oranına sahip ve kırılma hattı kübik mezofaz endekslidir. 8LTFC$_{18}$E$_{10}$ üzerinde bir mol oranında kaybolur. Bu davranış, iki çarpraz polarizör arasında karanlık görünen POM görüntüleriyle de ilişkilidir.



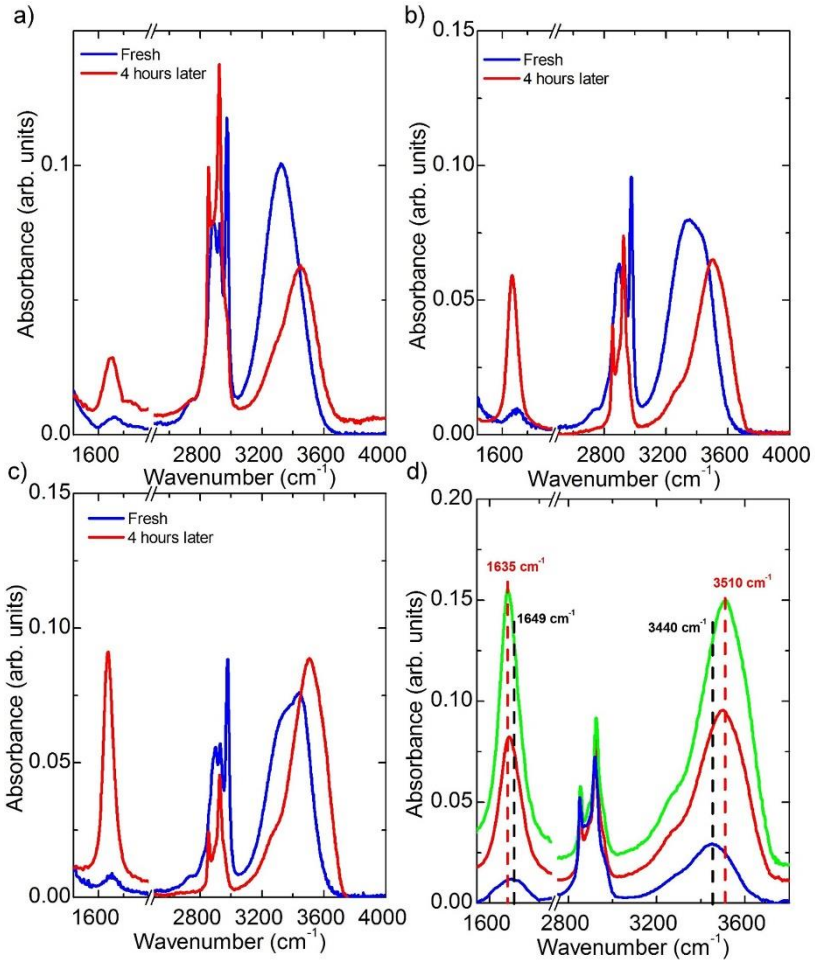
Şekil 2-20. Ltf-C$_{18}$E$_{10}$ XRD grafikleri.

Ek olararak, aşağıdaki sırada tuz ve yüzey aktif madde karışımları görüntü mezofazlar artan tuz/yüzey aktif madde mol oranına göre karakterize edildi. Düşük mol oranlarında parçacık kübik faz ve serbest yüzey aktif bir faz ayrılmasına maruz olduğu sonucuna varıldı. Bunun yanı sıra, Şekil 2-20'de kırılma şekli (211), (400), ve (600) düzlemleridir. (200) düzlemine tekabül eden çizgi, tüm numunelerde kalır fakat fazlalık tuz türünü barındıracak şekilde mezofazdaki birim hücre boyutunun artması nedeniyle kademeli olarak yoğunluğunu kaybeder ve daha küçük açılara kayar. İlginç bir şekilde, mezofaz tuzu yüzey aktif madde mezofazlar için alışılmamış tüm bileşikler de kübiktir.



Şekil 2-21. Normalize ATR-FTIR grafikleri.

Buna ek olarak, farklı Ltf/$C_{18}E_{10}$ mol oranları ile çözücünün buharlaşması sırasında numunelerin bir dizi ATR-FTIR grafikleri kaydedildi. Şekil 2.21, mezofazın artık değişime uğramadığı 24 saat boyunca numunelerin yaşlandırılmasından sonraki bir dizi grafiklerini göstermektedir. Ltf türünden ötürü zirveleri, ortamdaki tuz derişimi arttıkça artmaktadır. Bununla birlikte, ortamdaki serbest yüzey aktif maddenin spektroskobik olarak nicelendirilmesi zordur, çünkü yüzey aktif maddenin grafiği medyaya 0.1 kadar tuz/yüzey aktif madde ilavesi üzerine nihai spektruma dönüşür.

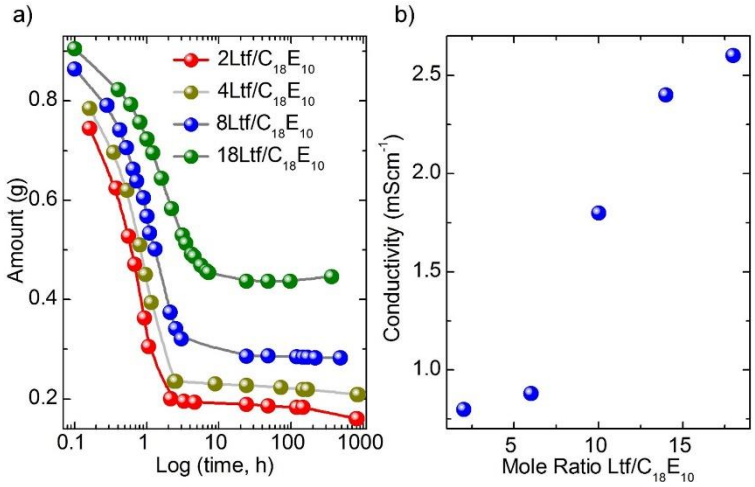


Şekil 2-22. xLtf/$C_{18}E_{10}$ örneklerinin ATR-FTIR grafikleri. (a) 2 saat, (b) 10 saat, and (c) 18 saat, (d) 24 saat.

Şekil 2.22 su bükme ve yaşlanma sürecinin iki farklı aşamalarında üç numune germe bölümlerini göstermektedir. Yeni hazırlanmış numunelerin, su (su hidrojen bağlı ağ) için özel 3200 cm^{-1}, çevresinde yaklaşık 1649 cm^{-1} bükülme zayıf su ve 3440 cm^{-1} uzanan geniş bir su çıkıntı olacak şekilde görüntülenir. C-H germe bölgesi yüzey aktif madde molekülleri ve ethanol ile ilgili tepe noktaları gösterir. Bununla birlikte, ethanolün tamamen

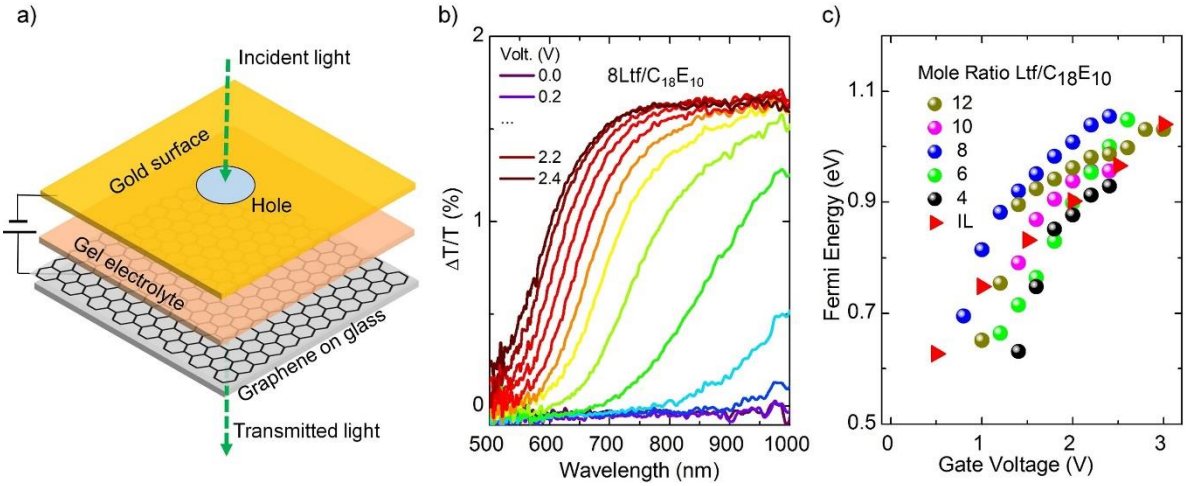
buharlaştırılmasından sonra, suyun bükülme ve germe modları büyük değişiklikler gösterir, Şekil 2-22. Germe modları Şekil 2-22 (d)'de verilmiştir. Bükme modu, medyadaki artan bir Ltf ile de keskinleşir. Bu gözlemi desteklemek ve ayrıca numunelerin su içeriğini belirlemek için, çözeltilerin ethanol buharlaştırılması sırasında 4 basamaklı bir dengede ağırlık değişimini izledik. Ethanolün çok hızlı buharlaşması sayesinde, çözeltinin kütlesi katlanarak azalır, bkz. Şekil 5a. Mezofaz oluşumundan sonra, çözeltinin kütlesi sabit hale gelir.

Dikkate değer olarak, su/Ltf mol oranı yaklaşık 1.3 olarak, mol oranı 8'de düşer ve bu gözlemler XRD deseni olarak XRD tartışmalarda gözlenen davranışları ile tutarlıdır. 8'lik bir mol oranının yukarısında sabit kalır.



Şekil 2-23. xLtf/$C_{18}E_{10}$ örneklerinin kütle ve iletkenlik değişimi.

Buna ek olarak, bu amaç için tasarlanmış bir FTO alttaş kullanarak yaşlanma sırasında bir dizi AC iletkenliği kaydedildi. xLtf/$C_{18}E_{10}$ örneklerinde mol oranı arttıkça iletkenlik artmaktadır, Şekil 2.23. Özellikle, literatürde incelenen tüm lityum tuzu yüzey aktif madde sistemleri arasında en yüksek AC iyonik iletkenlik gösterir. En yüksek iletkenlik 2.6 mS/cm ile 18Ltf/$C_{18}E_{10}$ için bildirilmiştir. Polietilen oksitler kullanarak Lft polielektrolitleriyle karşılaştırıldığında, arada 3 faktörü bulunur. Lft'de sınırlı çözünürlük ve muhtemelen ortam içinde lityum iyon hareketliliğini azaltan güçlü bir iyon-etilen oksit etkileşimi vardır. Bununla birlikte, lityum tuzu-sürfaktan sistemlerinde, tuz daha iyi iyonik iletkenliğe sahip az miktarda su varlığında erimiş fazdadır. Muhtemelen lityum iyonu hareketliliğinin sınırlı alanlarda, daha da araştırılması gereken termodinamik etkilere bağlı olarak arttığı da bilinir.



Şekil 2-24. Grafen temelli jel elektrolit (xLtf/$C_{18}E_{10}$) içeren optik modülatörler. (A) Ltf tuzu esaslı sıvı kristalin jel elektrolit ile doldurulmuş bir grafen-altın superkapasitörün şematik gösterimi. LLC sistemi 8Ltf/$C_{18}E_{10}$ mol oranına sahiptir. (b) Farklı uygulanan öngerilimleri için, gelen ışığın dalga boyuna karşı Ltf tuzu bazlı sıvı kristal jel elektrolit ile doldurulmuş grafen süper kondansatörün normalize iletim değişimi. Uygulanan voltajın bir fonksiyonu olarak grafenin Fermi enerji seviyesinin (c) xLtf/$C_{18}E_{10}$ mol oranına göre optik performansı.

Bu çalışma kapsamında bir uygulama olarak LLC jellerin elektro-optik performansını değerlendirmek için bir grafen optik modülatör içerisine sentezlenen jel elektrolitleri yerleştirdik. Bu amaç için, xLtf/$C_{18}E_{10}$ kompozizosyonunda x sayısı sırasıyla 4, 6, 8, 10 ve 12 olarak ayarlandı. Şekil 2.24 a, bir optik modülatör olarak kullanılan grafen süper kapasitör yapısının şematik bir temsilini gösterir. Bir cam yüzeyinde altın bir film ve başka bir cam yüzeyinde grafen katmanı, kondansatör yapısını oluşturur, Şekil 6. Elektrotlar yalıtkan bir ara kat ile ayrılmıştır. Jel elektrolit jel elektrolit erime noktasından daha yüksek bir sıcaklıkta (75 ˚C) ve daha sonra önceden ısıtılmış grafen kondansatör cihazında sıvı elektrolit yerleştirilmesi ısıtılarak kondansatör plakası arasına yerleştirilmiştir, Şekil 2.24. Grafen-altın süper kondansatörünün iyon kapanı ile çalıştığı unutulmamalıdır. Elektrikli çift katmanlı (EDL) oluşumundan dolayı, elektrik alanı, ortamdaki hareketli iyonlarla grafene çok yakın bir yerde (sadece birkaç nanometre) taranır. Uygulanan kapı voltajlarının bir fonksiyonu olarak cihazdan geçen ışığın iletiminin kesirli değişimi Şekil 6b'de gösterilmektedir. Pauli bloklaması nedeniyle, grafen, Fermi seviye kaymasının iki katından daha küçük enerjilerde gelen ışığa karşı şeffaf hale gelir. Unutulmamalıdır ki nihai optik geçiş durumları nedeniyle grafen üzerinde yük yoğunluğunun artması, işgal edildiğinde Pauli bloklaması olur. Gözlemlenen Fermi seviye kayması uygulanan kapı voltajlarıyla doğrusal olarak artar. Şekil 6b'de kullanılan jel elektrolitin mol oranına göre elektro-optik performansları test edilmiştir. xLtf/$C_{18}E_{10}$ örneklerinden en iyi performansı mol oranı 8 olan örnektir, Şekil 2.24 c. Belirgin bir şekilde, biz 8Ltf/$C_{18}E_{10}$ mol oranı grafen optik modülatörleri için en iyi performansa sahip olduğu görülmüştür. Ek olarak, imal edilen cihaz 3 ay sonra benzer bir performans sergiledi

ve uzun zaman dayanıklı olduğunu gösterdi. Tüm kompozisyonların kapasitansı ve direnci ölçülmüştür. Ltf tuzuna ilave olarak, aynı zamanda LiCl ve LiBr tuzları ile elektrolitler hazırlanabilir ve grafen optik modülatöründe performansına bakıldı. Bu tuzların erime noktalarının yüksek olması ve daha başka nedenlerden dolayı istenilen optik performans alınamamaıştır. Bununla birlikte, sadece LiCl esaslı elektrolit (bu mezofazların yüksek erime noktalarından dolayı) grafen aygıtına sokulabildi ve optik performansı Ltf esaslı jel elektrolitlerle karşılaştırıldığında çok zayıf kalmıştır.

Özetle, xLtf/$C_{18}E_{10}$ ile yeni bir LLC mezofaz hazırlandı, karakterize edildi ve grafen temelli optik modülatör de bir jel elektrolit olarak kullanıldı. Yeni LLC sistemi (Ltf başına 1.3 su molekülü kadar düşük) çok küçük bir miktar su ve bir iyonik olmayan yüzey aktif madde ile lityum triflatdan oluşur. xLtf/$C_{18}E_{10}$ mol oranları geniş bir aralık (2-18) üzerinde LLC mezofaz oluşur. Elektrolit jel hazırlanmasında ilk adım Ltf ve $C_{18}E_{10}$ malzemelerini ethanol çözeltisi içerisinde çözmek ve açık bir çözelti elde etmektir. Çözeltiyi elde ettikten sonra çözücü, ethanol, bir cam alt-tabaka üzerine döndürme kaplama ile elde edilir ve ethanol buharlaştıktan sonra jel fazı hemen oluşturulur. Bu çalışma kapsamında sentezlenen jel elektrolitler, geniş bir aralık içinde mezofaz xLtf/$C_{18}E_{10}$ mol oranları elde edilebilir, elektromanyetik spektrumun görünür alanı içinde, şeffaf, mekanik esnek ve kararlıdır. LLC jel elektrolit, grafene dayalı optik modülatörlerde iyi bir iyonik iletkenlik ve mükemmel bir elektro-optik performans sergiler. Grafende maksimum Fermi enerjisi kaydırma 8Ltf/$C_{18}E_{10}$ örneğinde görülmektedir. Yeni LLC jel elektrolit, cihaz imalatı, elektrolit sızıntısı ve elektrokimyasal özellikler açısından birçok avantaja sahiptir. Sonuçlar, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde grafene dayalı optoelektronik teknolojinin gerçekleştirilmesine izin verir ve grafenin Fermi enerji seviyesindeki kaymasını artırarak yeni elektrolitlerin geliştirilmesinin yolunu açmaktadır.

Deneysel Kısım

Ltf /$C_{18}E_{10}$ çözeltilerin hazırlanması. Tipik bir hazırlama olarak, LTF gerekli miktarı ilk önce ethanol içinde çözüldü ve $C_{18}E_{10}$ gerekli miktarda ilave edildi ve berrak bir çözelti elde etmek için gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Örneğin aşağıdaki gibi, 2Ltf /$C_{18}E_{10}$ numunesi hazırlanmıştır. İlk önce, 2 mmol (312 mg) Ltf, 5 g EtOH içerisinde çözündü. Daha sonra, $C_{18}E_{10}$ 1 mmol (711 mg), yukarıdaki çözeltiye ilave edildi ve homojenize çözelti elde etmek için gece boyunca karıştırıldı. Daha sonra berrak çözeltiler, LLC mezofazlar elde etmek için 1000 rpm'de 15 saniye döndürme kaplama yoluyla cam alttaşlar üzerine kaplandı.

Ltf /$C_{18}E_{10}$ LLC mezofazların hazırlanması. LTF, su ve $C_{18}E_{10}$ gerekli miktarları, bir şişe içerisine yerleştirildi ve Teflon bant kullanılarak kapatıldı.

Grafenin sentezi. Ultra yumuşak bakır folyo alt katmanlarındaki (Mitsui Mining and Smelting Company, Ltd., B1-SBS) grafen katmanları kimyasal buhar birikimi (CVD) kullanılarak sentezlenmiştir. Tavlama adımında, bakır alt-tabaka üzerinde bakır oksit, 100 sccm'lik bir akış oranı ile H_2 gazı göndererek uzaklaştırılmıştır. Bakır alt-tabaka üzerinde grafen tabakası 10 sccm'lik bir CH_4 akış oranı altında 1035 ^oC ve 5 torr'da sentezlendi. 30 s büyümeden sonra büyüme durduruldu ve oda sıcaklığına soğutuldu.

AC iletkenlik Ölçümleri. AC iletkenlik ölçümleri, 10 mV ve 100 kHz'lik bir AC voltajda opsiyonlanan bir Gamry G750 potentiostat/galvanostat kullanılarak yapıldı. Hücre sabiti, jellerin ölçülmesinden önce her zaman bilinen bir iletkenliğe sahip standart KCI çözeltileri kullanılarak belirlendi. Çözeltiler FTO camı üzerinde önceden gerilmiş çizgiye düşürüldü. Çözücünün buharlaştınlması üzerine (~24 saat), sayaç ve referans elektrotlar iletkenlik ölçümleri için bir tarafa ve çalışma elektrodu diğer tarafa bağlandı.

XRD ölçümleri. Küçük açılı XRD paternleri, 30 kV/15 mA'de ve dalga boyu 1.5405 Å olan yüksek güçlü Cu Kα kaynağı ile donatılmış Miniflex difraktometre kullanılarak toplandı. XRD ölçümleri için cam alttaşlar üzerinde döndürme kaplı film örnekleri kullanılmıştır.

ATR-FTIR ölçümleri. FTIR spektrumu 4 cm^{-1} ve 400-4000 cm^{-1} aralığında bir Bruker Alfa Platin ATR kullanılarak ve 32 tarama ile kaydedildi. Elmas ATR kristali üzerine birkaç damla çözelti yerleştirildi ve 2 gün boyunca tüm ethanol buharlaştırılıp spektrum değişiklikleri saptanana kadar spektrum izlendi.

Jellerdeki su miktarlarının tayini. Berrak çözeltinin yaklaşık 1 g'ı bir plastik tepsi üzerine yerleştirildi ve çözeltinin kütlesi, numunenin kütlesinde anlamlı bir değişiklik bulunmayana kadar 2 gün boyunca izlendi.

Optik ve elektriksel ölçümler. Grafen tabaka cam alttaşlara aktarıldı ve daha sonra grafen temelli optik süper kapasitörler imal edildi. Bir bakır alttaş üzerinde sentezlenen grafen tabakalar Shipley 1813 Fotodirenç sıvı ile örtüldü ve daha sonra gece boyunca 60 $^\circ$C'de tavlandı. Bir cam yüzeyine fotodirenç tabakası grafen aktarmak için, grafen bağlı bakır film 1M demirklorür sulu çözelti içinde, kimyasal olarak aşındırılmış ve daha sonra aşırı miktarda su ile yıkanmıştır. Daha sonra, fotodirenç bağlı grafen tabakalar bir cam yüzey üzerine yerleştirildi ve bir sıcak plaka üzerinde bir kaç dakika boyunca 80 derecede ısıtıldı. Bunu takiben, fotodirenç tabaka aseton ile çıkarıldı ve bol miktarda izopropanol ile yıkandı. Ardından ~100 nm altın filmi ve grafen kaplı cam alttaşı olan bir başka cam alt

katman birleştirildi. Karşı elektrotlar, 100 μm kalınlığında plastik bir ara parçası, iki taraflı yapışkan bant şeridi ile ayrıldı. Grafen ve altın elektrotlar arasındaki boşluk bir elektrolit ile dolduruldu. Bu çalışmada kullanılan iyonik sıvı elektrolit dietilmetil(2-metoksietil) amonyum bis (trifloromet ilsülfonil) imiddir. Uygulanan ön gerilim altında, elektrolit grafen ile elektrolit arasındaki arayüzde elektrikli çift katman (EDL) üretir. Tek katmanlı grafenin optik özellikleri (iletimi), görünür ve yakın kızılötesi dalga boyunda, uygulanan ön gerilimin bir fonksiyonu olarak, Fourier Transform Infrared Spectrometer (Bruker VORTEX 70v) kullanılarak ölçülmüştür. Lityum tuzu bazlı LLC jel elektrolit cihazın kenarından kılcal kuvvetler yardımıyla yerleştirilmiştir. Sentezlenen elektrolit 70 ^{o}C sıcaklık altında ~20 μl hacminde cihaz ve elektrolit ısıtılarak grafen süper kondansatörün içine yerleştirilir ve daha sonra elektrolit elektrot arasındaki dar alanda akar (kılcal kuvvetler nedeniyle), ayrıntılar için Şekil S1'e bakınız. Grafen kondansatörünün kapasitansı ve toplam direnci, LCR Metre (Hewlett Packard, 4284A) kullanılarak ölçülmüştür.

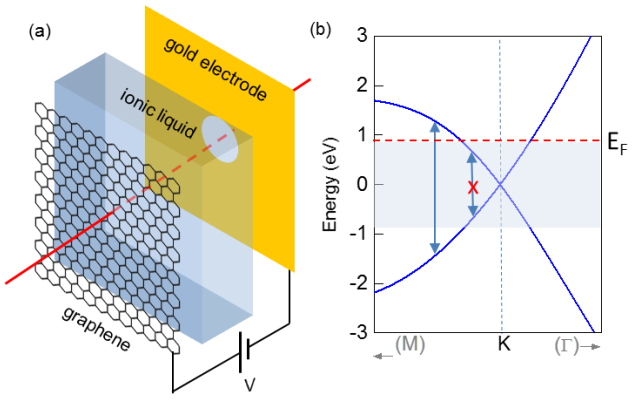
2.7 Grafenin optik özelliklerinde elektron-hole simetrisinin incelenmesi

Bu bölümde grafen tabanlı optik aygıtların performansını belirleyen elektron-delik simetrisini deneysel ve teorik olarak inceledik. Geleneksel yarıiletkenlerin aksine, grafenin doğrusal bant yapısı sebebiyle Dirak noktasının yakınında elektron-delik (e-h) simetrisi oluşur. Bununla birlikte, bu simetri yüksek katkılanma seviyelerinde kırılır. Bu bölümde, yüksek derecede katkılı grafende e-h simetrisinin sınırlarını optik spektroskopi teknikleri ve ilk prensip hesaplamaları kullanarak araştırdık. Katkılı grafenin optik emilme aralığını ölçerken fermi enerjisini değerlik ve iletim bantlarında 1,2 eV'ye kadar kaydırdık. Fermi enerjisinin 1 eV'luk kaymalarına kadar grafenin optik tepkisinde neredeyse mükemmel e-h simetrisi gözlemledik. Deney sonuçlarımızı desteklemek için yüksek katkı koşullarında ilk prensip hesaplamalarını kullanarak e-h simetrisini araştırdık. İlk prensip hesaplamaları, deneysel gözlemimizi ve 1.2 eV'lik Fermi enerji kayması sonrasında e-h asimetrinin ortaya çıkmasını desteklemektedir.

Süper iletkenleri gibi pek çok yoğun madde sisteminin optik ve elektriksel özellikleri e-h simetrisini göstererek Fermi denizinin üzerindeki elektronların ve altındaki deliklerin benzer davranışını yansıtır. Bununla birlikte, yarı iletkenler, elektronik bant yapısı nedeniyle güçlü asimetri gösterir. Önceki araştırmalar, karbon temelli düşük boyutlu sistemlerin, yarı iletken karbon nanotüplerin ve grafenin düşük enerjilerde neredeyse mükemmel e-h simetrisi sergilediğini gösteriyor. Bu simetri, Dirak noktasındaki doğrusal bant yapısından kaynaklanır. Bununla birlikte, yüksek katkı seviyelerinde, e-h simetrisi kırılır. Bu makalede, optik

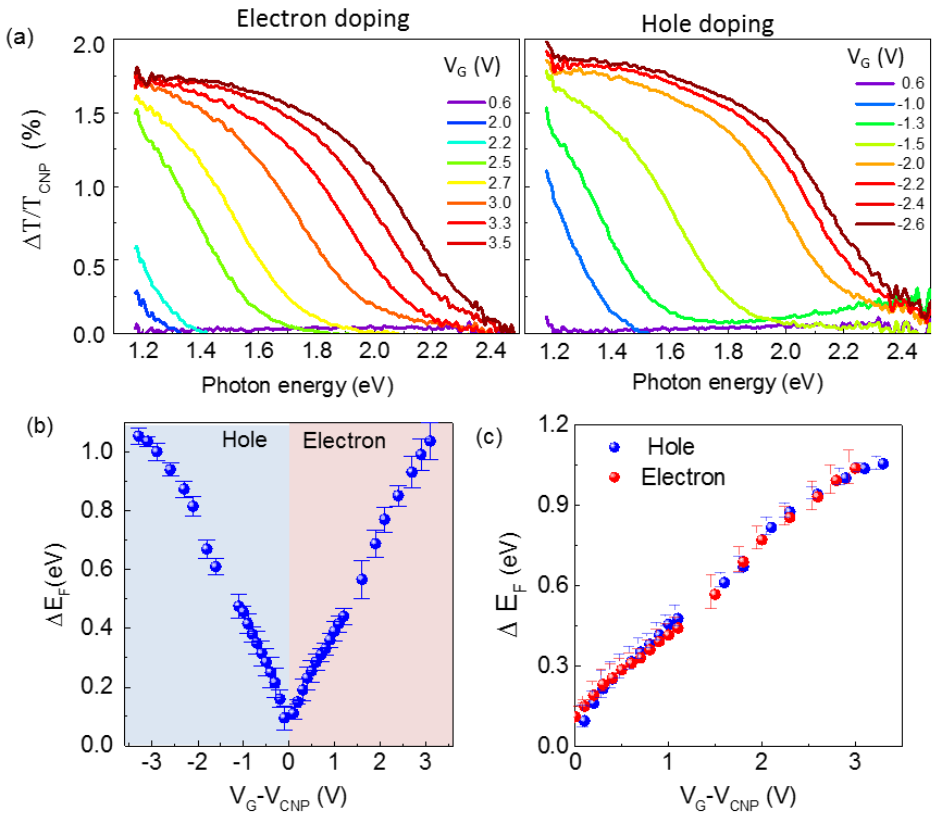
spektroskobi teknikleri kullanarak yüksek derecede katkılı grafenin optik özelliklerindeki e-h simetrisinin sınırlarını araştırdık. Grafen'in Fermi enerjisini 1.2 eV'ye kadar kontrol etmek için verimli elektrolit kullandık ve farklı katkı seviyelerinde optik emilmede simetriyi ölçtük.

Grafenin optik ayarlanabilir kapılama özellikleri, ışık-madde etkileşimini kontrol etmek için yeni araçlar sunuyor ve yeni optoelektronik cihaz türleri için büyük vaatlerde bulunuyor. Tüm bu cihazların temel özelliği elektrikle kontrol edebilir bant arası ve bant içi geçişlere dayanır. Düşük yoğunluklu seviyeler nedeniyle grafen üzerinde yüklerin birikmesi, Fermi enerjisinde büyük bir kayma meydana getirir ve bu da elektronik geçiş hızında önemli değişiklikler meydana getirir. Fermi enerji kayması, bu cihazların çalışmasını tanımlayan önemli bir fiziksel parametredir. E-h simetrisi nedeniyle, bu cihazlar simetrik çift kutuplu (ambipolar) davranış gösterir. Yakın zamanlarda, görünür ışık frekanslarında optik modülatörler, terahertz frekanslarında anahtarlar ve mikrodalga frekanslarında ayarlanabilir radar emici yüzeyler gibi geniş bir spektral pencerede çalışan çeşitli grafen tabanlı optoelektronik cihazlar gösterdik. Bu cihazlarda, yüksek katkılama sağlamak için elektrolit geçit kullandık. Uygulanan gerilim altında Fermi enerjisi 1,5 eV büyüklüğüne ulaştığında, grafen yüzeyi üzerinde çok ince elektriksel bir çift katman oluşur ve bu da çok büyük bir yük yoğunluğuna neden olur. Bu aşırı katkı seviyelerinde grafen bant yapısı artık simetrik değildir ve elektron katkısı sonucunda bant yapısında daha yoğun elektron seviyeleri daha ufak Fermi enerji kaymasıyla sonuçlanır. Önceki çalışmalar, elektron ve hole katkıları arasında büyük asimetri bildirmektedir. Bildiğimiz kadarıyla literatürde yüksek taşıyıcı (carrier) yoğunluklarında grafendeki e-h simetrisine ait sistematik bir çalışma bulunmuyor. Grafen temelli optik cihazların ambipolar çalışmasının sınırlarını anlamak istiyoruz.



Şekil 2-25. (a) Yüksek yük seviyelerinde grafenin optik emiliminin ölçümü için kullanılan cihaz düzeneği. (B) Grafen ve bantlar arası elektronik geçişlerin bant yapısı. $2\Delta E_F$'den daha düşük enerjilere sahip bantlar arası geçişler Pauli bloklaması tarafından engellenir.

Şekil 2.25 (a) yüksek katkı seviyelerinde grafenin optik emilme ölçümü için kullanılan düzeneği göstermektedir. Karbon kaynağı olarak metan kullanarak 1035 °C'de kimyasal buhar biriktirme kullanarak bakır alttaşlar üzerinde geniş alanda tek katmanlı grafen sentezledik. Büyütmeden sonra, polimer yardımlı aktarma tekniği kullanarak grafen katmanını optik olarak saydam tabakalara (0.3 ila 5 μm arasında) aktardık. Grafende yük yoğunluğunu kontrol etmek için iyonik sıvı elektrolit (DEME-TFSI) ve altın kaplı elektrodu (5 mm delikli) kullandık. İyonik sıvı iki azot atomu olan, biri pozitif (dörtlü azot), diğeri negatif (imid azot) yüklü, elektronlar ve delikler için simetrik katkılama veren benzer anyonlar ve katyonlar içerir. Dahası, bu iyonik sıvı, orta seviyeli kapı gerilimi (~3 V) için 1.2 eV'den büyük Fermi enerji kaymalarına ulaşmamızı sağlayan büyük bir elektrokimyasal pencere sağlar. Bu Fermi enerji kayması, görünür spektrumda geçirgenlik değişimi üretir. Şekil 2.25 b, 0.8 eV'lik ΔE_F ile hesaplanan grafenin bant yapısını göstermektedir. Pauli blokajından dolayı grafenin optik emilmesi $2\Delta E_F$ optik aralığını verir. Bant yapısı KΓ yönünde simetrik gözükse de, yüksek enerjiler için KM yönünde anlamlı bir asimetri vardır.



Şekil 2-26 (a) Farklı yükleme seviyesindeki grafenin optik geçirgenlik spektrumu. Spektrumlar, nötür yük noktasında kaydedilen spektrum ile normalize edildi. Delik ve elektron katkısı kapı elektrodunun polaritesini değiştirerek elde edildi. (B) Elde edilen Fermi enerjisi, etkin kapı voltajının bir fonksiyonu olarak kaymaktadır. (C) Elektron-delik katkısının değişmesiyle Fermi enerji kaymasının karşılaştırılması.

Altın kapı elektrotundaki küçük açıklık, grafenin geçirgenliğini ölçmemizi sağlar. Farklı katkı seviyelerinde 400 nm ila 5 μm arasındaki optik geçirgenlik değişimini ölçmek için Fourier Dönüştürülmüş Kızılötesi Spektrometresi (FTIR, Bruker Vertex 70V) cihazını kullandık. Şekil 2.26 a, hem elektron hem de delik katkılamaları için farklı kapı voltajlarında görülebilir ve yakın kızılötesi geçirgenlik spektrumu değişimlerini göstermektedir. Spektrumlar, grafenin nötral olduğu voltajdaki spektrum ile normalize edildi. Pauli blokajından dolayı katkılanmış grafen $2\Delta E_F$'den daha düşük enerjiler için şeffaf hale geldiği için geçirgenlik $2\Delta E_F$'daki kesme enerjisinde basamak şeklinde bir spektral değişim gösterir. Hem elektron hem de delik katkılama için emilme aralığındaki geçirgenlikte %1.7 artış gözlemledik. Bu değişim, dielektrik ortamın etkisi nedeniyle ($\pi\alpha/n_{eff}^2$, α hassas sabiti, n_{eff} etkin kırılma indeksi) serbest grafenin teorik emiliminden biraz daha düşüktür ($\pi\alpha$=2,3%). Modülasyon spektrumunda da önemli bir genişleme gözlemledik. Bu genişlemenin doğası açık değildir, ancak muhtemelen CVD büyümüş grafenin polikristal yapısından kaynaklanmaktadır. Elektron ve delik katkılama için modülasyon spektrumu, yükün nötral olduğu nokta etrafında simetrik bir davranış ortaya çıkarır. Şekil 2.26 b'de hesaplanmış Fermi enerji kayması etkin kapı voltajına (V_G-V_{CNP}) bağlı olarak çizilmiştir. Fermi enerji kayması 1 eV'a kadar elektron ve delik katkılaması için benzer şekilde değişir. Küçük gerilim voltajları için, Fermi enerjisi etkin kapı voltajına doğrusal bir bağımlılık gösterir, ancak yüksek voltajda doygunluğa ulaşır. Fermi enerji kayması grafendeki yük yoğunluğuna $n(V) = C_G(V_G - V_{CNP})$ (C_G kapı kapasitansı: grafenin seri kuantum kapasitansını ve elektriksel çift katmanın elektrostatik kapasitansını $C_G = (C_Q^{-1} - C_{EDL}^{-1})^{-1}$ içerir) bağlıdır. Grafenin kuantum kapasitansı şu şekildedir: $C_Q = 2e^2 D = \frac{2e^2}{\hbar \upsilon_F}\sqrt{n/\pi}$ D, durum yoğunluğu, n, yük yoğunluğu ve v_F, Fermi hızıdır. Elektriksel çift katlı kapasitans değeri (~30 μF / cm^2), kuantum kapasitans (0.5-3 μF/cm^2) değerinden daha büyük olduğu için toplam kapasitans, kuantum kapasitansla sınırlanır. Şekil 2.26 b'deki sabit çizgi, deneysel değerlerle iyi bir uyum gösteren hesaplanmış Fermi enerji kaymasını göstermektedir.

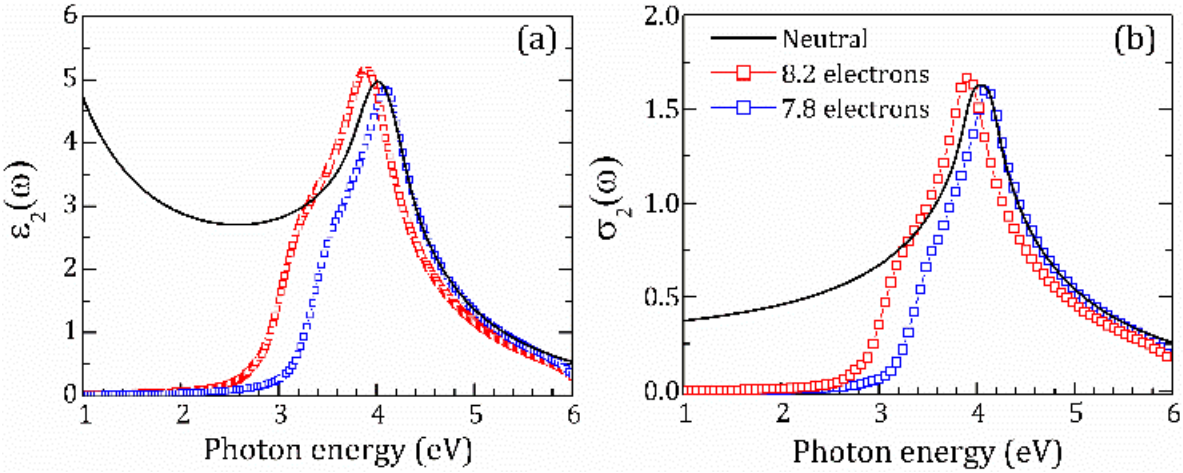
Deneysel karakterizasyondan sonra, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine (Density Functional Theory-DFT) dayanan deney sonuçlarını denemek istedik. Grafende katkı seviyesini sistematik olarak kontrol ettik ve optik emilme başlangıcından adım adım artırılarak değiştirilen katkılama seviyelerinden Fermi enerjisini belirledik. Fermi seviyesi ve emilme başlangıcı kaymalarını araştırmak için, homojen arka plan yükü (±0.2 elektron/birim hücre) olarak elektronlar ve delikler eklendi. Bu nedenle, elektronik bant yapısı, yani bantlar

arası izin verilen elektronik geçişlerin enerji aralığı ve optik emilme başlangıçları, farklı taşıyıcı derişimleri ile değiştirildi.

Elektronik yapı hesaplamaları, yoğunluk fonksiyonel teorisinde (DFT) Viyana ab-initio benzetim paketi (VASP) uygulanmış kestirim-iliştirilmiş-dalga potansiyelleri (projector-augmented-wave potentials-PAW) bağıntısı (Gajdos) kullanılarak tek katmanlı grafenin temel durum özelliklerini incelemek amacıyla gerçekleştirildi. Elektron değişimini ve ilişkisini tanımlamak için, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımının (GGA) Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) formu kabul edildi [Pbe1,2]. Katmanlı malzemeler üzerinde önemli bir role sahip olan van der Waals etkileşimleri de göz önüne alındı. Düzlemsel dalga kök setinin enerji kesilme noktası, tüm hesaplamalar için 500 eV olarak alındı. Toplam enerjiyi en aza indirgemek için sıralı adımlar arasındaki enerji farkı 10-5 eV'ye ayarlandı. Her bir atom üzerindeki kuvvet ve Gauss bulaşma faktörü sırasıyla 0.05 eV/Å ve 0.05 eV olarak alındı. İlkel birim hücre için 47x47x1 Gamma merkezli k-örgü Brillouin bölgesi bütünleştirilmesi için kullanıldı. Vakum alanı, periyodik hücreler arasındaki sahte etkileşimleri önlemek ve tek bir tabaka üzerinde oluşan yükün korunması için vakumun sınırlandırılması için iyi bir uzlaşı olan 10 Å olarak alındı.

Optik tepki hesaplamaları ile ilgili olarak, DFT yaklaşımının üstünde rastgele faz yaklaşımı (RPA) gerçekleştirildi. 2D birim hücrenin DFT-RPA hesaplamaları için 127x127x1'lik bir Monkhorst-Pack k-noktası örneklemesi kullanıldı. Toplam 96 gurup kullanıldı. Hem Hartree hem de değişim-ilgileşim potansiyeli düzeyinde yerel alan etkileri hesaplandı. Birincil optik tepki fonksiyonu, frekansa bağlı dielektrik fonksiyon, aşağıdaki bağıntıyla verilen optik iletkenliğin sanal kısmı $\sigma_2(\omega)$ gibi doğrusal optik spektral niceliklerin değiştirilmesini mümkün kılar: $\sigma_2(\omega) = \omega * 4\pi/\varepsilon_2(\omega)$, burada $\varepsilon_2(\omega)$ frekansa bağlı sanal dielektrik fonksiyonudur.

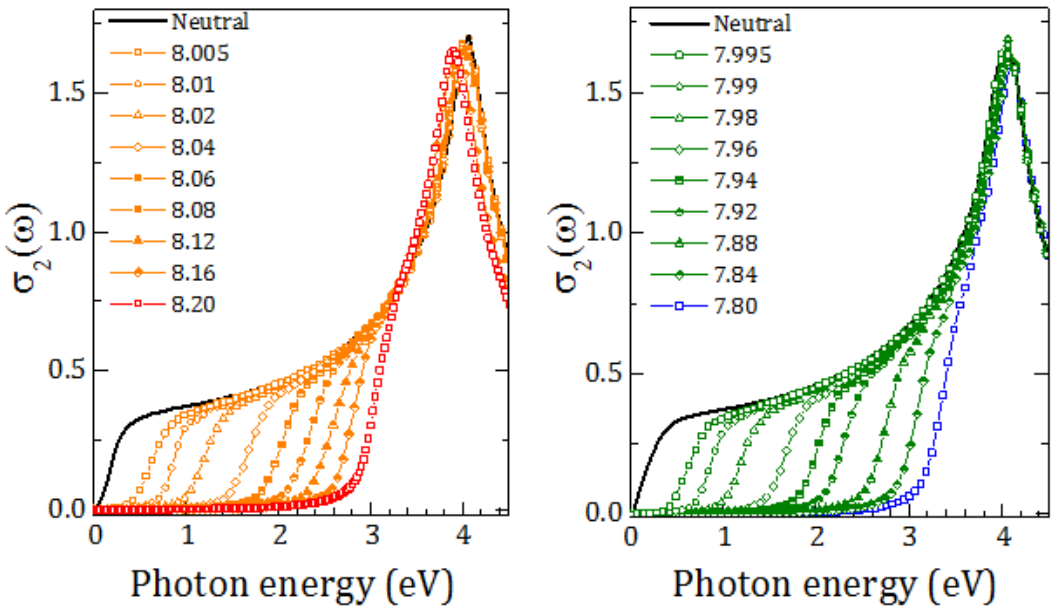
Nötür ve yük katkılı tek katmanlı grafene ait optik özellikler, ana tepki fonksiyonunun frekans bağımlı karmaşık dielektrik matrisin sanal kısmı olarak alındığı standart DFT yaklaşımının üstünde RPA kullanılarak hesaplandı. Bir başka spektral nicelik olarak, şarj edilmiş grafen için sanal optik iletkenlik hesaplanır.



Şekil 2-27. Fazla ve eksik yüklü grafenin optik emilim spektrumu (kırmızı: +0.2 ve mavi: birim hücre başına -0.2). (a) Sanal dielektrik fonksiyonu ve (b) Sanal optik iletkenlik.

Yükleri katkılama, grafenin birim hücre başına ±0.02 artışlarla, grafen başına 7.8 ve maksimum 8.2 elektron olmak üzere hem fazla hem de eksik homojen yük katkılama yöntemlerinde, genel olarak uygulanır. Tek katmanlı grafenin sanal dielektrik fonksiyonu ve optik iletkenliği sırasıyla Şekil.2.27 (a) ve (b)'de nötür ve ±0.2 şarj katkılı durumlar için gösterilmiştir. Nötür grafen (siyah grafik) için PBE-RPA hesaplamasından öngörülen ana emilme tepe noktası 4.2 eV'nin yakınında bulunur ve bu, standart DFT metodolojisinin dezavantajı nedeniyle eksik tahmin edilmiştir [gerçekte 5 eV'in üstünde]. Bununla birlikte, nötür ve yüklü katkılı durumlar arasındaki emilme zirvelerinin göreli kaymaların, Fermi enerji seviyelerinin yukarı veya aşağı kaymaların deneysel doğrulamalarla uyumlu olduğu gözlenmiştir. Elektron katkılı durumda (diğer bir deyişle negatif arka plan yükü) bant içi emilme başlangıcı 2.5 eV'nin ötesinde gerçekleşir; burada, delik katkılı grafende (yani, pozitif arka plan yükü), verilen başlangıç ekstra yükü sebebiyle emilme başlangıcı maviye kayarak 3 eV'nin ötesinde gerçekleşir. Mavi ile gösterilen maviye kaymış emilme (delik katkılı grafen) başlangıcı daha önce delik katkılı grafenin yukarıya kaymasından farklı olarak onun Fermi seviyesinin aşağı doğru kaymasından kaynaklanır.

Bir diğer husus, sistem şarj edildiğinde nispeten erken enerji aralığı için nötür grafenin bozulan sabit optik iletkenliğidir (~% 2.3). Bant içi ve beraber uyarımlar düşük frekanslarda baskın olmakla birlikte, bantlar arası geçişler görünür rejime yaklaşıldığında optik tepkide baskın hale gelir. Pauli blokajından dolayı, gelen foton enerjisinin, katkılanmış grafenin Fermi seviyesinin iki katından daha düşük bir değere sahip olduğu (yani, $(\hbar\omega) < |2E_F|$), durumlarda, sistem fazla veya eksik yüklerlerle uyarıldığında, bantlar arası geçişler bir şekilde bastırılmış olur.

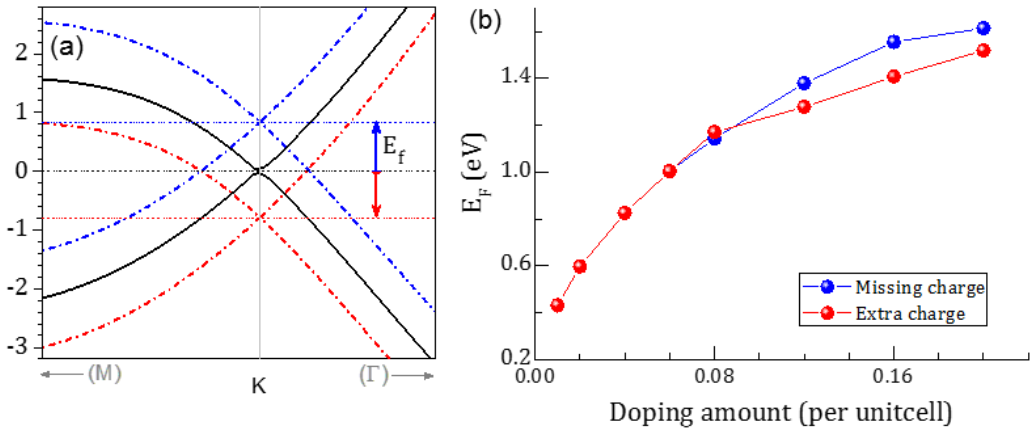


Şekil 2-28. (a) Elektron (turuncu) ve (b) Delik (yeşil) katkılı grafenin sanal optik iletkenlik spektrumu.

Homojen yüklü tek katmanlı grafenin düzenli olarak artan veya azalan elektron veya delik katkılama seviyelerine bağlı olarak elektronik ve optik özelliklerini hesapladık. Başlangıçlardaki monotonik kaymaları betimlemek için, elektron ve delik katkılı durumlar Şekil 2.28'de farklı renk kodlarıyla ayrı ayrı gösterilmektedir. İlk gözlem, nötür (katkısız) grafenin optik spektrumunun elektron veya delik katkılı muadillerinin karşılaştırmasına ait. +0.2 fazla elektron/birim hücre ile katkılanmış grafenin optik iletkenliğinin başlangıcı nötürinkine göre ~2.7 eV miktarında maviye kaydı. Benzer şekilde, ~0.2 delik katkılı grafenin optik iletkenliğinin emilme kenarı, 3 eV'nin miktarınca maviye kaydı. Genel olarak, optik olarak izin verilen bantlar arası geçişler, elektron ya da delik derişimi 0.02/birim hücre artarak arttıkça, düzenli bir şekilde maviye kaydı. Bantlar arası emilimin başlangıcını ~1/eV'lik maviye kaymasını sağlamak için ±0.02/birim hücre bir katkılama seviyesi gerekliyken hem pozitif hem de negatif arka plan yüklü grafen için yüksek katkılama derişimlerinde kaymaların miktarı daha küçük ve daha tekdüzedir. Dahası, emilme kenarı içeren spektral bölgenin basamak benzeri davranışı, daha yüksek yükleme yoğunlukları ile giderek kaybolmaktadır. Bir diğer dikkat çekici nokta, ise emilme tepe pozisyonundaki ufak değişimdir, yani, delik katkısı uygulandığında zirvenin pozisyonu hafifçe kırmızıya kaymıştır. Benzer şekilde, kuvvetli emilme zirveleri ekstra yük ilave edildiğinde şeklini ve konumunu korur. Dolayısıyla, homojen şarj yüklemesi çoğunlukla Dirak konisi bölgesi civarında elektronik ve optik özellikleri etkiler, diğer bölgelerdeki bant-arası geçiş enerjileri nötür grafene göre ağırlıklı

olarak korunur. Özetle, grafen üzerinde yük biriktirerek grafenin optik emilme spektrumu geniş bir dalga boyu aralığında değiştirilerek optik modülatör uygulamalarına kapı açılır.

Grafenin Fermi seviyesi civarındaki Fermi-Dirak tipi bant yapısı içindeki doğrusal dağılım nedeniyle, bantlar arası geçişlere, gelen ışığın gelen frekansına bağlı olarak daha önce belirtilen Pauli blokajıyla izin verilebilir veya engellenebilir. İzin verilen geçişler için, optik emilme başlangıcı, başlangıç noktasının hemen ötesinde doğrusal bölgenin yarısından hesaplanabilir. Her katkılı durum için Fermi seviyesi kaydırıldığından dolayı Fermi enerjisindeki ilgili kayma, "cutoff" (kesme) olarak adlandırılan ve Fermi enerjisinin iki katına karşılık gelen optik emilme başlangıcına da yansır. Doğal olarak, optik iletkenlik spektrumundan elde edilen kesimin yarı değeri, ilgili sistemin Fermi seviyesine karşılık gelir.



Şekil 2-29. Solda: Dirak konisi etrafında büyütülmüş bant yapısı ve katkılı elektron (+ 0.2 / birim hücre) ve delik (-0.2 / birim hücre) katkılı grafenin ilgili Fermi seviyeleri. Sağda: Optik emilme başlangıçlı kesme "cutoff" değerleri ile belirlenen, elektron ve delik katkılı durumların ilgili Fermi seviyeleri

Şekil.2.29, nötür, +0.2 ve -0.2/birim hücre yük katkılı grafenin temsili bant yapısını Dirak konisi özelliklerine odaklanmış olarak göstermektedir. Yine, yukarıda bahsedilen kısımda, yani Fermi enerji seviyesi, elektron veya delik katkılama derişimlerinin bir fonksiyonu olarak sağ tarafta gösterilmektedir. İzin verilen bantlararası geçişler, başlangıcının ötesinde doğrusal emilme bölgesinin yarısı kullanılarak elde edilmiş ilgili Fermi seviyelerini gösterir. Daha ileri bir adım olarak, taşıyıcı yük yoğunluğu *n*, emilme başlangıcı kesme değeriyle verilen Fermi enerjisinden, aşağıdaki denklem kullanılarak elde edilebilir: $E_f = \hbar v_F (\pi n)^{1/2}$ burada, v_F Fermi hızıdır.

Nötür duruma göre grafenin birim hücre başına +0.2 ve -0.2 şarjının Fermi seviyelerinin aşağı ve yukarı kaymaları, sağdaki çizime aktarıldı; bu yük miktarının artması ile birlikte ilgili

Fermi seviyelerinin kademeli olarak artışını gösterir. İlgili Fermi seviyesindeki delik ve elektron katkılı durumlar arasındaki belirsiz asimetri, optik spektrumlarda da görülebilir (bkz. Şekil 2), çünkü kaymalar, pozitif yüklü grafen için oldukça monotondur. Hafif asimetrik davranış da deneysel olarak gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada, yüksek derecede katkılı grafenin optik tepkisindeki elektron-delik simetrisi araştırıldı. Grafende elektron ve delik yoğunluğunu kontrol etmek için verimli elektrolit geçidi kullandık. Farklı katkılamalarda optik emilme ölçümü, katkı seviyesiyle Fermi enerjisindeki değişimi gösterir. Sonuçlarımız, grafenin, 1 eV Fermi enerjilik kaymasına kadar neredeyse mükemmel bir elektron-delik simetrisine sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, katkılı grafenin optik emilimini analiz etmek için ilk prensip hesaplamalarını kullandık. İlk prensip hesaplamaları, e-h simetrisinin, 1.2 eV Fermi enerjisinden sonra kırıldığını göstermektedir. Bu çalışmanın, grafene dayalı optoelektronik cihazların ambipolar operasyonunun sınırlarını anlamak için faydalı bir bilgi parçası sağlayacağına inanıyoruz.

2.8 Grafen-altın süper kapasitörün lazer uygulamaları

Bu projede geliştirdiğimiz grafen-altın süper kapasitörü literatürde ilk defa, femtosaniye lazerlerde voltaj kontrollü soğurucu olarak kullandık. Sadece bir tane grafen elektrot içeren benzersiz tasarım, iki grafen elektrotlu kondansatör tasarımlarına kıyasla cihazın ekleme kaybını düşürür. Ayrıca, yüksek dielektrik elektrolit kullanımı, görünür bölgeye kadar sadece birkaç voltluk (0-2 V) düşük ön gerilim ile tersinir, ayarlanabilir emici seviyeyi kontrol etmeyi sağlar. Grafenin, grafen-altın süper kapasitörde hızlı doyurulabilmesi çok geçişli boşluklu Cr:forsterite lazer içerisinde 100 fs'den daha düşük darbeler üretmek için 1.24 μm ve 4.51 MHz'lik bir darbe tekrarlama oranı yaklaşık dönüşümü ile sınırlıdır.

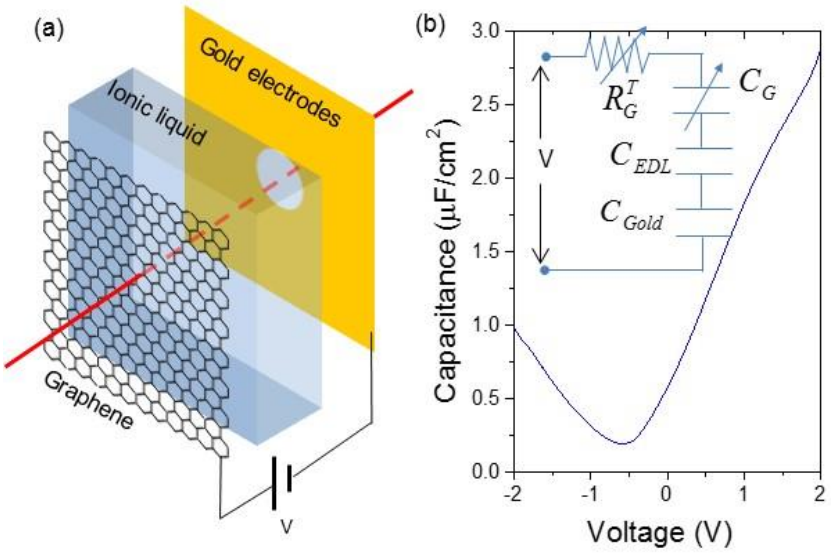
Son yıllarda, grafenin sayısız benzersiz opto elektronik özelliği gösterilmiştir. Çok hızlı tepkisi ve geniş dalga boyu aralığında neredeyse sabit emilimi özellikleriyle, grafen, yakın ve orta kızılötesi çeşitli lazerlerden femtosaniyelik darbeler üretmek için hızlı doyurucu emici işlevi olduğu gösterilmiştir. Bununla birlikte, büyük bir dezavantaj olarak, grafenin tek atomik tabakasının bile lazer rezonatörü içinde yaklaşık % 5'lik küçük bir sinyal yuvarlama kaybı getirmesi, özellikle Cr:forsterit ve Cr:kolquiriites gibi düşük kazançlı yığın halojen lazer rezonatörde lazer eşiğinde belirgin bir artışa ve güç veriminde azalmaya neden olur. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için Fermi seviyesinin konumunun çeşitliliği ve grafendeki emilimin seviyesini kontrol etmek üzere yeterli seviyede doyurulabilir emilin sağlayarak mod kilitlemesinin başlatılmasını sağlayan, kimyasal veya elektrostatik yükleme gibi farklı yaklaşımlar önerilmiştir. Grafen katmanlarının kimyasal yüklemesi Fermi seviyesi pozisyonunda geri döndürülemez ve dinamik olarak kontrol edilemeyen bir değişime neden olur. Öte yandan, emilimin ayarlanabilir kontrolü, Fermi seviyesini değiştirmek için elektrostatik yükleme kullanan, öngerilimli grafen tabanlı katı-hal veya süper kapasitör yapılar kullanılarak başarılabilir. Katı hal grafen kondansatörlerinde, emilim modülasyonu, kısa dalga boylarında nispeten yüksek ön gerilim gerektirdiği ve dielektrik bozulmasına neden olabileceği için, tipik olarak kızılötesi dalga boyları ile sınırlıdır. Grubumuz tarafından ilk önce voltaj kontrollü bir doyurucu emici olarak bildirilen bir grafen esaslı süper kapasitörde, yüksek dielektrik sabitli bir organik elektrolitin kullanılması ve bunun sonucu olarak ultra ince elektrikli çift katmanın (EDL) oluşumu Grafen-elektrolit kavşağı, görünür bölgede bile birkaç voltluk düşük gerilimle Fermi seviyesini değiştirmeyi mümkün kılar. Böyle bir grafen esaslı süper kapasitör, gruplarımız tarafından 1250 nm civarındaki bir Cr:forsterite lazerden femtosaniye

darbeleri üretmek için etkili bir doyurulabilir emici olarak yakın zamanda gösterilmiştir. Deneysel sonuçlar, mod-kilitli işlemi başlatmak için yeterli bir modülasyon derinliğini korurken cihazın küçük sinyal yuvarlama ekleme kaybının azaltılabileceğini açıkça belirtti. Süper kapasitör tasarımının bir dezavantajı, her iki kapasitör elektrotunun da %5 ekleme kaybı sağlayan grafenden yapılmış olmasıydı. Bu sonuçlar, mod kilitleme için uygun değer grafen süper kapasitör tasarımının, ekleme kayıplarını en aza indirgemek ve mod kilitli lazer etkinliğini maksimize etmek için yalnızca bir tane grafen elektrotu içermesi gerektiğini göstermektedir.

Burada, bildiğimiz üzere ilk olarak, gerilim kontrollü bir grafen-altın süper kondansatörü doyurucu emici (VCG-altın-SA) temelli yeni bir grafen cihazının mod kilitleme performansını gösteriyoruz. VCG-atın-SA, grafen ve altın elektrotlar arasına yerleştirilmiş iyonik sıvı elektrolitten oluşur. VCG-altın-SA'nın mod kilitleme performansı, 1240 nm civarında çalışan bir çok boşluklu Cr:forsterite lazerinde gösterildi. Deneyimlerimiz, VCG-altın-SA'nın ön gerilim voltajı arttıkça, cihazın genel emiliminin azaltılabileceğini ve daha düşük pompa güçlerinde mod kilitleme yapılabileceğini açıkça gösterdi. Ayrıca, iki grafen elektrot içeren önceki süper kapasitör tasarımı ile karşılaştırıldığında VCG-altın-SA, daha düşük ek kayıplarla çalıştırılabilir. 4.66 W'lık bir pompa gücünde, 1240 nm'de neredeyse dönüşüm sınırlı 80-fs ve 3.3-nJ darbeler üretildi. Şekil 1 (a), grafen ve altın elektrotlar arasında, oda sıcaklığında, iyonik sıvı elektrolit (dietilmetil (2-metoksietil) amonyum bis (trifloromethilsülfonil) imid [DEME] [TFSI]) içeren VCG-altın-SA'nın bir taslağını göstermektedir. Grafen elektrot kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi kullanılarak üretildi ve kızılötesi saydam (infrasil) pencere üzerine transfer edildi. 5 mm çaplı delikli altın elektrot, termal buharlaştırmayla imal edildi. Altın katmanın altında 5 nm kalınlığında Ti yapışkan katmanı kullandık. Altın elektrodun ortasındaki delik gölgeli buharlaştırma kullanılarak şekillendirilmiştir. Grafen ve altın elektrotlara elektrik bağlantıları karbon bantlar kullanılarak yapılmıştır. CVD ile ürettiğimizin grafenin Raman spektrumu G ve 2D bantları için sırasıyla 1595cm^{-1} ve 2688 cm^{-1}, de elde edilmiştir. 2D piki kasıtsız yüklemenin Fermi seviyesinde 0.2 eV kaymasına sebep olmuştur. 2D ile G tepeleri arasındaki yoğunluk oranı yaklaşık 1.7 idi. Şekil 1 (b), VCG-altın-SA'nın küçük sinyal devre modelini göstermektedir. Grafen elektrod değişken direnç ($R_G{}^T$) ve kapasitansı (C_G) olan değişken kapasitör olarak modellenmiştir. C_Q, grafenin kuantum kapasitansı olarak gösterilmektedir.

$$C_Q = e^2 D = \frac{2e^2}{\hbar v_F}\sqrt{\frac{n}{\pi}} \qquad (1)$$

Burada D durum yoğunluğunu, V_f Fermi hızını ($1{,}1 \times 10^6$ m/s), n etkili taşıyıcı yoğunluğunu ve $\hbar$ Planck sabitini ifade etmektedir. Şekil 1 (b), 20Hz'de ön gerilimin bir fonksiyonu olarak cihazın kapasitansının ölçülen değişimini göstermektedir. Kapasitans Dirak noktasında en düşük değerdedir (-0.5 V) ve 2V'da 2.7 uF/cm^2'ye kadar artmaktadır. Çift elektriksel tabakanın kapasitansı (C_{EDL}~30 µF/cm^2) ve altın elektrotun yüzey kapasitansı grafen elektrodun kuantum kapasitasından çok daha büyük olduğu için cihazın eş kapasitansı grafen elektrodun kuantum kapasitansı olarak tanımlanmıştır. Optik modülatörümüzün iyonik kapılamaya dayandığına dikkat edin. Voltajın, dielektrik katman boyunca doğrusal olarak düştüğü bir dielektrik kondansatörünün aksine, iyonik geçiş için, elektrik alan birkaç nanometre kalınlığa sahip olan çok ince bir elektrikli çift katman (EDL) içinde üretilir. EDL, grafen yüzeyinde uygun şekilde oluşturulmuştur. Elektrolitin hareketli iyonları, grafene ait elektrik alanını tarayana kadar göç eder. Altın elektrot üzerindeki delik ve iyonik sıvının kalınlığı EDL oluşumunu etkilemez. Geometrik parametreler, cihazımız için yaklaşık 0.2 sn olan EDL oluşumunun zaman ölçeğini etkiler.

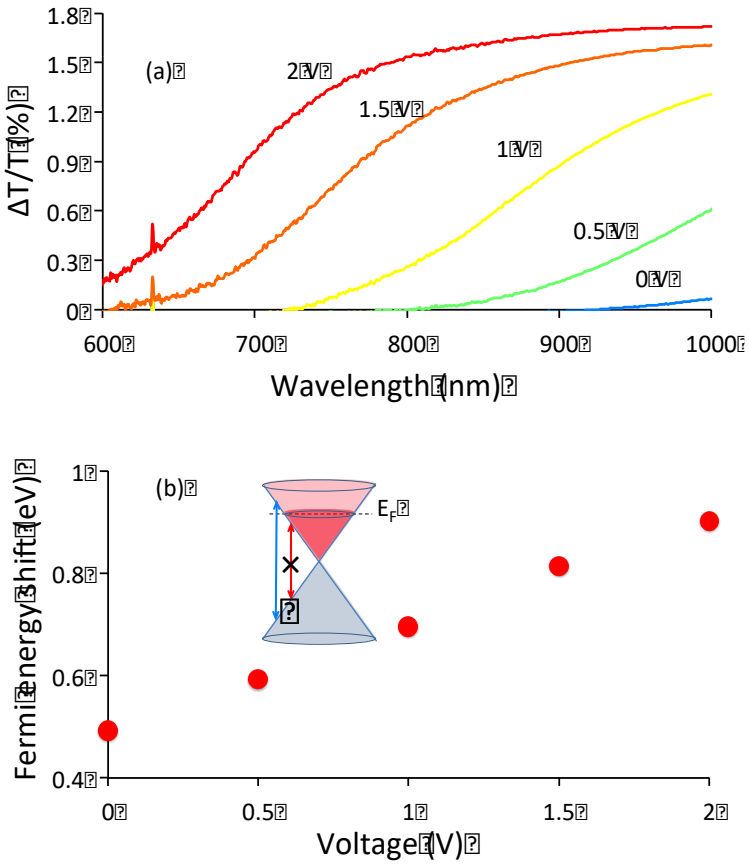


Şekil. 1. (a) Gerilim kontrollü doyurucu emici (saturable absorber) olarak kullanılan grafen-altın süper kapasitörün şematik çizimi, (b) Ön gerilimin bir fonksiyonu olarak cihazın kapasitesinin değişimi. Dirak noktası -0.5 V kaymıştır. Küçük resim cihazın küçük sinyal devresi modelini gösterir.

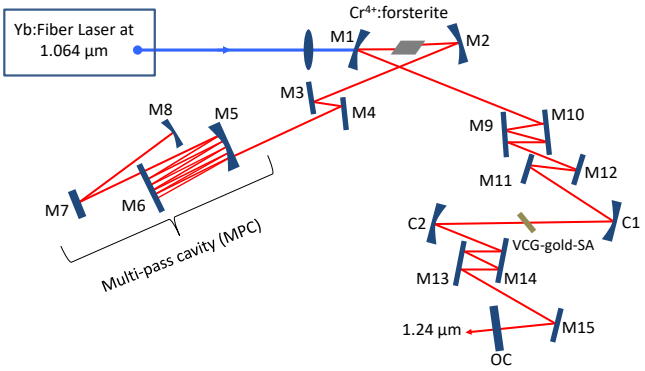
Şekil 2 (a), ön gerilimin bir fonksiyonu olarak VCG-altın-SA'nın optik iletim spektrumundaki ölçülen kesirli değişimini göstermektedir. Şekil 2 (b) içerisindeki küçük resimde gösterildiği gibiği gibi Pauli engelleme nedeniyle, VCG-altın-SA Fermi seviyesi kaymasından iki kat daha küçük foton enerjileri için şeffaf hale gelir. Bu önermeyi kullanarak, Dirak noktasına göre Fermi enerji kayması, uygulanan ön geriliminin bir fonksiyonu olarak

tespit edildi (bkz. Şekil 2 (b)). Şekil 2 (b)'de Fermi enerji kayması, ön gerilim voltajı arttıkça doğrusal olarak artmaktadır. Altın kat kapıcı bir elektrod olarak kullanıldığında, grafen ve altın elektrotların çalışma fonksiyonlarının uyuşmaması nedeniyle, sıfır ön gerilimde Fermi seviye kayması 0.5 eV idi.

VCG-altın-SA'nın mod kilitleme performansını test etmek için çok geçişli boşluk (MPC) lazer mimarisi kullanılmıştır. VCG-altın-SA'ya ek olarak, rezonatör, Brewster kesimli, 20 mm uzunluğundaki Cr:forsterit kristali, boşluk uzatması için MPC optiği ve dağılma kontrol optiklerinden oluşuyordu. Deneysel düzenek şematik olarak Şekil 3'de gösterilmektedir. Cr:forsterit kristali, 1.3064 um'de bir Yb fiber lazerle pompalanır ve 20.5°C'de tutulur. Rezonatör eğri (M5, R = 4m) ve düz (M6) yüksek reflektörden oluşan bir q koruyan MPC ile uzatılmıştır. Her bir MPC aynada, ışın pompalanması ve toplanması için bir çentik bulunmaktadır. Q koruma koşulunun muhafaza edilmesi için, M5 ile M6 arasındaki uzaklık 165 cm'ye ayarlandı ve çıkan ışın M5'e 165 cm'lik bir mesafeye yerleştirilen başka bir kavisli uç ayna (M8, R = 2 m) tarafından geriye yansıtıldı. Özgün x boşluk, MPC ve dağılma kontrol optiklerini içeren kompozit boşluğun darbe yineleme oranı 4.51 MHz'idi. Dağılma kontrol aynaları ile birlikte (M-1-M4, M7, Şekil. 3 M9-M15) ile rezonatörün net tahmini grup gecikmesi dağılımı (GDD) -4432 fs^2'idi. VCG-altın-SA, yansıma kayıplarını en aza indirgemek ve mod kilitli çalışma esnasında etalon etkilerini ortadan kaldırmak için (C1 ve C2, her biri 50 mm eğrilik yarıçapına sahip) Brewster geliminde iki eğri yüksek yansıtıcı arasında konumlandırıldı. VCG-altın-SA üzerindeki tahmini kiriş kemiği 115 μm'idi.



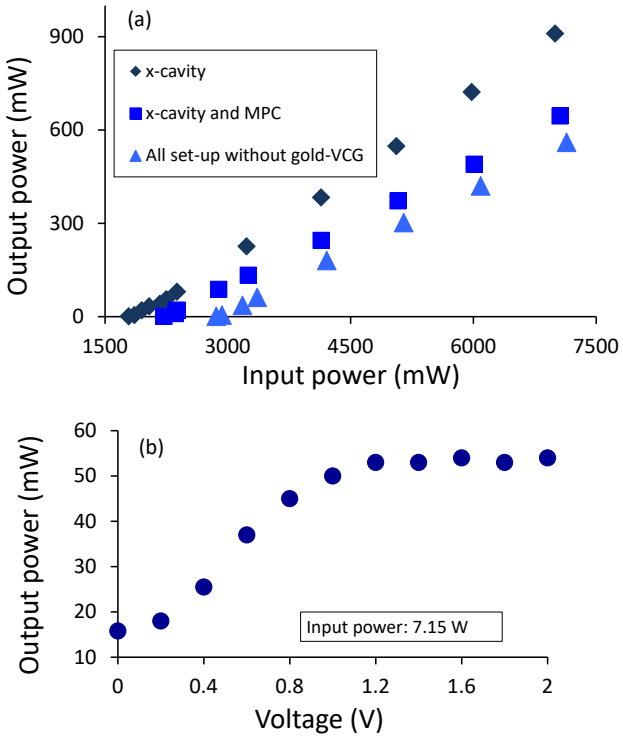
Şekil. 2. (a) Ön gerilimin bir fonksiyonu olarak VCG-altın-SA'nın optik geçirgenlik spektrumundaki kesirli değişim ölçülmüştür. (b) Uygulanan voltajın bir fonksiyonu olarak cihazın tahmin edilen Fermi enerji kayması.



Şekil. 3. VCG-altın-SA'nın mod kilitleme performansını test etmek için kullanılan çok geçişli boşluk Cr: forsterit lazerinin deney düzeneği. Çıkış bağlayıcısı (OC) iletimi %2,4'idi.

Farklı boşluk yapısına sahip Cr:forsterit lazerin sürekli dalga gücü performansı Şekil 4 (a)'da gösterilmektedir. VCG-altın-SA olmadan, %4.7 çıkış bağlayıcı (OC) ile kısa x-boşluk için eşik pompa gücü ve eğim verimi sırasıyla 1.8 W ve %17.5 olarak ölçülmüştür. MPC ve

dağılım dengeleme optiklerinin eklenmesi, serbest çalışan lazerin eğim verimliliğini %13'e düşürdü ve eşik pompa gücünü 3 W'a yükseltti. Kristal, MPC ve dağılma dengeleme optikleri için VCG-altın-SA olmadan, Cr:forsteritten kaynaklanan tahmini tek geçişli ekleme kayıplarının sırasıyla %3.14, %0.94 ve %2.5 olduğu belirlendi. VCG-altın-SA'nın küçük sinyal ekleme kaybı %5'i aştığından kompozit lazeri %4.7 çıkış bağlayıcısı ile çalıştıramadık. Sonuç olarak, mod kilitleme deneyleri %2.4 çıkış bağlayıcısı ile gerçekleştirildi. Bu çıkış bağlayıcısı ile VCG-altın-SA'ya bir ön gerilim uygulamadan önce 7.15 W giriş pompa gücünde 16 mW çıkış gücü elde ettik. Şek. Şekil 4 (b), bir ön gerilim uygulayarak, VCG-altın-SA kaybının azaltabilir ve çıkış gücünün artırılabilir olduğu gösterilmiştir. Özellikle 7.15 W'lık sabit bir giriş gücü ile, ön gerilim 0'dan 2 V'a yükseltildiğinde, Cr:forsterit lazerinin çıkış gücü 16 mW'dan 54 mW'a yükseltilebilir.

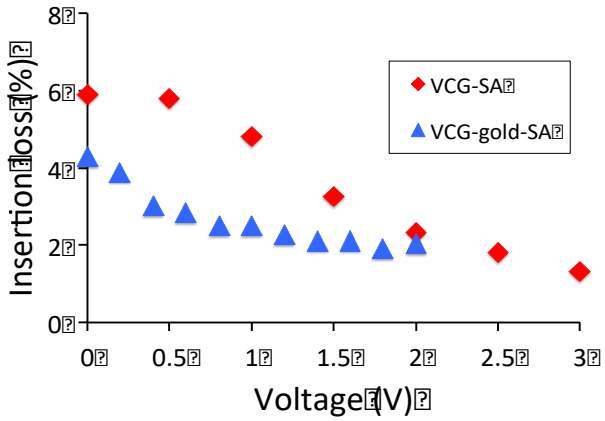


Şekil. 4. (a) Cr:forsterit lazerin farklı boşluk yapılarında %4.7 çıkış bağlayıcılı güç verim eğrileri. (b) %2.4 çıkış bağlayıcısı ile 7.15 W sabit giriş pompa gücünde ön gerilimin fonksiyonu olarak lazer çıktı gücünün ölçülen varyasyonu.

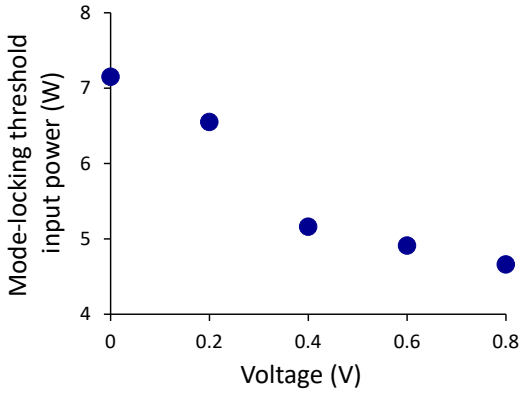
VCG-altın-SA'nın voltaja bağlı ekleme kaybını tahmin edebilmek için, farklı ön gerilimlerde bileşik Cr:forsterit lazerinin eşik pompa gücünü ölçtük ve pompanın eşik gücünün (L+T)'ye oranlı olduğunu kabul ederek VCG-altın-SA'nın etkin kaybını türettik, burada L resonatördeki toplam kaybı ve T çıkış bağlayışının iletimini ifade etmektedir. Bizim durumumuzda, T= %2.4 ve L = L, $L_{SA,}$ L_C kristal, MPC ve dağılım kontrol optikleri için

(3.14+0.94+2.5)=6.58'dir ve $\%L_{SA}$ voltaj-bağımlı VCG-altın-SA'nın gidiş dönüş ekleme kaybını ifade etmektedir. Şekil 5, VCG-altın-SA'nın ölçülen tek geçişli ekleme kaybını (1/2 $L_{SA)}$ gösterir ve iki grafen elektrod (VCG-SA) içeren önceki süper kapasitör tasarımını göstermektedir. Grafen-altın tasarımının avantajı Şekil 5'deki verilerden açıkça görülebilmektedir. 1240 nm'de emilimi kapatmak için grafen katmanı başına yaklaşık 0.8 V gerektiği için, önceki iki grafen elektrodlu tasarım ile karşılaştırıldığı zaman tek bir grafen elektrodlu cihazın düşük çalışma gerilimlerinde (0-0.8 V aralığında) daha düşük kayıplara sahip olduğu görülmektedir. VCG-SA tasarımının yeterince büyük voltajlarda daha düşük ekleme kaybı, bu voltajlarda grafen emilimi tamamen engellendiği için daha yüksek optik kaliteye sahip alt tabakaların kullanılmasından kaynaklanmaktadır.

0-0.8 V arasındaki ön gerilim için, çıkış bağlayıcısını çevirerek 1.24 μm'de tek darbe mod kilitli işlemi başlatılabilir. Önceki çalışmamızda, 7 W'lık veya daha düşük pompa güçlerinde, modül kilitli çalışma, 0.5 V'tan düşük ön gerilimler için gözlemlenememiştir. VCG-altın-SA'nın mevcut tasarımı, optik ek kaybını azalttığından mod kilitlemesi düşük ön gerilimlerde elde edilebilir. Şekil 6, ölçülen kip kilitleme eşiği pompa gücünün, uygulanan ön gerilime bağlı olarak göstermektedir. Ön gerilim 0'dan 0.8 V'a yükseltildiğinde, kip kilitleme eşiği pompa gücü, 7.15'den 5.14 W'a düştü. 0.8 V'un üzerindeki ön gerilimlerde, grafenin modülasyon derinliği, doyurucu emici eylemi başlatmak için yetersiz kaldı ve 0.8 V ötesindeki lazer dalga boylarında mod kilitleme gerçekleşmedi. Mod kilitleme eşiği pompa gücüne bağlı olduğundan, diğer faktörler arasından CVG-altın-SA'nın ek kaybı Şekil 5'e benzer bir eğilim göstermiştir ve 0-0.4 V aralığında 0.4-0.8 V aralığından daha güçlü çeşitlilik göstermiştir.

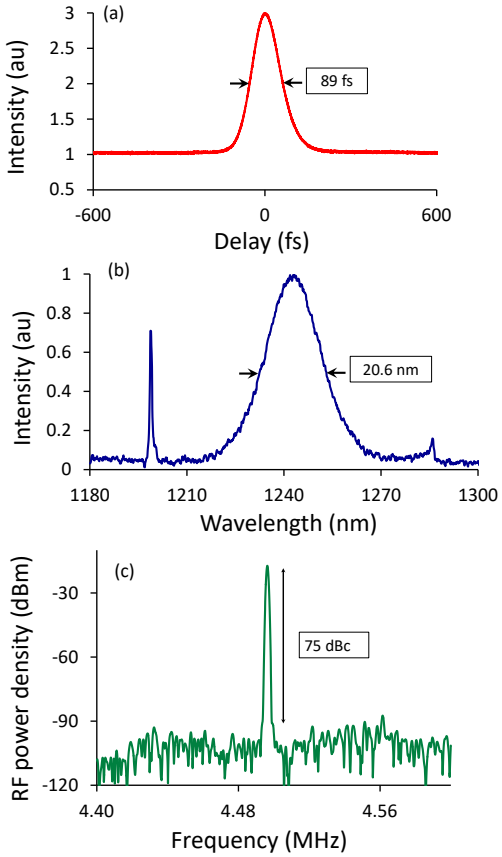


Şekil. 5. Ön gerilimin fonksiyonları olarak VCG-SA'nın (iki grafen elektrot) ve VCG-altın-SA'nın ölçülen tek geçişli ek kayıpları.



Şekil. 6. Uygulanan ön gerilimin bir fonksiyonu olarak kip kilitleme için ölçülen eşik pompa gücü.

Şekil 7, VCG-altın-SA ile 0.4 V ön geriliminde elde edilen mod kilitleme sonuçlarını göstermektedir. Rezonatör neredeyse dönüşüme sınırlı (zaman-bant genişliği çarpımı=0.35) 32 kW'lık bir tepe gücü ile 89-fs darbeler üretti (Şekil 7 (a)). Her iki durumda da optik grafikte Kelly yan bantları gözlemlendi (Şekil 7 (b) 'ye bakın). Benzer şekilde mod kilitleme sonuçları (darboğaz=80 fs, zaman-bant genişliği çarpımı=0.33, tepe güc =42 kW). Ayrıca, Şekil 7 (c) yan bant gürültüsünün foto-tayin darbe dizisinin, 4.51 MHz'lik darbe tekrarlama frekansında RF (radyo frekansı) grafiğinin temel tonunun altında 75 dBc (0.8 V'ta 68 dBc) olduğunu gösteriyor. Bu sonuçlar ayrıca, uygulanan voltajın veya süper kapasitör tasarımının darbe karakteristikleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermektedir. VCG-altın-SA, mod kilidini başlatmak için modülatör olarak basitçe çalışır ve nihai darbe parametreleri esasen sadece rezonatör doğrusal olmayanlığına ve dağılımına bağlıdır. En yüksek tek darbe çıkış gücünde 13 mW (15 mW), VCG-altın-SA üzerindeki maksimum boşluk içi akıcılığı 0.4 V (0.8 V)'ta 290 μJ/cm^2 (335 μJ/cm^2) olarak öngörülmüştür. Bu akıcılık seviyelerinde örnek üzerinde hasar görülmemiştir. Daha fazla güç artışı titrek istikrarsızlıklarla sonuçlandı ve mod kilitli grafikte sürekli dalgalı bir sivri çıktı. Bu istikrarsızlıklar, boşlukların doğrusal olmayanlarını yüksek için boşluk arasındaki seviyedeki enerji seviyelerinde dengelemek için dağınıklığın yetersiz olması nedeniyle ortaya çıkmıştır. Düzeneğimizde boşluğun doğrusalsızlılığı ağırlıklı olarak Cr:forsterit kazanım aracısından kaynaklanmaktadır. Iyi bilinen Soliton alan teoremi kullanılarak (W=4|D|/g τ, W=boşluk içi enerji, D=gidiş-dönüş GDD, g=doğrusalsızlık katsayısı ve τ=darbe genişliği (n) 1.76 ortalama doğrusal olmayan bir kırılma indisi, ortamın doğrusal olmayan ortalama yansıtma indisi (n_2) 0.4 ve 0.8V'da mod kilitleme datası temel alınarak önceki çalışmalarımızla ve literatürle uyum içerisinde 11.2 × 10^{-20} m^2/W ve 10.8 × 10^{-20} m^2/W olarak bulunmuştur.



Şekil. 7. (a) 0.4 V ön geriliminde mod kilitli darbelerin 1 kHz çözünürlük bant genişliğinde yoğunluk oto-ilgileşim izi, (b) optik spektrum ve (c) RF spektrumu.

Cr:forsterit lazerler ile gerçekleştirilen daha önceki mod kilitli deneylerimizde kazanç ortamında kendi odaklama nedeniyle daha fazla güç ölçeklendirmesi elde edilemedi. Kıritik boşluk içi tepe gücü ($P_{kiritik}$) düzeyinde kendini odaklama tespit edilebilir.

$$P_{critical} = \frac{\alpha \lambda^2}{8\pi n_0 n_2} \quad (2)$$

Mod kilitleme sırasında yaklaşık on katlık bir güç artılı verir. Burada, α boyutsuz bir düzeltme faktörü, λ lazer dalga boyu ve n_0 ve n_2 sırasıyla doğrusal ve kazanç ortamının doğrusal olmayan kırılma indekslerini ifade etmektedir. n_2'nin ortalama değerine göre, Cr:forsterit'in kendi kendini odaklaması için gereken kritik güç kazanç ortamında 0.4 V (0.8 V)'da 1.27 MW (1.3 MW) olduğu tespit edilmiştir. Lazerin tek darbeli mod kilitli çalışması sırasında ölçülen maksimum boşluk içi zirve gücü seviyesi, burada ve önceki çalışmalarda belirlenen kritik güç değeri ile iyi bir şekilde uyumlu olarak, sırasıyla, 0.4 V ve 0.8 V'da 1.35 MW ve 1.7 MW'idi.

Sonuç olarak, 1.24 mm’de femtosaniye darbe üretimi için yeni bir voltaj kontrollü grafen-altın süper kondansatör doyurulabilir soğurucu (VCG-altın-SA) kullanımı rapor edilmiştir. VCG-altın-SA'nın üstün tasarımı iki grafen elektrot içeren önceki tasarımla karşılaştırıldığında, daha düşük ek kaybı ve daha düşük mod kilitleme eşik gücüne sahip lazerin çalışmasını mümkün kıldı. VCG-altın-SA, MPC Cr:forsterit lazerinde başarıyla, 0.4 V ön geriliminde 32 kW (42 kW) tepe gücü ile 89 fs (80 fs) darbe üretimi gerçekleşti (0.8 V). Geleneksel nano yapılı karbon bazlı doyurulabilir emicilerle karşılaştırıldığında, süper kapasitör mimarisi, emme seviyesinin geri döndürülebilir, dinamik kontrolünü sağlar. Dahası, yüksek dielektrik elektrolit, birkaç voltluk gerilimde düşük ön gerilimlerle emilim kontrolünü mümkün kılmaktadır. VCG-altın-SA'nın çok çeşitli görünür ve yakın kızılötesi lazerlerde hızlı doyurulabilir bir emici olarak uygulanma potansiyeline sahip olduğunu öngörüyoruz.

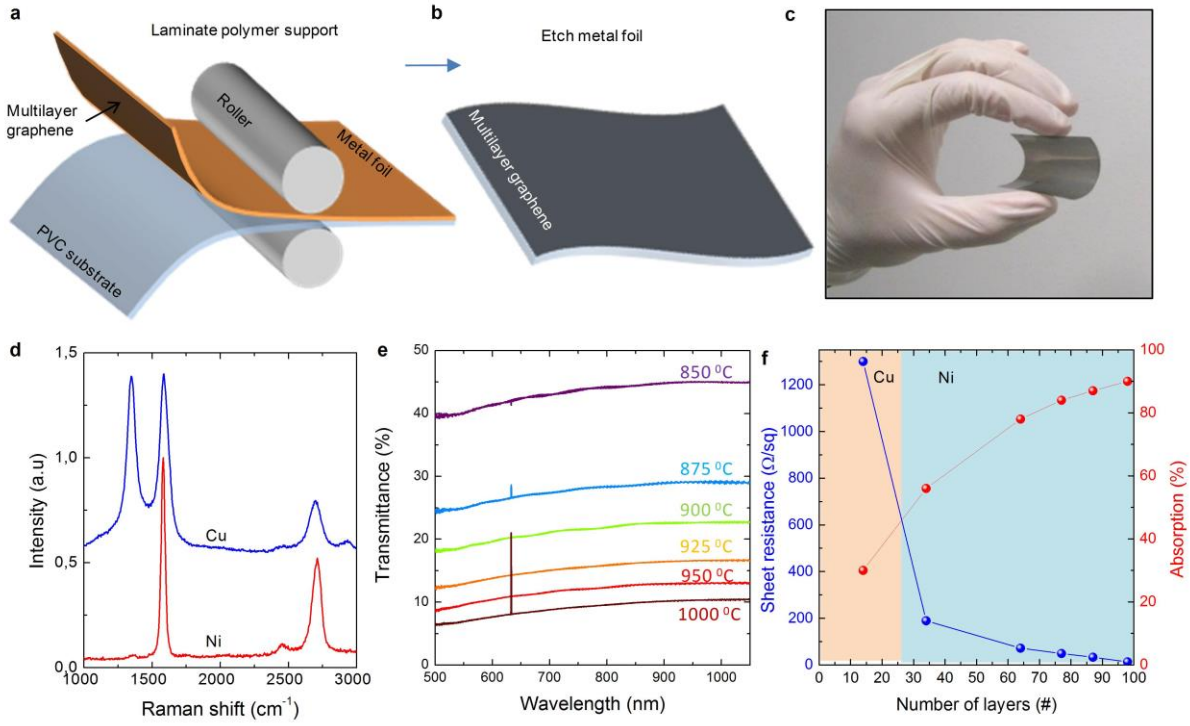
2.9 Çok tabakalı grafenin optik özelliklerinin kontrol edilmesi

Bu çalışmada çok tabakalı grafen elektrotlar kullanarak ürettiğimiz süper kapasitör yapısı ile grafenin görünür bölgede optik özelliklerinin kontrol ettik ve bu aygıtları elektrokromik aygıt olarak inceledik. Geniş optik tepkisi ve ayarlanabilir kapılama özellikleri nedeniyle grafen optoelektronik uygulamalar için uygun bir malzeme olarak ortaya çıkmaktadır. Ancak, pratik uygulamalar için, tek katmanlı grafenin temel sabitler tarafından tanımlanan küçük optik emilimi nedeniyle performans sınırları vardır. Burada, biz çok katmanlı grafen (Multi Layer Graphene-MLG) kullanarak yeni bir esnek elektrokromik cihaz sınıfı ortaya koyuyoruz. Çünkü çok katmanlı grafen pratik uygulamalar için tüm anahtar gereksinimleri sunuyor: Yüksek karşıtlı, geniş spektrumlu optik modülasyon, yüksek elektrik iletkenliği ve mekanik esneklik. Bizim yöntemimiz grafen tabakalarına iyonlarının interkalasyonu ile MLG'deki bantlararası geçişin elektrik modülasyonuna dayanıyor. Elektriksel ve optik karakterizasyonlar görülebilir ve yakın kızılötesi frekanslarda optik modülasyonu %55'e kadar varan interkalasyon sürecinin temel özellikleri ortaya koymaktadır. Bu sayede yansıtıcı/iletici elektrokromik cihazların ve çoklu piksel görüntü cihazların imal edilmesi yöntemini ortaya koyuyoruz. Cihaz mimarisinin basitliği ve roll-to-roll üretim tekniği süreçleri ile uyumluluğu, bu cihazın akıllı pencere ve görüntüleme cihazları dâhil olmak üzere birçok uygulamada yer bulmasını sağlayabilir. Biz çalışmanın grafen temelli optoelektronik cihazların gerçekleştirilmesinde önemli bir adım sağlayacağını tahmin ediyoruz.

Elektrokromizim elektrikle kontrol edilen renk değişimleri sağlar (Somani and Radhakrishnan 2003; Sonmez 2005; Monk 2007). Güçlü optik emilme ile elektrokimyasal olarak aktif malzemenin rengi elektron transfer reaksiyonu (redoks) ile ağartılabilir. Örneğin, güçlü bir emilme ile ortaya çıkan mavi renk geçirgenlik durumunda beyaz veya turuncu olabilir. Çeşitli malzeme sistemleri örneğin metal oksitler (Granqvist 2012), polimerler (Sonmez 2005) nano kristaller (Wang, Shim vd. 2001; Llordes, Garcia vd. 2013) ve karbon nanotüpler (Cho, Kwon vd. 2005; Nikolou, Dyer vd. 2009; Wang, Itkis vd. 2013) elektro-aktif malzeme olarak kullanılmıştır. Elektrokromik cihazların (ECD) sıvı kristal ekran teknolojilerine göre avantajları, düşük malzeme maliyeti ve düzlemsel olmayan ve esnek yüzeyler ile uyumluluğudur. Bununla birlikte, bu cihazların birçoğu, esnek uygulamalar için elektrokromik malzemelerin tam potansiyelinin gerçekleşmesini engelleyen, kırılabilir şeffaf ve iletken elektrotlar gerektirir. Esnek uygulamalar için iletken polimer ve renklendirici molekülleri çok katmanlı bir yapıya bütünlemek için çeşitli sentetik yaklaşımlar (Beaujuge, Ellinger vd. 2008; Llordes, Garcia vd. 2013) geliştirildi. Bununla birlikte, polimerlerin düşük iletkenliği ve katmanlar arasındaki arayüz uyumsuzluğu performansı düşürmektedir. Yüksek zıtlık oranı ile

geniş spektrumlu tepkiyi aynı anda elde etmek başka bir teknik ile zordur. Yüksek zıtlık oranı, aynı zamanda ağartma “bleaching” işleminin verimliliğini sınırlayan güçlü optik emilmeye ihtiyaç duyar. Esnek elektrokromik cihazların tam potansiyeli henüz gerçekleştirilmemiştir (Gratzel 2001; Granqvist 2006). Bu teknolojiler, mekanik olarak esnek, elektriksel olarak iletken ve geniş bir yelpazede optik olarak ayarlanabilen bir malzemeden kesinlikle yararlanacaktır. Burada, çok tabakalı grafenin (MLG) tüm bu zorlu şartları sağladığını ve optoelektronik cihazlar için yeni bir bakış açısı oluşturduğunu gösteriyoruz. Projenin bu basamağı şu şekilde yapılandırılmıştır, önce çok tabakalı grafenin elektrokromizmini inceledik ve aygıt performansını karakterize ettik. Son bölümde, geçirgenlik ve yansıma tipli çoklu piksel görüntüleme cihazlarını gösterdik.

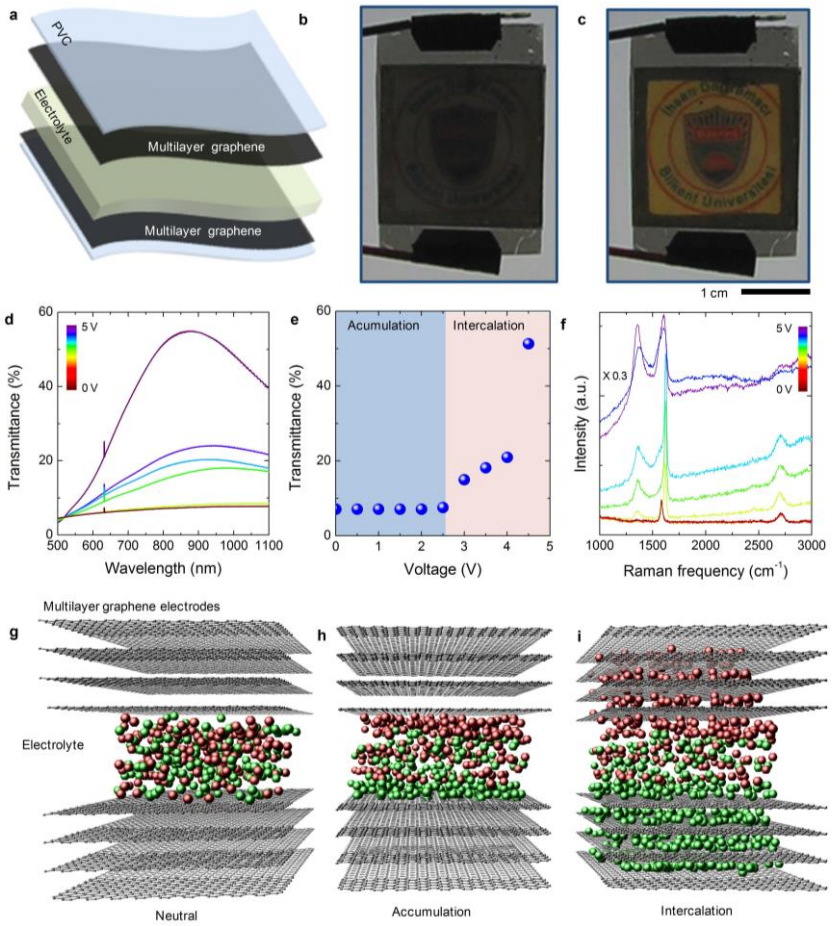
Grafenin optik ayarlanabilir kapılama özellikleri, optoelektronikte aktif bir araştırma konusu olmuştur (Novoselov, Geim vd. 2004; Nair, Blake vd. 2008; Wang, Zhang vd. 2008; Xia, Mueller vd. 2009; Bonaccorso, Sun vd. 2010; Mueller, Xia vd. 2010; Gabor, Song vd. 2011; Lemme, Koppens vd. 2011; Zhang, Liu vd. 2011; Kim, Son vd. 2012; Gan, Shiue vd. 2013; Majumdar, Kim vd. 2013; Polat and Kocabas 2013).Tek ve çift tabakalı grafenin bantlar arası elektronik geçişi elektrostatik katkılama ile bloke edilebilir (Wang, Zhang vd. 2008; Zhang, Liu vd. 2011; Mak, Ju vd. 2012). Son zamanlarda, grafen superkapasitörler kullanarak yeni bir optik modülasyon şeması keşfettik. Tek katmanlı grafen elektrodunun optik geçirgenliği %2 elektrostatik katkılama yoluyla kontrol edilebileceğini gösterdik. Bununla birlikte, kalın, çok tabakalı grafenin bantlar arası geçişinin kontrol edilmesi, üst tabakaların bloke etmesi nedeniyle elektrostatik katkılma ile mümkün değildir. Burada, hızlı ve geri dönüşümlü interkalasyon işleminin çok tabakalı grafenin optik emilimini kontrol ederek yüksek karşıtlı, ayarlanabilen bir optik geçirgenlik verdiğini gösteriyoruz.



Şekil 2-30. Çok tabakalı grafenin esnek yüzeylerde sentezi ve karakterizasyonu. A) Esnek PVC yüzeyler üzerine geniş alan çok tabakalı grafenin laminasyon işlemi ile aktarılması. Çok tabakalı grafen elektrotları metal folyolar (bakır veya nikel) üzerinde sentezlendi, daha sonra grafen kaplı taraf üzerine 75 µm kalınlığında PVC film lamine edildi. B) Metal folyoların aşındırılması, PVC desteğinde esnek çok tabakalı grafen elektrotlar ile sağlandı. C) Esnek çok tabakalı grafen elektrotlarını gösteren fotoğraf. D) bakır ve nikel folyolar üzerinde sentezlenen numunelerin Raman spektrumları. E) Farklı sıcaklıklarda nikel üzerinde yetiştirilen çeşitli kalınlıklar için grafen elektrodların optik geçirgenlik spektrumu. F) Çok katmanlı grafenin katman direncinin (mavi eğri) ve optik emiliminin (kırmızı eğri) katman sayısı ile değişimi.

Şekil 2.30 a ve b, çok tabakalı grafen elektrotlarının esnek alt tabakalar üzerindeki hazırlama adımlarını göstermektedir. Kimyasal buhar birikimi kullanarak metal folyolar üzerine geniş alanlı çok tabakalı grafen sentezledik. Büyütmenin ardından, folyoların grafen kaplı tarafında 120 °C'de 75 µm kalınlığında polivinil klorür (PVC) filmler laminatladık (Şekil 2.30 a). Folyoların seyreltik hidroklorik asit çözeltisi ile aşındırılması şeffaf ve esnek alt tabaka üzerinde büyük alan grafen filmleri verdi (Şekil 2.30 c). Büyüme alttaşı olarak bakır ve nikel kullandık. Şekil 2.30 d, nikel ve bakır folyolar üzerinde büyütülen grafen numunelerinin Raman spektrumlarını göstermektedir. Bakırda büyütülen çok katmanlı grafen numuneleri, nikel folyolar üzerinde büyütülenlerden daha kusurludur (yoğun D-bandı). Bunun nedeni, farklı büyüme mekanizmalarıdır; bakırdaki büyüme, yüzeysel yapışmaya dayanır ve bu da kusurlu çok tabakalı grafene neden olur, ancak, nikel üzerindeki büyüme mekanizması, folyoda çözünmüş karbonun çökelmesine dayanır. Büyütme süresi ve sıcaklık nikel ve bakır

üzerinde büyütülen grafen katmanlarının sayısını belirler. İletkenlik spektrumundan kalınlığı hesapladık ve transfer uzunluğu yöntemi kullanarak levha direncini ölçtük. Şekil 2.30 e, 850 ila 1000 °C sıcaklıktaki nikel üzerinde yetiştirilen çeşitli numunelerin optik geçirgenlik spektrumlarını göstermektedir. Bakır folyo üzerinde 20 tabakaya kadar MLG büyütebildik, ancak nikel folyo üzerinde 30-100 kat arasında MLG çok daha kalın oldu. Levha direnci ve katman sayısı ile optik emilme değişimi Şekil 2.30 f'de verilmiştir. Katman sayısı 14'den 98'e yükselirken levha direnci 1300'den 13 ohm/sq'a düşer. Aynı zamanda optik emilme % 30'dan % 90'a yükselir. PVC üzerindeki MLG elektrotları, levha direnci sabitken (%1 civarında) 2 mm'ye kadar eğme yarıçaplı mekanik esnekliğe sahiptir.



Şekil 2-31. Grafen elektrokromik cihazlar: a) Grafen elektrokromik cihazın odaklanmış görünümüdür. Cihaz, iki tane grafen kaplı PVC yüzeyi yüz yüze tutturarak ve grafen elektrotları ayıran boşluğa iyonik sıvı ekleyerek oluşturulmuştur. b, c, sırasıyla 0 ve 5 V gerilim uygulanmış cihazların fotoğrafları. Bilkent Üniversitesi logosunun resmi [I.D. Bilkent Üniversitesi 'den telif hakkı izni] 5 V'de görünür. Gösterilen cihaz, her biri ~78 katmana sahip olan 925 °C'de sentezlenen iki çok tabakalı grafen elektrottan müteşekkildir. D) 0 ila 5 V arasındaki uygulama voltajı altında cihazın geçirgenlik spektrumu. E) Uygulanan voltajla (800 nm'de) geçirgenlik değişimi. F) Grafen elektrotların Raman spektrumlarının uygulanan gerilim altında değişimi. G-i) önerilen işletim rejimlerinin şematik gösterimi, yani sırasıyla nötür, yük

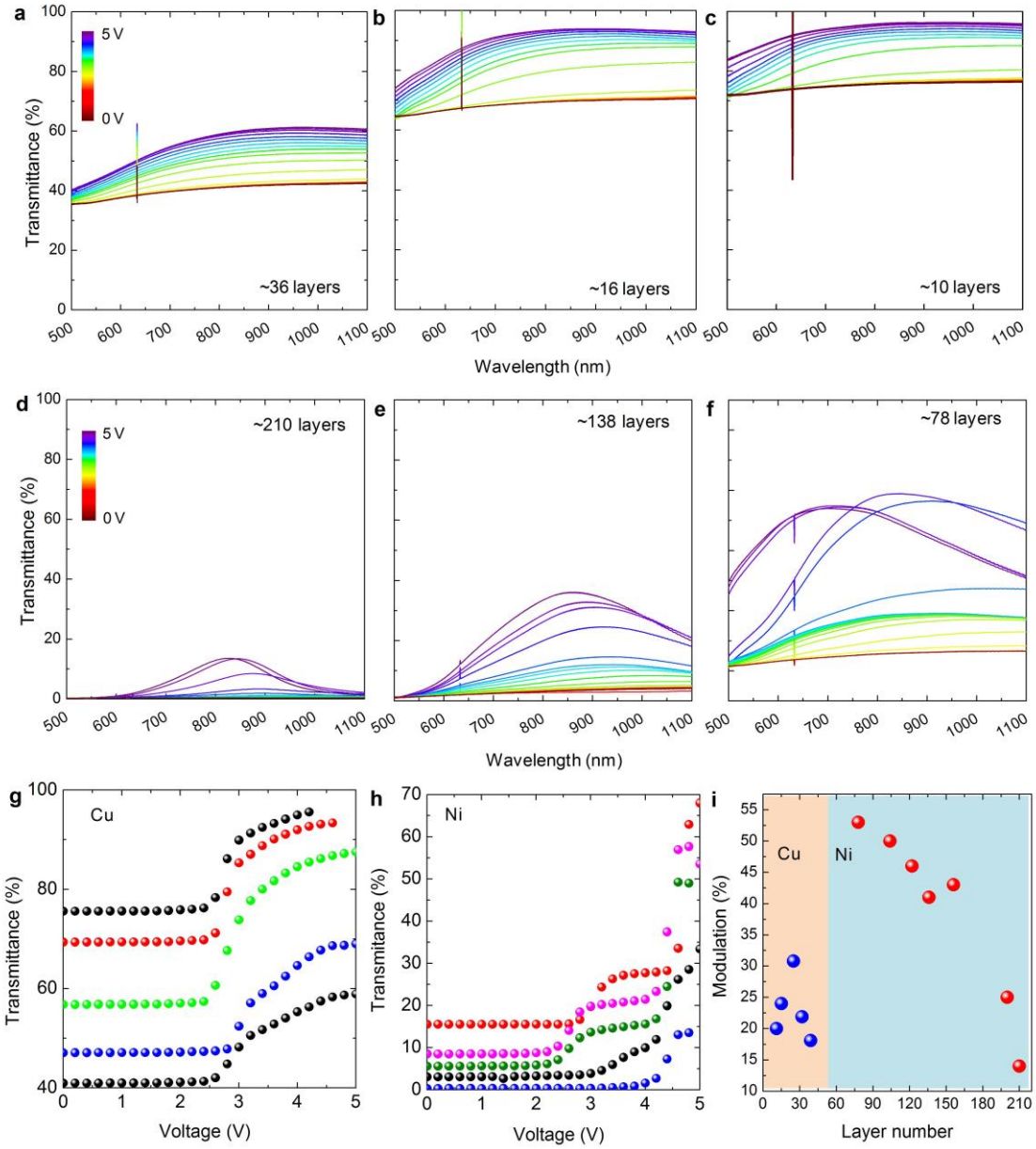
birikimi ve interkalasyon.

Elektrokromik cihazları imal etmek için, iki grafen kaplı PVC alttaşları bir aralayıcı ile bağladık ve aralığı bir iyonik sıvı elektrolit ile doldurduk. Aralayıcı, 50 µL iyonik sıvı elektrolit (Dietilmetil (2-metoksietil) amonyumbis (trifloromethilsülfonil)imid) içeren 250 µm kalınlığında bir çerçeve. Şekil 2.31 a, cihazın şematik parçalara ayrılmış görünümünü göstermektedir. Araştırmalarımıza, cihazın optik geçirgenliğini ölçerek başladık. 0 ila 2.5 V arasındaki voltaj aralığı için, geçirgenliğimizde önemli bir değişiklik gözlemlemiyoruz, ancak voltajı daha da artırdığımız zaman, geçirgenlik hızla artar ve cihaz 5 V'de daha şeffaf hale gelir. Şekil 2.31 b ve c, sırasıyla 0 ve 5 V'de cihazın fotoğraflarını göstermektedir. Üniversitemizin logosunu arka plan aydınlatmasıyla cihazın arkasına koyduk. 5 V'da, logo cihaz üzerinde net bir şekilde görünür (Şekil 2.31 c). 0 ila 5 V arasındaki uygulanan gerilim altında geçirgenlik spektrumu Şekil 2d'de gösterilmektedir. 0 V'de, geçirgenlik sadece %8'dir ve dalga boyuna göre çok az değişir. 5 V'de, geçirgenlik 900 nm'de keskin bir şekilde %55'e yükselir. Şekil 2.31 e, uygulanan voltajla 800 nm'de geçirgenlik değişimini göstermektedir. Spektrumların modülasyonu, elektrostatik yükleme yoluyla grafen katmanlarının bantlar arası geçişlerinin bloke edilmesinden kaynaklanır. Bununla birlikte, bu alt katmanların etkin katkılanmasını gerektirir. Şaşırtıcı bir şekilde, yukarıdaki tabakalar büyük gerilimler uyguladığımızda katkılı olabilir. Yukarıdaki tabakaların etkin katkılanmasının iyonların grafen katmanlarına eklenmesinden kaynaklandığını düşünüyoruz. Gözlemimize göre, daha fazla iyonik sıvı (~100 mcL) içeren daha kalın ayırıcı kullanıldığında, geçirgenlik modülasyonu veya şarj süresi açısından cihazın çalışması etkilenmedi. Bununla birlikte, daha az hacimde iyonik sıvı içeren daha ince bir ara parçanın kullanılması, esnek alt tabakanın sarkması nedeniyle büyük ölçekli cihazlarda üst ve alttaki grafen tabakaları arasında elektriksel kısa devreye neden olabilir.

Optik modülasyonun mekanizmasını anlamak için, uygulanan voltaj altında grafen elektrodunun Raman spektrumlarını ölçtük (Şekil 2.31 f). 2.5 V'den düşük uygulanan gerilimler için Raman spektrumları önemli bir değişiklik göstermedi, bununla birlikte 2.5 V sonra G bandının yoğunluğu önemli ölçüde artar ve D-bandı görünür. Üstelik güçlü bir ışıma arka planda gördük. G-bandının zenginleştirilmesi ve arka plan ışıması, grafen katmanlarının güçlü elektrostatik katkılanmasını gösterirken, D-bandının görünümü grafen katmanlarında kusur oluşumunu göstermektedir. Bu gözlemler, yaklaşık 2.5 V'luk bir eşik voltajından sonra, iyonların, uyarılan kusurlar vasıtasıyla çok tabakalı grafene interkalasyon yapabileceğini ve yukarıdaki katmanlara etkin katkı sağlayabileceğini önermektedir. Şekil 2.31 g-i'deki şematik çizimler gözlenen elektrokromizim için önerilen mekanizmayı göstermektedir. 2.5 V'den daha az uygulanan voltaj, iyonik sıvıyı polarize eder ve grafen elektrolit arayüzünde birikir. Elektron

arayüzünde grafen katmanın katkılanmasına bağlı olarak bu aralığı "birikim" olarak adlandırdık ve bu da çok küçük bir optik modülasyona (ilk geçirgenliğin yaklaşık% 2'si) neden oldu. 2.5 V'den daha fazla uygulanan gerilim, yapısal kusurlara neden olur ve iyonların grafen katmanlarına girmesini başlatır (Şekil 2.31 i). 2.5 V'den sonra Raman spektrumunda yoğun D-bandının görünümü, interkalasyon işlemini arttıran grafen üzerindeki kusurların oluşumunu gösterir. Su bazlı elektrolitler ve iyonik sıvılar da dahil olmak üzere çeşitli elektrolitleri test ettik. Elektrolitin elektrokimyasal penceresi, interkalasyon işlemi vasıtasıyla grafen katmanlarının etkin katkılanmasını gerçekleştirmek için önemli bir parametredir. Su bazlı elektrolitlerin, dar elektrokimyasal pencere nedeniyle etkili interkalasyon oluşturmadığını gözlemledik. -3.0 ile 3.5 V arasında bir elektrokimyasal pencereye sahip iyonik sıvı [DEME] [TFSI] ile en iyi performansı elde ettik.

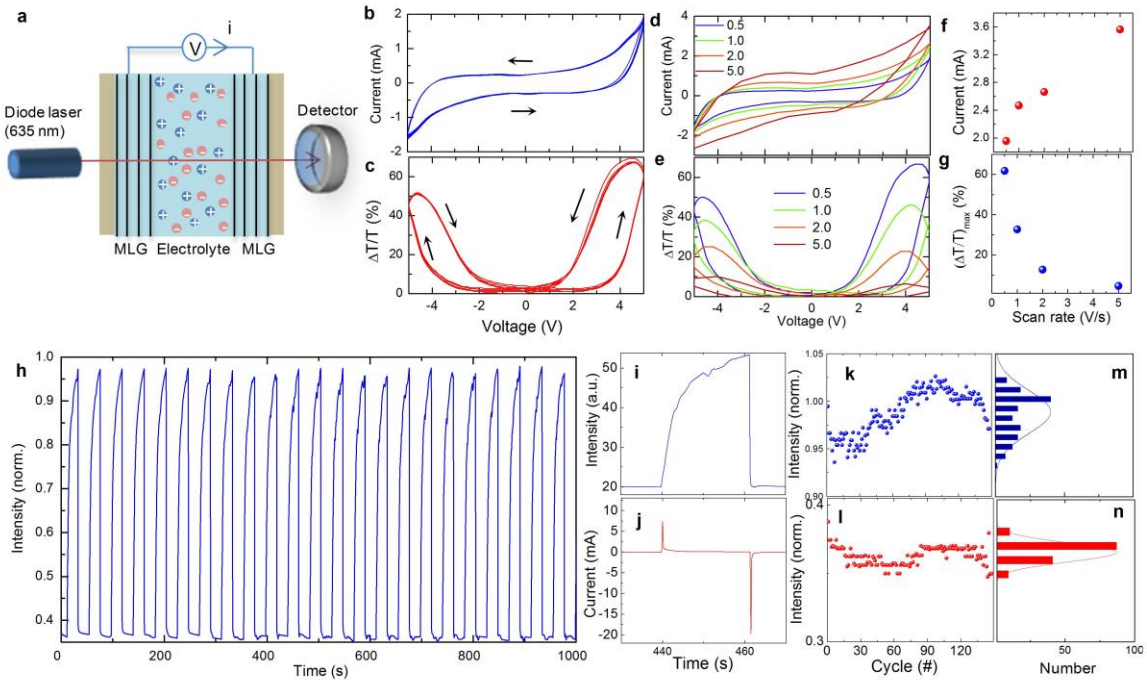
İlk döngüde renk değişikliğinin kenarda başladığını ve cihaz boyunca yayıldığını gördük. Çok tabakalı grafenin renk değişikliği geri döndürülebilir ve birçok kez çevrimlenebilir. Uygulanan voltaj ile kasıtlı olarak grafende oluşturulan yapısal kusurlar cihazın çalışması üzerinde sadece uzun vadeli etkiler yapmıştır. Cihazların açık ve kapalı durumları arasında 100'den fazla çevrim döngüsü için kararlı olduğunu gösterdik (~2 saat sürekli çalışma). MLG elektrotlarının direncinde bir değişiklik de ölçüldü. 5 V'den düşük uygulanan gerilimler için elektrodun direnci 180'den 110 Ω'a düşer. MLG saydam olduğunda, direnci nötür halden daha azdır. Bu deneyler, gözlenen elektrokromik etkinin, grafen elektrotlarını oksitleyen kimyasal bir reaksiyon olmadığı değil, bunun, grafen katmanlarına elektrostatik olarak katkılama yaptığı interkalasyon işlemi yüzünden olduğunu göstermektedir.



Şekil 2-32. Grafenin cihaz performansı üzerindeki etkisi ve kalınlığı: a-f, MLG'nin farklı kalınlıktaki çeşitli elektrokromik cihazların geçirgenlik spektrumu (0 ila 5V arasında uygulanan voltaj altında). a-c'de gösterilen cihazlar, bakır üzerinde büyütülmüş MLG'yi kullanırken, d-f'de gösterilen cihazlar nikel folyolar üzerinde büyütülen MLG'yi kullanmaktadır. Yerleştirme, tahmini grafen katmanlarını gösterir. Renk çubuğu, uygulanan voltajı gösterir. g, h) Sırasıyla bakır ve nikel folyolar üzerinde büyütülen MLG'yi kullanarak ECD'nin geçirgenliğinin (800 nm'de) değişimi. i) Maksimum optik modülasyon tahmini grafen katmanlarına bağlı olarak çizildi.

Gözlenen optik zıtlık, interkalasyon işleminin etkinliği ile tanımlandığından, MLG'nin kalınlığı cihazın performansını belirler. Değişik kalınlıklarda MLG kullanılan bir dizi cihaz imal ettik. Şekil 2.32 a-f, farklı MLG kalınlığına sahip 6 örnek cihazın geçirgenliğini

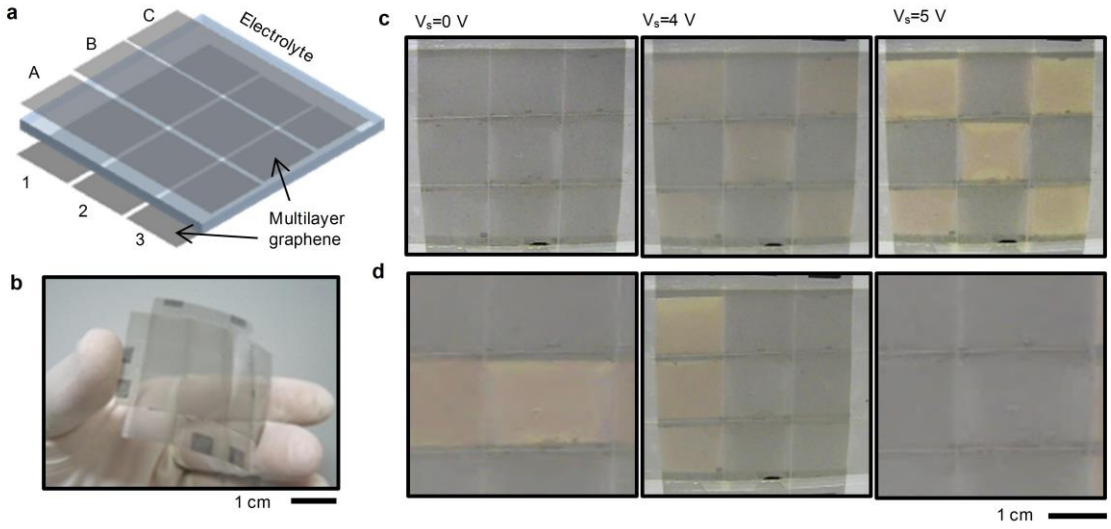
göstermektedir. Şekil 2.32 c'de gösterilen cihazlar, bakır üzerinde büyütülen MLG'yi kullanmaktadır ve Şekil 2.32 d-f'de gösterilen cihazlar, nikel folyolar üzerinde büyütülen MLG'yi kullanmaktadır. Grafik içindeki yerleştirme, tahmini grafen katmanlarını gösterir. Büyüme alttaşı olarak bakır veya nikel kullanmak da aygıt performansında bir fark yaratır. Nikel folyoları, bakır folyodan daha fazla kristal halindeki grafeni üretir ve bu da cihaz özelliklerini önemli ölçüde geliştirir. Bakır folyolar üzerinde büyütülen MLG için, geniş bir spektrumda (Şekil 2.32 a-c) düz bir optik tepki gözlemledik, ancak, nikel folyo için modülasyon spektrumu, 850 nm'de ortalanmış geniş bir zirve gösterdi (Şekil 2.32 d-f). Üstelik optik emilme ve modülasyon arasında bir değiş tokuş gözlemledik. Çok tabakalı grafenin kalınlığı maksimum emilimi tanımlar. İnce MLG (~20 katman) için, optik emilim bloke edilebilir, ancak çok kalın MLG (> 50 katman) için, interkalasyon işlemi yetersizdir ve bu da optik modülasyonda azalmaya neden olur. 800 nm'de geçirgenliğin değişimi Şekil 2.32 g'de (bakır için) ve Şekil 2.32 h'de (nikel için) çizilmiştir. Bakırda yetiştirilen grafen, daha az modülasyona neden olur, ancak uygulanan voltaj ile düzgün bir değişim gösterir; ancak nikel, uygulanan voltajla dik değişimli daha büyük modülasyon üretir. Ölçülen optik modülasyon Şekil 2.32 i'de grafen katmanlarının tahmini sayısına karşı gösterildi. %30'luk azami modülasyon, bakır folyo üzerinde 25 tabakalı MLG elektrot ile elde edilebilirken, nikel folyo üzerinde büyütülen MLG, %55 modülasyona neden olur ve grafen katmanlarının sayısı arttıkça azalır.



Şekil 2-33. Grafen elektrokromik cihazların şarj ve deşarj özellikleri: a) Grafenin elektrokromik cihazlarının eş zamanlı elektriksel ve optik karakterizasyonu için kullanılan

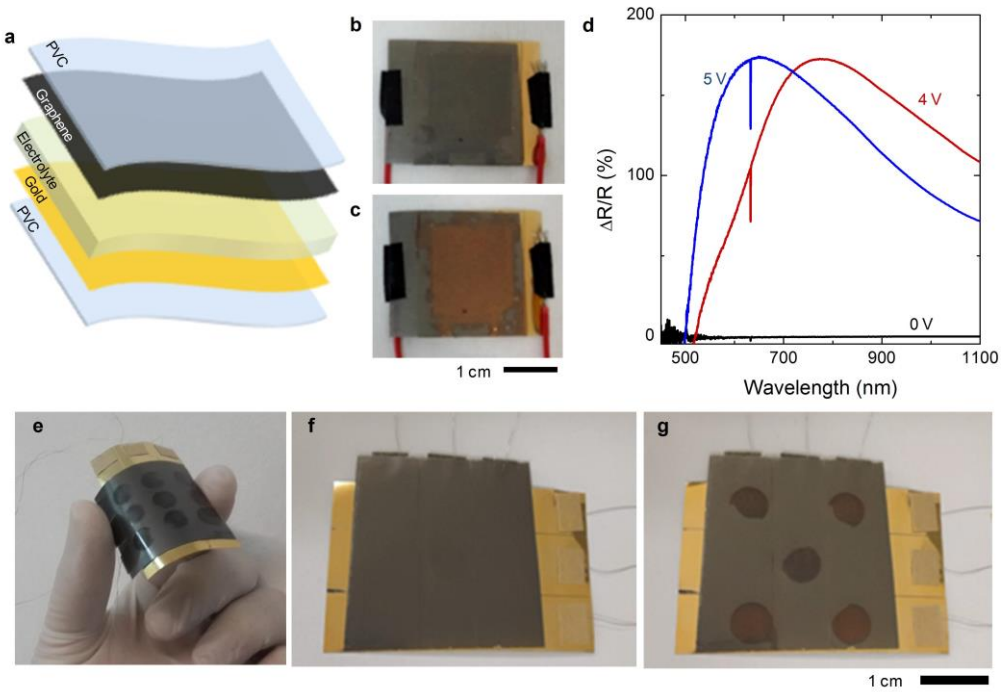
deneysel düzeneğin şematik gösterimi. b) 0.5 V/s tarama hızında 635 nm'de akım-voltaj ve c) geçirgenlik-voltaj eğrileri. d) Farklı tarama hızları için akım voltajı ve e) geçirgenlik gerilimi. f) Maksimum akım ve g) tarama hızına karşı maksimum optik modülasyon. h) Cihazın 635 nm'de optik anahtarlama özellikleri. i, j) Tek bir anahtarlama çevrimi için geçirgenliğin ve şarj akımının zamanla değişimi. k, l) açık durumdaki (5 V'da) ve kapalı durumda (0 V) iletkenliğin uzun süreli kararlılığı. m,n) açık ve kapalı durumdaki iletkenliğin haritası.

Grafen elektrokromik cihazların şarj ve deşarj dinamiklerini anlamak için eşzamanlı elektriksel ve optik karakterizasyon yaptık. Şekil 2.33 a, akım voltajı (Şekil 2.33 b) ve geçirgenlik voltajı (635 nm dalga boyundaki Şekil 2.33 c) eğrilerini ölçmek için kullanılan deneysel düzeneği göstermektedir. -5 ile 5 V arasındaki voltajı, 0.5 ile 5 V/s arasında değişen bir tarama hızı ile tararken elektrik akımı ve optik geçirgenlik aynı anda ölçülmüştür. Hem akım hem de optik geçirgenlikte derin bir histerezis gözlemledik. Oklar voltajın tarama yönünü temsil eder. İlginçtir, bu cihazlar optik bir ikili kararlılık sağlar. Örneğin, 4 V voltajında, cihaz tarama yönüne bağlı olarak iki farklı optik geçirgenliğe sahiptir. Histerezis seviyesi tarama hızına göre değişir (Şekil 2.33 d ve 2.33 e). Tarama hızını arttırdığımızda, şarj akımı artar (Şekil 4f) ve optik modülasyon keskin şekilde azalır (Şekil 2.33 g). Histerezis, elektrikli çift katmanların oluşumuna bağlı olarak süper kapasitörlerin karakteristik bir davranışıdır. Ayrıca, şarj ve deşarj döngüleri arasında bir asimetri gözlemledik. Şarj ve deşarj zaman ölçeklerini daha ayrıntılı bir şekilde tanımlamak için sırayla +5V ve 0 V uyguladık ve optik geçirgenlik ve şarj akımının zaman izini kaydettik (Şekil 2.33 h). Şarj süresi (3.5 sn) boşaltma süresinden (0.25 saniye) önemli derecede daha fazladır. Bu fark, Şekil 4i'de açıkça görülmektedir ki bu da tek bir çevrim boyunca optik modülasyonu göstermektedir. Şarj ve deşarj döngüleri sırasındaki akım da farklıdır. +5V uyguladığımızda, şarj akımı 5 mA'dan başlar ve katlanarak azalır. Boşaltma sırasında, daha hızlı bozunan 20 mA akım ölçülmüştür (Şekil 2.33 j). Bu asimetrik davranış muhtemelen grafen elektrotların elektriksel iletkenliğinin değişmesine bağlıdır. Yüklü durumda iletkenlik, elektrostatik katkılama yüzünden boşaltılmış haldeki değerden daha büyüktür. Cihazın kararlılığını test etmek için, 150 döngü için optik geçirgenliğin zaman izini ölçtük (Şekil S7) ve on- (Şekil 2.33 k ve 2.33 m) ve kapalı durumdaki yoğunluğun histogramını çizdik (Şekil 2.33 l ve n). İletim durumunun kapalı konumdaki değişimi, muhtemelen homojen olmayan şarjdan kaynaklanan açık durumun varyasyonundan daha azdır.



Şekil 2-34. Çoklu pikselli görüntüleme aygıtı: a) 3 x 3 esnek elektrokromik aygıt dizilerinden oluşan çok pikselli görüntüleme aygıtının şematik gösterimi. B) Üretilen esnek çok pikselli cihazın fotoğrafı. C) Satranç tahtası desenini üreten farklı voltajlar altında cihazın fotoğrafları. D) Aygıtın farklı yeniden yapılandırılabilir desenlere sahip 5 V gerilim altındaki fotoğrafları.

Grafen elektrokromik cihazların vaatlerini göstermek için, çok pikselli esnek bir elektrokromik ekran ürettik. Geniş alan (5 cm x 5 cm) grafen elektrotları sentezledik ve bir PVC desteğine aktardık. Üst ve alt grafen tabakaları, üç adet 1 cm genişliğinde şerit oluşturmak üzere şekillendirildi ve yüz yüze dik olarak yerleştirildi (Şekil 2.34 a). Elektrik kısa devreyi önlemek için üst ve alt grafen elektrotları ince bir ara parçayla ayrıldı. Şekil 2.34 b, imal edilen cihazın fotoğrafını göstermektedir. Cihaz esnektir ve grafen elektrotlarında hasar görmeden 1 cm yarıçapla kavis alabilir. Önce bir satranç tahtası deseni oluşturmak için alternatif elektrotlara gerilim uyguladık. Cihazın anlık görüntüsünü çeşitli voltajlarda aldık (Şekil 2.34 c). 4 V sonra, satranç tahtası desen açıkça görünür. Tekli piksellerin geçirgenliği, sıralara ve sütunlara uygulanan voltajları değiştirerek yeniden düzenlenebilir. Şekil 2.34 d, 5 V uygulanan voltajda elde edilen farklı desenleri göstermektedir. Tek tek piksellerin performansı tek pikselli cihazlara benzer. Görüntüleme aygıtının piksel boyutu, fotolitografi ve aşındırma işlemi ile kolayca ölçeklenebilir.



Şekil 2-35. Grafen tabanlı yansıtıcı elektrokromik cihazlar: a) Yansıtıcı grafen elektrokromik cihazın şekli, altın ve çok katmanlı grafen elektrotlardan oluşur. B,c) Üretilmiş cihazın sırasıyla 0 ve 5 V gerilimdeki fotoğrafı. D) uygulanan farklı voltajlar altında cihazların yansıma spektrumlarının modülasyonu. E, Esnek çoklu piksel yansıtma cihazının fotoğrafı. F, g, Satranç tahtası desenini üreten 0 ve 5 V gerilim altındaki yansıtıcı cihazın fotoğrafları.

Ayrıca yansıtıcı tip grafen elektrokromik cihazlar ürettik. Bu cihaz, altın ve grafen elektrotlar arasında eklenen elektrolitten oluşur (Şekil 2.35 a). Grafen elektrot, bir PVC desteğine laminasyon işlemi ile aktarıldı ve 100 nm kalınlığında altın elektrodu bir başka PVC desteği üzerine buharlaştırıldı. Şekil Şekil 2.35 b ve Şekil 2.35 c, 0 ve 5 V uygulanan gerilimlerdeki cihazın fotoğrafını göstermektedir. Cihaz yüksüzken çok tabakalı grafen elektrotlarının emilimi nedeniyle siyah görünür. 5 V'luk bir gerilim altında, grafen elektrotlar şeffaf hale gelir ve cihazın rengi altın tabakanın altında olduğu için sarıya dönüşür. Uygulanan farklı gerilimlerdeki yansıma spektrumları Şekil 2.35 d'de gösterilmektedir. Bu basit cihaz mimarisi, yeniden yapılandırılabilir aynalar için yeni olanaklar sunar. Bir örnek olarak altın ve MLG'yi desenleyerek çoklu piksel yansıtma aleti imal ettik (Şekil Şekil 2.35 e). Pikselleri, iyonik sıvıyı içeren dairesel deliklere sahip bir aralayıcı kullanarak izole ettik. Şekil Şekil 2.35 f ve Şekil 2.35 g, satranç tahtası modelinin cihaz üzerinde 5 V gerilim altında göründüğünü göstermektedir. Aygıt bükülebilir ve desen yeniden yapılandırılabilir.

Sonuç olarak, çok tabakalı grafen elektrotları kullanan yeni bir esnek elektrokromik cihaz sınıfını gösterdik. MLG'nin optik geçirgenliğe, elektrostatik katkılama ile kontrol

edilebildiğini, yükün grafen katmanlarına geri çevrilebilir interkalasyon yoluyla kontrol edilebileceğini gösteriyoruz. Grafen elektrokromik cihazların aynı anda elektriksel ve optik olarak karakterizasyonu, elektrokromik işlemin arkasındaki mekanizmayı ortaya çıkarmaktadır. Gösterilen yansıtıcı/aktarıcı çok renkli elektrokromik görüntüleme aygıtı ve yansıtma türü aygıt, yöntemin vaatlerini vurgulamaktadır. Esnek aygıtlarımızın temel özellikleri, aygıt mimarisinin sadeliği, yüksek optik kontrast ve geniş bantta çalışmasıdır. Roll-to-roll üretim süreci ile uyumluluk, geniş alan uygulamaları için ölçeklenebilir yaklaşımlar sağlar. Bu çalışmaların esnek optoelektronik cihazların gerçekleştirilmesinde önemli bir adım olduğunu düşünüyoruz.

2.10 Grafenin tabanlı kagıt üzerinde optoelektronik aygıtların üretilmesi

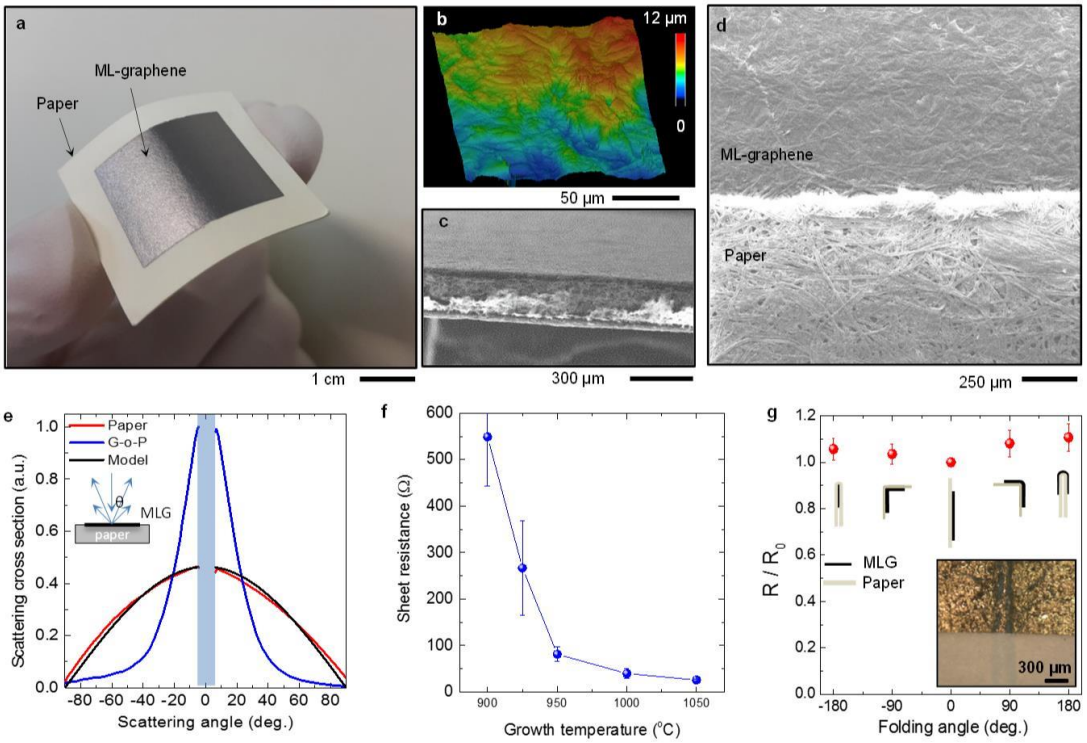
Yarı iletkenlerin olağandışı yüzeylere uyumu levha bazlı teknolojiler ile elde edilemeyen yeni mekanik işlevleri optoelektronik cihazlara kazandırır (Kang, Kocabas vd. 2007; Ko, Stoykovich vd. 2008; Kim, Kim vd. 2010; Kim, Lu vd. 2011; Bauer 2013; Kaltenbrunner, Sekitani vd. 2013; Steckl 2013; White, Kaltenbrunner vd. 2013). Elektronik kağıt, bir kağıda elektronik görüntülenen bilgileri baskılayarak yeniden düzenlemeyi amaçlayan en cazip uygulama olmuştur (Comiskey, Albert vd. 1998; Rogers, Bao vd. 2001; Hayes and Feenstra 2003; Siegel, Phillips vd. 2009). Kağıt bazlı yüzeyler, tıbbi teşhisten düşük maliyetli ve her yerde bulunan cihazlar yaratmayı hedefleyen teknolojilere kadar çeşitli alanlarda araştırma ilgisini çekmiştir. Örneğin, kağıt tabanlı mikroakışkan cihazlar (Martinez, Phillips vd. 2010), elektronik devreler (Kim, Kim vd. 2009) hatta robotik sistemler geliştirilmiştir (Felton, Tolley vd. 2014). Bir kağıt üzerine görüntü cihazlarını baskılamak zor olmuştur. Parçacıkların elektroforetik hareketine bağlı olarak çeşitli teknolojiler (termokromik boya, sıvıların elektronik yapışması ve ektrokromik malzemeler) tüketici elektroniği için büyük bir potansiyele sahip elektronik kağıdı (e-kağıt) gerçekleştirmek için geliştirilmiştir. Bununla birlikte, e-kağıdın temel amacına zıt olarak, bu teknolojiler, geleneksel selüloz esaslı baskı kağıtlarıyla uyumlu değildir (Rogers, Bao vd. 2001; Steckl 2013). Bu çalışma kapsamında, çok tabakalı grafeni elektriksel olarak yeniden yapılandırılabilen bir optik ortam olarak kullanarak, geleneksel bir baskı kağıdıyla uyumlu bir optoelektronik çerçeve üretiyoruz.

Grafenin optik özellikleri yükleme ile kontrol edilebilir. Yükleme bantlararası ve grafen band içi elektronik geçişleri oranını değiştirir ve çok geniş bir spektrumdaki optik emilme elektriksel modülasyonu elde edilir (Wang, Zhang vd. 2008; Zhang, Liu vd. 2011; Mak, Ju vd. 2012). Atomik ince grafende elde edilen optik zıtlık temel sabitler ile tanımlanır ve yaklaşık olarak %2.3 optik emilme ile sınırlıdır (Gan, Shiue vd. 2013). Optik modülasyonu arttırmak amacıyla, grafen rezonans optik boşluklara tümleştirilir. Başka bir yaklaşımda, grafen

tabakaların artan sayıda bantlararası elektronik geçişleri engellemesi sonucu katmanlara iyonların iletilmesi ile modüle edilebilir ve böylece çok büyük optik emilim sağlanır. Önceki çalışmamızda, çok katmanlı grafen filmlerin, konvansiyonel olmayan yüzeylerdeki ekran uygulamaları için uygun olan, yüksek karşıtlıkta optik olarak yeniden yapılandırılabilir bir madde ürettiğini gösterdik. Bu çalışmada, geniş alan çok katmanlı (ML) grafeni bir baskı kağıdı üzerine yerleştirerek, tersine çevrilebilir katlama işlemi yoluyla grafen katmanın elektro modülasyonunu kullanarak kağıda optoelektronik cihazlar yerleştirmeyi başardık. Kağıt cihazı, kağıdın her iki tarafına aktarılmış iki çok tabakalı grafen katından oluşur (Hennig 1965; Polat and Kocabas 2013; Bao, Wan vd. 2014; Polat, Balci vd. 2014). Bu konfigürasyonda, ML-grafen aynı anda elektrikle yeniden yapılandırılabilen optik ortam ve elektrik iletken elektrotlar olarak çalışır. Ek olarak, kağıt tabaka, grafen katmanları için esnek ve katlanabilir mekanik bir destek oluşturur ve hidrofil selüloz elyaflarının ağında elektroliti (oda sıcaklığında iyonik sıvı) tutar.

Şekil 2.36, ML-grafenin kağıt üzerindeki optik ve elektriksel özelliklerini özetlemektedir. Metan karbon kaynağı kullarak kimyasal buhar çöktürme sistemi yardımı ile Ni folyoların üzerinde ML-grafenleri sentezledik. Büyümeden sonra, Ni metalinin kimyasal olarak yok edilmesinden sonra su yüzeyi üzerinde duran bir grafen filmi elde ettik. Kağıt alt tabakayı sıvıya daldırarak, geniş alan ML-grafeni baskı kağıdına nakletmeyi başardık. Yerel bir baskı hizmeti için elde edilen kalın basım bir kağıt parçası (Koehler Yumuşak Fildişi Pano) kullanıldı. Transfer işleminden sonra 70 ^{o}C'de kağıt kurutuldu ve liflerin ağ üzerinde konformal olarak grafen kaplama elde edildi. Transfer işlemi sırasında kağıt alt tabakasının şişmesi ve yüzey pürüzlülüğü MLG filmlerinin kalitesini sınırlar. Şekil 2.36 a, kağıt üzerindeki ML-grafenin bir fotoğrafını göstermektedir. Şekil 2.36 b, grafen kaplı yüzeyin konfokal bir mikroskop görüntüsünü göstermektedir. Kağıdın RMS yüzey pürüzlülüğü yaklaşık olarak 3 µm ve kalınlığı 300 µm'dir (Şekil 2.36 c). Taramalı elektron mikroskobu görüntüsü, kaba yüzeyin rastgele bir fiber ağından oluştuğunu gösterir. Şekil 2.36 e, kağıt yüzeyinin saçılma kesitinin (kırmızı çizgi) ve Lambert kosinüs modelinin (siyah eğri) açısal bağımlılığını göstermektedir. Model ve saçılım verileri arasındaki iyi uyum, kağıt yüzeyinin açıyla bağımsız görünümünü gösterir. Grafen kaplı yüzey (Şekil 2.36 e, mavi eğri), metalik nitelikte olması nedeniyle çıplak kağıttan daha fazla yansıma sağlar. Difüz yansımanın karakteristikleri, ML-grafen tabakasının kalınlığı daha da inceltilirken metalikten kâğıt gibi değişir. Aynı zamanda, ML-grafenin levha direnci 550 ile 25 Ω/sq arasında değişir, zira grafen katmanlarının sayısı 35'den 60'a yükselir (Şekil 2.36 f). Üstelik ideal bir Lambertiyen görünümü vardır ve kağıt alt tabaka esnek ve katlanabilir bir destek verir. Şekil 2.36 g çeşitli akut katlama şemasından sonra ML-grafen tabakasının direncinin değişimini göstermektedir. Akut katlandıktan sonra

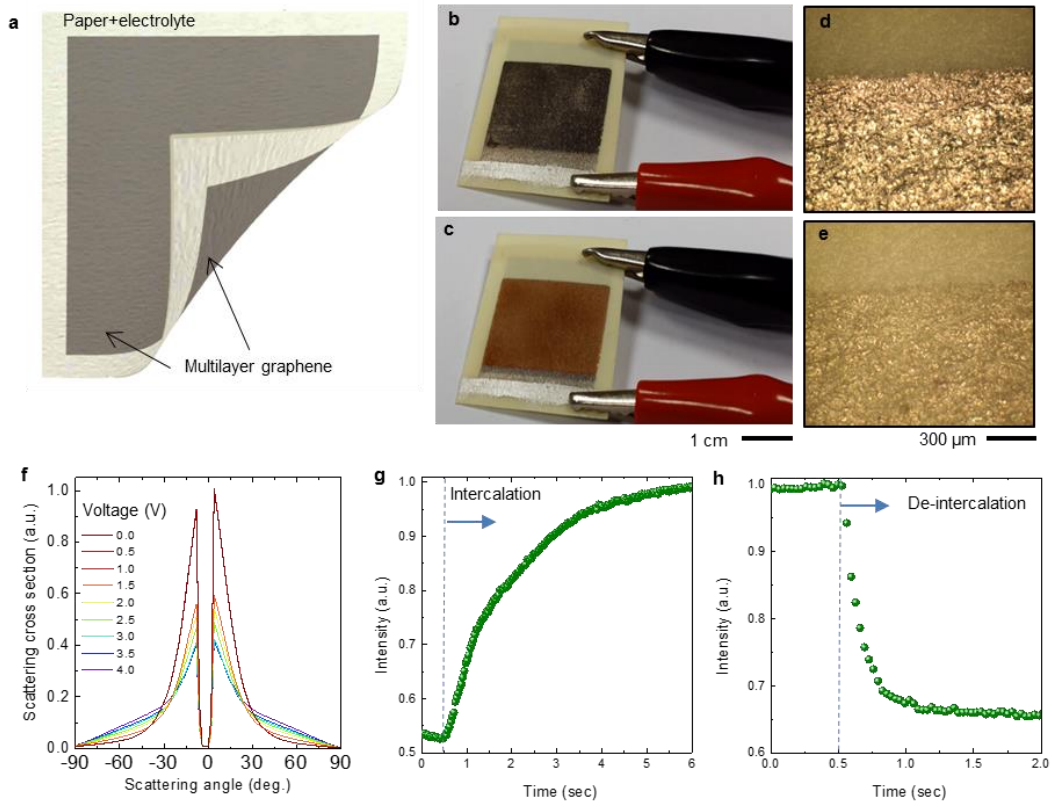
toplam dirençte sadece %10'luk bir artış (Şekil 2.36 h) gözlemledik ve bu da grafen üzerinde bazı yapısal kusurları verdi. MLG filmleri daha büyük eğriliklerle bükülebilir.



Şekil 2-36. Kağıt üzerinde çok katmanlı grafen: a, Baskı kağıdı üzerine aktarılan çok tabakalı grafen fotoğrafı. b, grafen kaplanmış kağıt yüzeyinin konfokal mikroskop görüntüsü. RMS yüzey pürüzlülüğü yaklaşık 3 μm. c, ML-grafen ile kaplanmış kaba kağıt yüzeyinin konfokal mikroskop görüntüsü. d, kağıt üzerinde grafen tabakasının enine kesit ve kenar tarama elektron mikroskobu. Parlak alan, kağıdın elektrostatik yüklenmesinden kaynaklanmaktadır. RMS yüzey pürüzlülüğü 3 μm civarındadır. e, çıplak kağıt yüzeyinin (kırmızı eğri) ve grafen kaplı yüzey (mavi eğri) 650 nm'de bir enine kesit saçılması. Siyah eğri Lambert kosinüs modelini göstermektedir. Yapılışı saçılma konfigürasyonunu gösterir. f, ML-grafenin-kağıt üzeri farklı sıcaklıklarda sentezlenen tabaka direnci. g, ML-grafen-kağıt üzeri çeşitli katlanabilir yapılandırmaları için direnç değişimi. Yapıştırma, katlanmadan sonra oluşan yapısal kusurları gösterir.

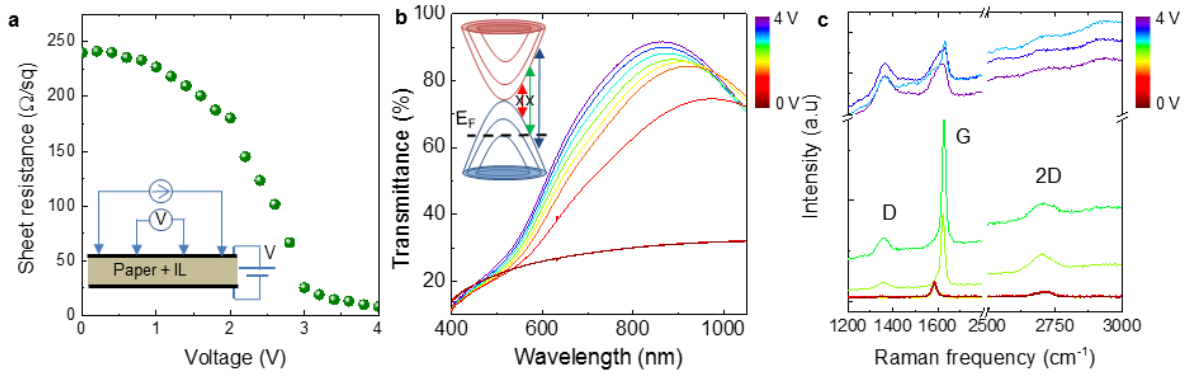
Şimdi, ML-grafen'in kağıt üzerinde elektriksel olarak kontrol edilen renk değişimini göstermek istiyoruz. Şekil 2.37 a, kağıt cihazının şematik çizimini göstermektedir. İki ML-grafen tabakasını kağıdın her iki yanına ve ıslatılmış iyonik sıvı elektroliti kağıda aktardık. Grafende elektrik teması yapmak için gümüş esaslı bir iletken boya kullandık. Şekil 2.37 b ve c, farklı önyargı koşullarında imal edilen cihazın fotoğraflarını göstermektedir. 3 V'dan büyük bir ön gerilim uygulandığında, aygıtın renginde önemli bir değişim olduğunu gözlemledik. Şekil 2.37 d ve f, ML-grafen kenarının ilgili optik mikroskop görüntüsünü göstermektedir. Başlangıçta, ML-grafen, elektrotlar arasında voltaj (>3 V) uyguladığımızda parlak metalik görünüme

sahiptir, önce karanlık olur ve daha sonra yarı şeffaf hale gelir. Renk değişimini ölçmek için ön gerilim voltajını 0 ila 4 V arasında ayarladığımız için grafen kaplı kağıt yüzeyinin saçılma kesitini ölçtük (Şekil 2.37 f). 0 V'da cihaz önemli bir speküler yansıma üretir, ancak voltaj arttıkça geride dağınık yoğunluk bastırılır ve kağıt yüzeyinin altında daha fazla Lambertiyen görünümü elde edilir. Kağıt üzerindeki ML-grafen rengi birkaç saniyede metalik/siyah ve yarı saydam görünüm arasında değiştirilebilir. Şekil 2.37 g ve 2.37 h, normalleştirilmiş yoğunluğun zaman izini göstermektedir. Bir öngerilim voltajı altında, iyonik sıvının anyonları grafen katmanlarına katılır ve görünür spektrumdaki bantlar arası geçişleri bloke eder. İnterkalasyon çevrimi, boşalma-çözme çevriminden (<0.5 s) göreceli olarak daha uzun sürer (~ 4 s). Ayrıca, araya sokulan elektrodun yüksek iletkenliği nedeniyle boşaltma akımının şarj akımından önemli derecede daha büyük olduğunu gözlemledik. Anahtarlama hızı, cihazın alanıyla ters orantılıdır. 3x3 mm^2 alana sahip bir aygıt için, cevap süresi, bir saniyeden daha azdır. Renk değişikliği spektrumu hemen hemen tüm görünür spektrumları kapsar, ancak, dalga boyu 500 nm'den daha düşük olan zıtlık azalır.



Şekil 2-37. Kağıt üzerinde elektrik kontrollü renk değişikliği. a, grafen tabanlı elektronik kağıdın şematik gösterimi kağıt alt tabakalar üzerinde, iki çok katmanlı grafen elektrot oluşur. Oda sıcaklığında iyonik sıvı kağıda batırılır. b, çeşitli ön gerilim altında imal edilen cihazın c, fotoğrafları. d, e, optik mikroskop ML-grafen kenarının görüntüleri f, 4-0 V arasında saçılma kesiti (600 nm dalga boyunda). g, renk değişikliği yoğunluğu. h, zamansal seyri sırasında sırasıyla interkalasyon ve de-interkalasyon çevrimleri.

Derin renk değişimi esas olarak ML-grafen bantlararası geçişine aittir. Zayıf grafen tabakaları küçük atomların ve moleküllerin tabakalar arasına girmesine izin verir. Bizim durumumuzda, gerilim yanlılığı altında iyonik sıvının anyonları tabakalara katılır ve grafene yapışır. Arakatmanın bir sonucu olarak, grafen üzerindeki yük yoğunluğu önemli derecede artar ve Fermi seviyesi yaklaşık 1 eV den daha yüksek enerjilere kayar. Tek katmanlı grafenden farklı olarak, ML-grafen birçok iletim ve valans altbantlarına sahiptir. Bu alt-bantlar arasındaki elekron geçişleri Pauli bloklaması ile bastırılabilir. Kağıt üzerindeki bir renk değişikliği mekanizmasını anlamak için, elektrik ve optik ölçümler gerçekleştirilir. Şekil 2.38 a, interkalasyon döngüsü boyunca grafen elektrodun levha direncinin değişimini göstermektedir. Şekil 2.38 a'daki ek, dört telli direnç ölçüm sistemini göstermektedir. Grafen elektrodları arasında uygulanan ön gerilimi yavaş yavaş değiştirdik. Yüklemesiz durum için, levha direnci yaklaşık 240 Ω/sq'dir. Öngerilim voltajı arttıkça, tabaka direnci önemli ölçüde 10 Ω/sq değerine iner. Araya sokulan ML-grafenin bu yüksek iletkenliği çok yüksek düzeyde yükleme ve şarj yoğunluğunu teyit eder. Alıcıların (anyonların) grafene interkalasyonunun vericilerden (katyonlar) çok daha etkili olduğunu gözlemledik. Alt grafen elektrot (düşük voltaja bağlı) görünür bir renk değişikliği oluşturmaz. Fermi enerjisindeki kaymanın yaklaşık 1.2 eV olduğunu ve geniş bir optik geçirgenlik penceresi oluşturduğunu tahmin ediyoruz. Taşıyıcı derişiminin artması, görünür spektrumun yakınında bir plazma frekansı verir. Bu iki karşıt etkinin bir sonucu olarak, geçirgenlik spektrumu, ML-grafenin plazma frekansında ortalanmış geniş bir sinyal gösterir. Şekil 2.38 b, farklı voltajlarda optik geçirgenliğin spektrumunu göstermektedir. ML-grafen elektrodunun geçirgenliği 820 nm'de % 90'a kadar ulaşır. Geçirgenlik maksimum enerjisi 1.5 eV'lik bir plazma frekansı verir. Ayrıca alt katkı (Şekil 2.38 f) boyunca ML-grafen örneklerinin Raman sinyali kaydedildi. 2D-bandın yoğunluğu azalır, oysa (43 cm-1 civarında), G-bandında önemli bir artış gözlemlendi. G bandının frekansındaki yükseltme, ara geçiş ortamından kaynaklanan kuvvet sabitlerindeki farktan kaynaklanmaktadır. Kısmen eklenmiş grafitik bileşiklerin karakteristik bir davranışı olan bir çiftli yapı gözlemlemiyoruz. D-bandının görünümü, interkalasyon işlemi sırasında kusurların oluşumunu gösterir. Bu sonuçlar çok etkili ve geri dönüşümlü bir interkalasyon işlemini, böylece yüksek seviyede grafen katmanlarının yüklemesini ortaya koymaktadır. Sonuçlarımız, ML-grafen-kağıt üzeri görünür spektrumlarda önemli bir renk değişikliği veren, elektriksel olarak yeniden yapılandırılabilen bir optik malzeme olarak kullanılabileceğini önermektedir.

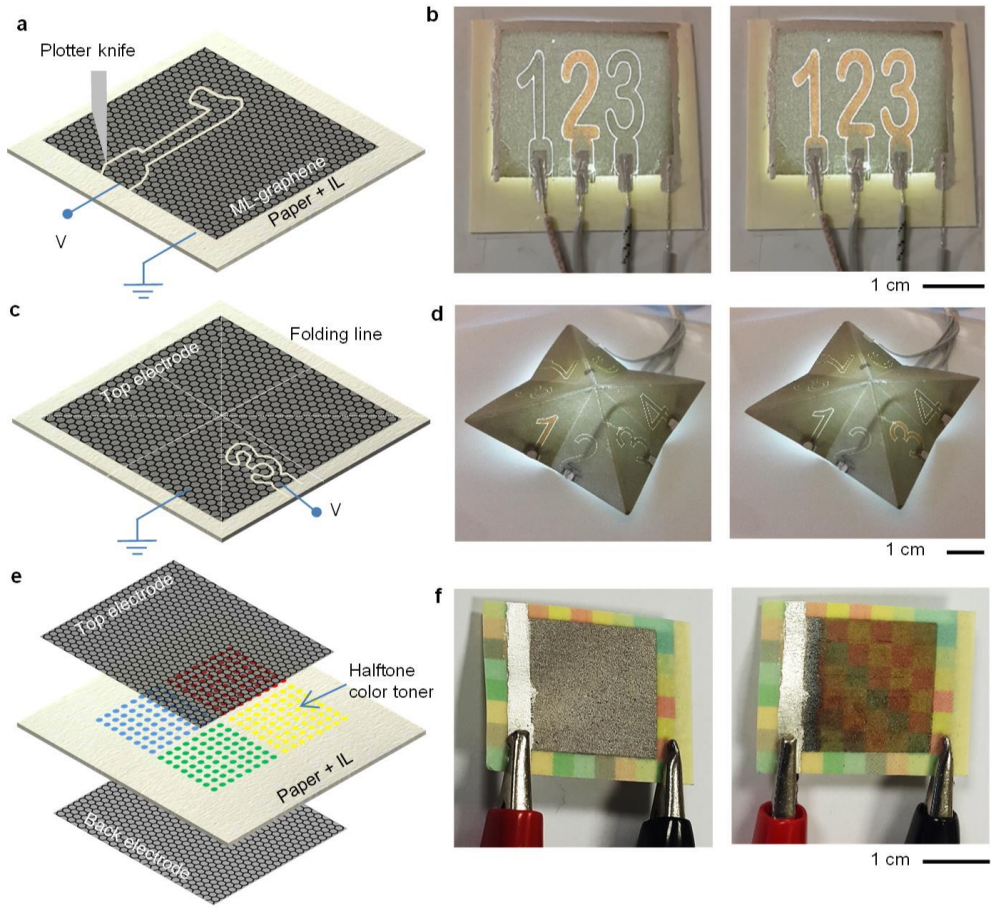


Şekil 2-38. Kağıt ML-grafen elektrik ve optik karakterizasyonu. a, grafen elektrotlar arasındaki öngerilimi 0 ile 4 V değişirken interkalasyon işlemi sırasında ML-grafen tabakasının direnç değişimi gösterilmektedir. Dört noktalı ölçüm sisteminin şematik gösterimi. b, farklı ön-gerilim voltajlarında ML-grafenin optik geçirgenliği. c, iyonik sıvının interkalasyon boyunca ML-grafen için kaydedilen Raman spektrumu.

Kesme, katlama ve baskı, kağıt için ortak işlemlerdir. Ancak optik malzemeler için değildir. Bu ölçeklendirilebilir yöntemleri kağıt aygıtlarıyla birleştirmek, yeni optoelektronik aygıtlar için yeni olanaklar açıyor. Bu yaklaşımın vaatlerini göstermek için, çeşitli cihaz sitratejilerini göstermek istiyoruz. İlk tasarım, düzenli MLG elektrotlarından oluşan düzlemsel bir görüntüleme aygıtıdır. MLG'yi kağıdın bir yüzüne aktardık ve bilgisayar kontrollü bir kesici kullanarak grafen elektrodunu tek tek yerleştirilebilir şekillere (yani sayılara) parçaladık. Şekil 2.39 a ve 2.39 b, arka aydınlatmalı işletim cihazının düzenini ve fotoğrafını göstermektedir. İzole edilmiş elemanlar ve geri kalan kısım, ortak düzlemsel elektrotlar olarak çalışır. Her elemanın rengi 4 V'luk bir voltajla değiştirilebilir. Eş düzlemli cihazların performansının çift elektrodlu cihazlarla benzer olduğunu gözlemledik. Cihaz, kağıt tabakasını parçaladıktan sonra bile çalışabilir.

Düzlemsel bir kağıt cihazını üç boyuta katlamak, yeni 3D ekran cihazlarını mümkün kılar. Şekil 2.39 c, kağıt gösterimi için katlama şemasını göstermektedir. Önce düzlemsel aygıt üzerindeki sayı-şekilli elemanları şekillendirdik, sonra alt tabakayı katladık. Katlanma, yüzeydeki dağları ve vadileri verir ve düzlemsel yüzeylerde öğeleri gösterir. Şekil 2.39 d, katlanan cihazın çalışma resmini göstermektedir. Grafen elektrodu birçok katlama devresinden sonra bile cihaz üzerinde elektriksel sürekliliği korur. Ayrıca, kağıda toner yazdırmak, görüntüleme aygıtlarımıza yeni işlevler eklememizi sağlar. Kağıda sadece renkli toner basarak bir renk ilkesi gösterdik. Gerilim yanlılığı altında, grafen elektrot şeffaf hale gelir ve basılı renk görünür. Şekil 2.39 e, cihazın şemasını göstermektedir. Yarı ton rengi kullanan bir mozaik desen bastık. Yarım tonlardaki renkler, iyonların grafen elektroduna girmesini sağlayan ayrı noktalardan oluşur. Gerilim yanlılığı altında, grafen şeffaf hale gelir

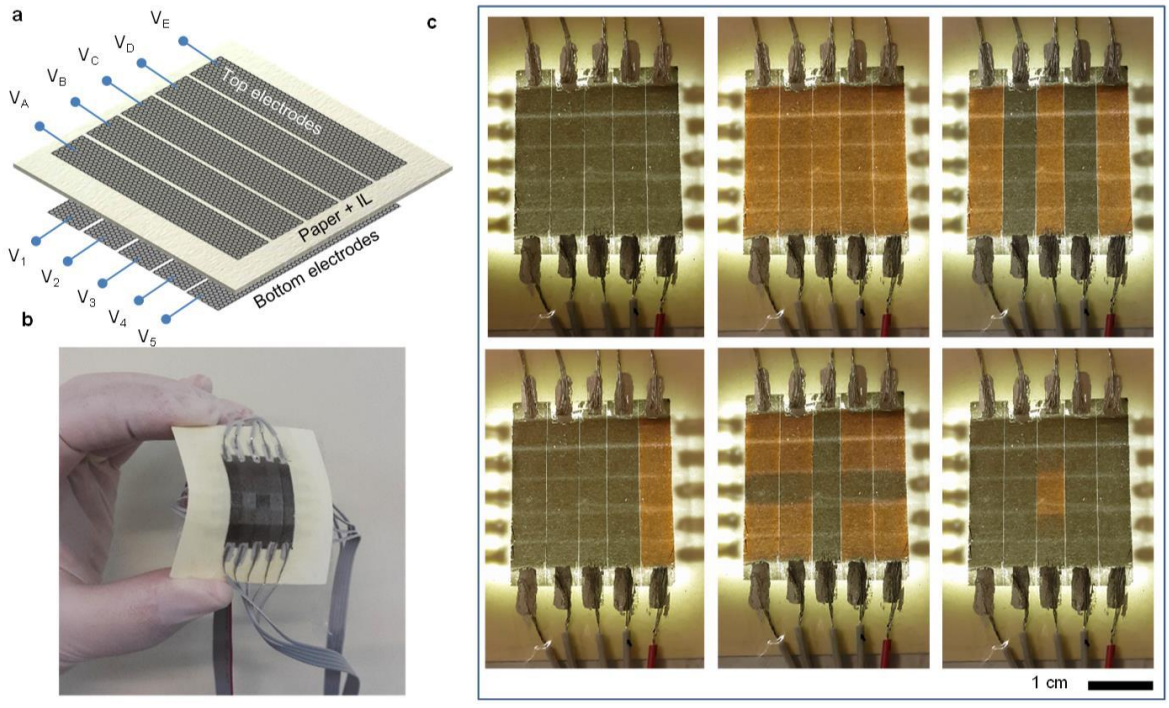
ve kağıdın üzerindeki renk desenini görünür yapar. Şekil 4f, cihazın 0 ve 4 V ön gerilim voltajlarındaki fotoğrafını göstermektedir. Katkılı ML-grafen tabakasından kırmızı, sarı ve yeşil renkler açıkça görülebilir (Ek Şekiller 17). Bununla birlikte, verimsiz optik modülasyona bağlı olarak kağıttaki mavi noktalar görünmüyor.



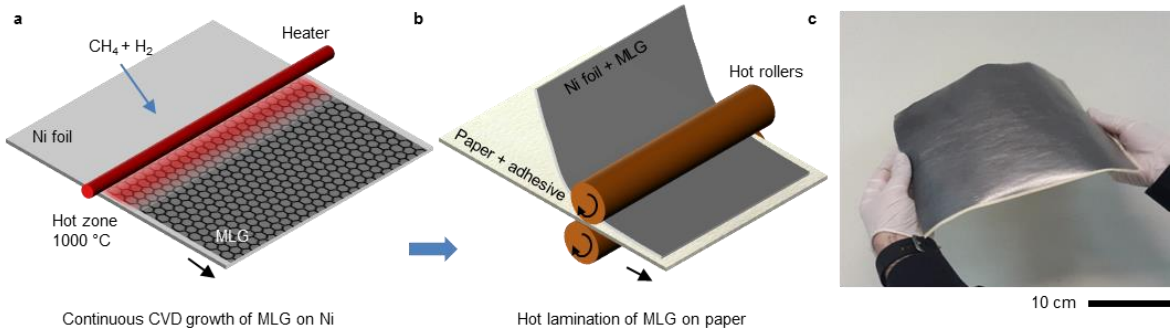
Şekil 2-39. Kâğıt üzerindeki düzlemsel, üç boyutlu ve renkli görüntüleme aygıtları. a, bir çizici kullanılarak izole elemanların MLG elektrot üzerinde imal edilmesinin şematik gösterimi. b, işletme cihazının fotoğrafı. İzole edilen elementlerin rengi ayrı ayrı kontrol edilebilir. c, 3-boyuta düzlemsel kağıt cihazı katlanmasıyla elde edilen 3D kağıt ekran. Ekran elemanları düzlemsel cihaz üzerinde desenlenmiştir. d, arka aydınlatma ile işletme cihazının fotoğrafı. Çok katmanlı grafen elektrot, katlanmadan sonra elektriksel sürekliliğini korur. e, iki ML-grafin elektrotlar arasında sandviçlenmiş kağıt üzerine baskı ile renkli toner oluşturduğu renk cihazının şematik çizimi. e, f, 0 ile 4 V gerilimde çalışma tertibatının fotoğrafı.

Şimdi, çok pikselli bir kâğıt ekranı sergilemek istiyoruz. Şekil 2.40 a, dikey yönde kaydedilmiş iki desenli ML-grafen elektrot tarafından oluşturulmuş 5x5 çoklu-piksel cihazın şematik çizimini göstermektedir. Şekil 2.40 b, harici elektronik kumanda cihazlarına kablo ile tamamlanmış cihazı göstermektedir. Bir piksele hitap etmek için, satırlar ve sütunlara 0, 2 ve -2 V çeşitli ön gerilim voltajları uygulayarak pasif matris adresleme kullandık. Bir sütuna 2 V,

sıra üzerine -2 V uyguladığımızda, kesişen alanın rengi metalik görünümden kağıt görünümüne değişir. Manüel bir anahtar kutusu kullanarak, voltaj konfigürasyonunu manuel olarak ayarlayarak deseni yeniden yapılandırmayı başardık. Şekil 2.40 b, değişik yeniden yapılandırılabilir desenli cihazın görüntülerini göstermektedir. Renk değişikliği sınırının göçü, ara işlem sürecini göstermektedir. Deseni birçok kez kağıda yeniden yapılandırmayı başardık, ancak 30 dakika sonra veya voltaj 5 V'dan büyük olduğunda, grafen katmanı oksitlenir ve karanlık arka renge dönüşmüştür. Performansın bozulması, muhtemelen, hava içinde yüksek düzeyde katkılı grafenin çok reaktif nitelikte olmasından kaynaklanmaktadır. İyonik sıvıdaki su içeriği grafen üzerinde bir başka zararlı faktördür. Tespit edilmemiş grafen havada çok kararlıdır, ancak yüksek oranda katkılı grafen, ortam koşullarında oksitlenebilir. Oksitlenmeyi azaltmak için önce cihazımızı vakumda test ettik. Daha fazla voltaj (> 5 V) uygulayabildiğimizi ve cihazın benzer renk değişikliği sağlayabileceğini gözlemledik. Grafenin yüzeyini ince polimer katmanla kaplamak istikrarı geliştirir. Sonuçlarımız, cihaz performansının bozulmasının, atmosferdeki oksijenden ve elektrolitteki su içeriğinden kaynaklandığını düşündürmektedir. İyonik sıvıyı kağıda enjekte etmeden önce vakumla pişirdiğimizde cihazın dayanıklılığı artar.



Şekil 2-40. Multipixel kağıt ekran: a, desenli MLG elektrot 5x5 dizisi kullanarak multipixel kağıt ekran. Grafen elektrotlarının genişliği ve uzunluğu sırasıyla 5 mm ve 2.5 cm'dir. b, bağlanmış kablo ile imal kağıt ekranın fotoğrafı. c, elektronik bir anahtar kutusu ile kontrol çeşitli voltaj konfigürasyonları adresleme pasif matris kullanılarak kağıt ekranda yeniden konfigüre desenin fotoğrafı.



Şekil 2-41. Üretim ölçeğinin büyütülmesi. a, Ni folyolar üzerinde çok katmanlı grafen sürekli olarak kimyasal buhar birikimi ile üretilir. b, sıcak laminasyon kağıt yüzeye Ni folyodan çok tabakalı grafen aktarılması işlemi. Kağıt yüzeyi kısmen grafen tabakasını tutan ve elektrolitin nüfuz etmesine izin veren bir polimer yapıştırıcısı ile kaplanır. c, A4 boyutunda baskı kağıt transfer tabakalı grafen fotoğrafı.

Son bölümde, kağıt bazlı yüzeyler için önemli bir rol oynayan roll-to-roll üretim yöntemleriyle yöntemimizin uyumluluğunu göstermek istiyoruz. Büyük nikel folyolarla baş edebilmek için CVD sistemimizi değiştirdik. Büyük bölge nikel folyolarında 1000 °C'de çok katmanlı grafen filmlerini, folyoyu sıcak bölge boyunca odanın içinde sürekli olarak hareket ettirerek büyüttük. Şekil 2.41 a, MLG'nin sürekli CVD işlemi özetlemektedir. MLG'nin kalınlığı büyüme zamanı yerine büyüme sıcaklığı ile tanımlandığından, haznenin içindeki sıcaklığın homojenliği sürekli büyümenin anahtar parametresidir. Büyüme sonrasında önce transfer tekniğinin ölçeklenebilirliğini test ettik. Daha büyük numune boyutu, transfer işlemi sırasında büyük çaplı çatlaklara neden olmaktadır. Daha sonra sıcak laminasyon esaslı transfer işlemleri test edildi. Kağıt yüzeyini çok ince bir termal yapıştırıcı tabaka ile kısmen kapladık ve sonra MLG kaplı nikel folyolarını kağıt yüzeyine lamine ettik. Kısmi kaplama MLG filmini kağıt yüzeyinde tutmak için yeterlidir ve iyonların nüfuz etmesine izin verir. Nikel folyonun eritilmesinden sonra, kâğıda çatlak içermeyen büyük ölçekli MLG filmleri elde ettik (Şekil 2.41 c). Sıcak laminasyon tekniği ve kimyasal aşındırma, rulo-rulo işlemleri ile tamamen uyumludur.

Kağıt üzerindeki çok tabakalı grafenin ekran uygulamaları için elektrikle yeniden yapılandırılabilen bir araç olarak kullanılabileceğini gösterdik. Cihazımızda, grafen tabakaları hem elektrot hem de optik olarak aktif kat olarak çalışır. Kağıt alt katman elektroliti tutan esnek ve katlanabilir mekanik destek sağlar. Çok katmanlı grafen elektrodların oda sıcaklığında iyonik sıvı ile araya sokulması, bir baskı kağıdı üzerinde yüksek kontrastlı yeniden yapılandırılabilen renk değişikliği verir. Sonuçlarımızın düşük maliyetli, tek kullanımlık ve alışılmamış yüzeylerde her yerde bulunan optoelektroniğin gerçekleştirilmesi için önemli bir adım sağladığını düşünüyoruz.

Yöntem Özeti

Çok tabakalı Grafen sentezi: Grafen örnekleri M Alfa Aesar (50 μm kalınlığında bir nikel alttaş üzerinde kimyasal buhar çökeltme sistemi kullanılarak sentezlendi. ML grafen numunelerin kalınlığı karbon besleme sıcaklığı ile kontrol edildi. Büyüme esnasında çevre basıncında metan gazı 30 sccm'dir. Ni alt tabaka üzerinde oksit tabakasını kaldırmak için, 950 °C ve 100 sccm Ar ve 100 sccm H_2 gazı akışı altında tavlandı. Daha sonra numuneler, oda sıcaklığına kadar hızlı bir şekilde soğutuldu.

Transfer baskı kâğıdı üzerinde çok katmanlı grafen: Geniş bir alana ML-grafen transfer etmek için "balık işlemi" olarak adlandırılan bir teknik kullanıldı. ML grafen yoğun demirklorür çözeltisi (1 M) içerisinde nikel alt-tabakadan ayrılır ve daha sonra temiz su yüzeyine aktarılır. Grafen yüzeyinin hidrofobik yapısı nedeniyle, MLG su yüzeyinde yüzer. Son olarak ML grafen bir kâğıt tabakaya aktarılır. Baskı işlemi sırasında suyu çıkarmak için örnek iki saat boyunca 70 °C'de bir fırında kurutulmuştur.

Grafen-kâğıt üzerinde görüntüleme cihazları hazırlanması: Kâğıdın her iki tarafına ML grafen aktarılır. İletken mürekkep kurutulduğunda, 50 μL iyonik sıvı elektrolit [DEME] [TFSI] (%98.5, Dietilmetil(2-metoksietil)amonyumbis (trifluorometilsülfonil)imid, Sigma-Aldrich, 727679) kağıda batırıldı. Gümüş esaslı temas elektrotları vasıtasıyla üst ve alt ML grafen tabakalarına gerilim uygulamak için iki bakır tel ekledik.

Kesit saçılma ölçümleri: Bir akusto-optik ayarlanabilir filtre ile bütünleşmiş edilmiş bir süper-lazer (KOHERAS-SuperK Versa) kullanılarak çıplak ve grafen kaplı kâğıt yüzeyinden saçılma kesiti ölçümü yapıldı. Beyaz lazerin dalga boyu, 1 nm spektral genişlik ile 450 nm ile 650 nm arasında ayarlanabilir. Geliş açısı 0.01 derecelik bir hassasiyetle motorize bir döner tabla ile kontrol edildi. Metal yüzeyinden polarizasyona bağlı yansıma, bir arttırıcıya bağlı bir fotodiyot (Newport 818) ile tespit edilir. Saçılma ölçümleri sırasında, Keithley 2400 kaynak ölçüm birimi kullanarak grafene dayalı kâğıt göstergelerine gerilim verdik. Şarj ve deşarj akımları ölçüm esnasında aynı anda kaydedildi.

Raman spektroskopisi: Yeşil bir lazer (532 nm) yardımı ile Raman ölçümleri yapıldı, Jobin Yvon Horiba Raman mikroskop sistemi. Grafene dayalı kâğıt göstergelerin açık cihaz mimarisi, bir öngerilim voltajı altında ML-grafenin Raman spektrumundaki değişimleri ölçmemize izin veriyordu.

Elektriksel ölçümler: 4-noktalı direnç ölçüm sistemi ML-grafenin temas direncini ölçmek için kullanıldı. Levha direncini ölçmek ve interkalasyonu başlatmak için grafen elektrotlar arasında ön gerilim uygulamak için iki ayrı kaynak metre (Keithley 2400 ve 2600) kullandık.

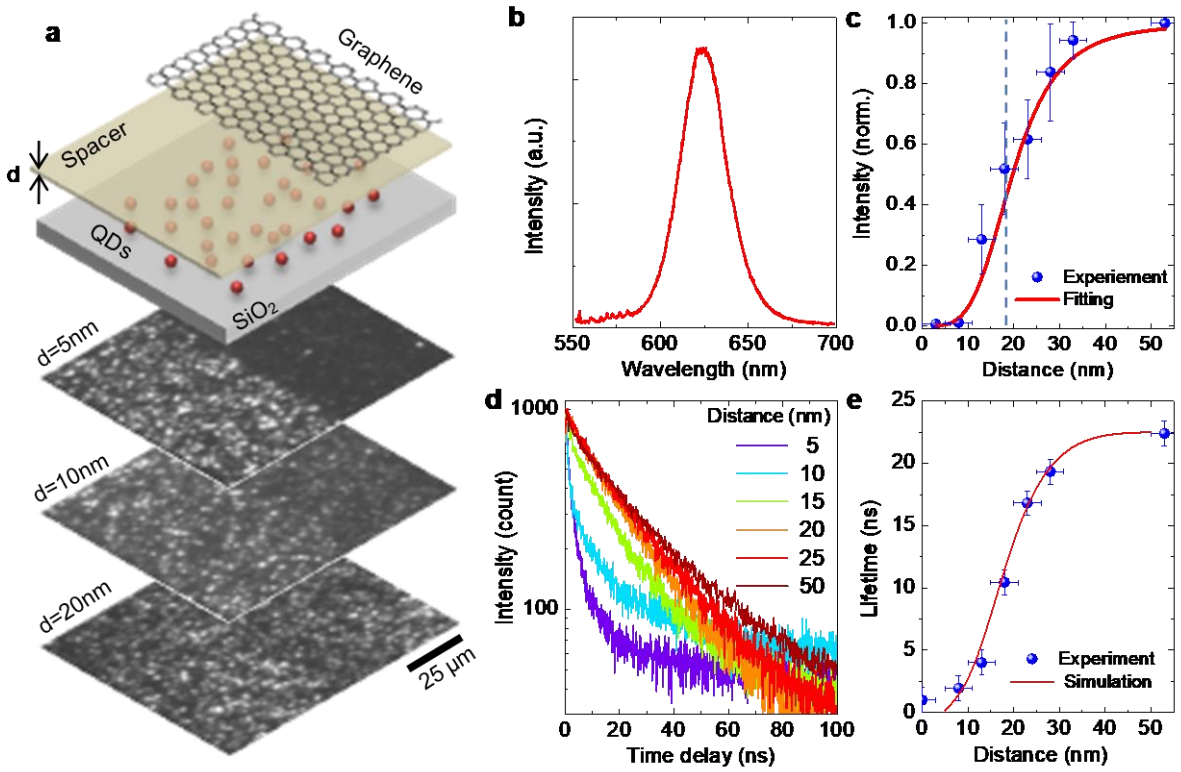
2.11 Grafen kuantum-nokta optoelektronik aygıtlar

Bu bölümde grafen ve kuantum noktaların birlikte kullanıldığı optoelektronik aygıtlar konusunda yaptığımız çalışmayı anlatacağız. Grafenin çok yakınına yerleştirilmiş kuantum noktaların (Quantum Dots-QD) tersinir ve spektral olarak seçici, fluoresan söndürmesini bildiriyoruz. Elektrostatik kapılama yoluyla grafene ait bantlar arası elektronik geçişlerin kontrolü, QD'ler ve grafen arasındaki ışımasız enerji transferini engelleyerek grafen yakınındaki QD'lerin floresans ömrünü ve yoğunluğunu büyük ölçüde değiştirir. İyonik sıvı (IL) bazlı elektrolit kapılama yöntemini kullanarak, grafenin Fermi enerjisini 1 eV civarında değiştirebiliyoruz. Bu da görünür spektrumda QD'lerin elektriksel olarak kontrol edilebilir floresan söndürmesini sağlıyor. Gerçekten de, tekniğimiz, farklı ışıma dalga boylarındaki kuantum noktalar arasında voltaj kontrollü spektral seçicilik gerçekleştirmemizi sağlıyor. Tekniğimizin yeni işlevsellikleri olan melez QD-grafene dayalı optoelektronik cihazlar üretebilecek ayarlanabilir ışık-madde etkileşimi ve enerji transferi sağlayacağını ve ek olarak, biyolojik görüntüleme ve biyomoleküler algılama uygulamlarında spektroskopik bir cetvel olarak yararlı olabileceğini düşünüyoruz. Grafenin, elektriksel olarak ayarlanabilen ve dalga boyunda seçici bir floresan söndürücü olarak kullanılabileceğini öneriyoruz.

Ortam koşullarında yüksek kuantum verimleri, dar spektral ışımaları sebebiyle (Kim, Cho vd. 2011) araştırmacıların muazzam ilgi gösterdikleri kolloidal kuantum noktalar (QD) biyolojik görüntülemeden görüntüleme teknolojilerine kadar geniş uygulamalara sahiptir. Bu uygulamaların yanı sıra, nanometre uzunluk mertebesinde ışık-madde etkileşimlerini kontrol etmek için çekici optik özellikler sağlarlar (Konstantatos and Sargent 2010). Optoelektronik aygıtlar ile QD'lerin bütünleştirilmesi QD'lerin optik özelliklerinin, örneğin, ışıma ve emilme özelliklerinin kontrol edilmesi için bir elektronik yöntemleri gerektirir. Optik uyarımlar, yük depolaması (Wang, Shim vd. 2001) ve enerji transferi (Achermann, Petruska vd. 2004) gibi, QD'leri ışık yayan uygulamalar için uyaracak çeşitli uyarım mekanizmaları geliştirilmiştir. (Shirasaki, Supran vd. 2013)

Son zamanlarda, QD'lerin elektriksel araçlarla kontrol edilmesi, mükemmel elektrik, optik ve mekanik özelliklere sahip tek atomik katmanlı malzeme olan grafen kullanılarak birkaç araştırma gurubu tarafından gösterilmiştir (Chen, Berciaud vd. 2010). Grafen elektriksel olarak ayarlanabilir optik özellikleri sayesinde optoelektronik (Bonaccorso, Sun vd. 2010) ve aktif plazmonik (Fei, Andreev vd. 2011; Koppens, Chang vd. 2011; Kim, Son vd.

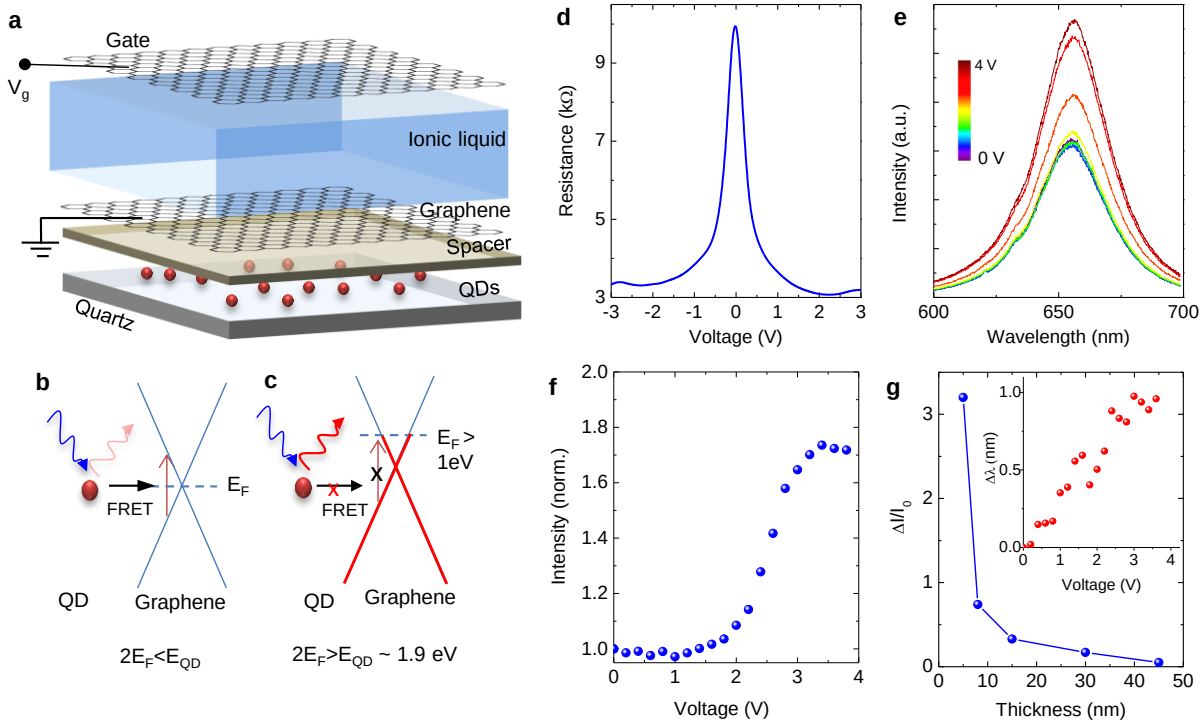
2012; Balci, Balci vd. 2016) için uygun bir malzemedir (Wang, Zhang vd. 2008). Atomik kalınlığı ve düşük seviye yoğunluğu (Density of states) nedeniyle, grafenin elektrostatik kapılama ile Fermi enerjisi (E_F) büyük kaymalara yol açılabilir. Katkısız saf grafen (Nair, Blake vd. 2008), katkılı grafenin aksine geniş bir spektrumda içinde yaklaşık %2.3 emilmeye sahiptir. Katkılı grafende Pauli blokajı (Polat and Kocabas 2013) nedeniyle dikey geçişlerde $2E_F$'lik ayarlanabilir bir optik aralık vardır. Grafenin optik dalga kılavuzlar (Zhang, Liu vd. 2011), fotonik kristaller (Gan, Shiue vd. 2013) ya da metamalzemeler (Ju, Geng vd. 2011; Yao, Kats vd. 2013) ile bütünleşmesi elektriksel olarak ayarlanabilir optoelektronik aygıtlar (Polat, Balci vd. 2014) oluşturur. QD-grafen melez cihazlara yeni bir yaklaşım grafen optoelektroniği için umut vaat etmektedir (Chen, Berciaud vd. 2010; Gaudreau, Tielrooij vd. 2013). Grafen QD'lere yakın yerleştirildiğinde QD'ler ve grafen arasında ışımasız enerji transferi sebebiyle QD'lerin optik özelliklerinde çok kuvvetli değişimlere neden olur (Chen, Berciaud vd. 2010; Gaudreau, Tielrooij vd. 2013; Prasai, Klots vd. 2015). Grafenin elektronik geçişleri ışımasız enerji transferine aracılık ederek QD-grafen mesafesine ve grafenin katkılama seviyesine bağlı olarak QD'lerin ışıması söndürülür. Grafenin elektrostatik katkılaması, eşlenmiş sistemin optik özelliklerini kontrol etmek için yeni yollar açar. Örneğin, Lee ve arkadaşları katı elektrolit kullanarak grafen üzerindeki yük yoğunluğunu kontrol etmenin kızılötesi frekanslarda QD ışıma modülasyonuna neden olduğunu gösterdi (Lee, Bao vd. 2014). Ayrıca, Tielroij ve arkadaşları bir arka kapılı transistör kullanarak grafene elektrostatik katkıyı değiştirmenin grafen yüzeyinden birkaç nanometre uzaklıktaki uyarılmış erbiyum iyonlarına gevşeme (relaxation) yollarını verdiğini gösterdi (K.J. Tielrooij 2014). Diğer taraftan, bir başka çalışmada, görünür spektrumda QD'lerin statik (geri dönüşümsüz) floresans söndürülmesi QD'lerin çok yakınına yerleştirilen altın (QD'ler çok benzer) nano-tanecikler kullanılarak DNA origami teknolojisi kullanılarak ortaya konmuştur (Samanta, Zhou vd. 2014). Ancak, önceki QD-grafen çalışmalarında, i) yöntemleri sadece kızılötesi dalga boyları için geçerlidir, ii) cihaz ayak izi çok küçüktür, iii) QD'ler spektral seçici floresan söndürmesi gösterilememiştir, iv) görünür spektrumda QD ışımasının kontrol edilmesi, 1 eV civarında Fermi enerjisi gerektiren büyük yük yoğunlukları nedeniyle başarılamamıştır. Bu çalışmada, iyonik sıvı (IL) bazlı elektrolit kapılama yaparak ve zekice tasarlanmış geniş alanlı cihaz düzenekleri kullanarak görünür spektrumda QD'lerin ayarlanabilir kapılama ile floresan söndürmesini gösterdik. Nitekim farklı ışıma dalga boylarına sahip QD'ler arasında elektriksel olarak kontrol edilebilir spektral seçicilik gösterdik.



Şekil 2-42. QD'lerin geri dönüşümsüz floresans söndürme. (a) Grafenin yüzeyine yakın QD floresan sönmesini ölçmek için kullanılan numune görünüş şeması. Yığılmış görüntüler, çeşitli ara kat kalınlıkları ile QD'lerin floresan ışımasını göstermektedir. Numunelerin yarısı grafen ile kaplanmıştır. (b) QD'lerin ışıma spektrumu. (c) QD-grafen mesafesine göre QD'lerin nispi floresan yoğunluğu. Kesintisiz çizgi, Förster tipi enerji transfer modelini kullanarak montaj sonuçlarını göstermektedir. Noktalı çizgi bağlantısı elde edilen Förster kıritik mesafesine (d_0 = 18 nm) işaret eder. (d) Çeşitli ara kalınlık için QD yarı ömür izleri. (e) Ölçülen yarı ömür süresinin Grafen-QD mesafesine bağımlılığı. Kırmızı hesaplama sonuçlarını göstermektedir.

Katkılanmamış grafen yüzeyinde QD'ların statik floresan söndürmesini araştırmak için kullanılan örnek yapının şematik bir görünüşü Şekil 2.42 a'da gösterilmektedir. QD'ler alt-tek katmanlı (CdSe/ZnS ~625 nm ışıma maksimumu) damla dökümüyle SiO_2 tabakası üzerine biriktirilmiştir. Polimer kaplama katmanınndaki QD'lerin ortalama çapı yaklaşık 6 nm'dir. Grafen, QD-grafen mesafesini kontrol etmek için bir ara katman olarak kullanılan dielektrik tabakaya (Si_3N_4 kimyasal buhar birikimi) transfer edildi. Ek olarak, bir oksijen plazması kullanarak grafen katmanında 50 μm genişliğinde grafen şeritleri desenledik. Işıma görüntüleri (Şekil 2.42 a) ve ışıma spektrumu (Şekil 2.42 b), incelenen her bir ara kat kalınlığı için kaydedildi. Şekil 2.42 a'daki yığılmış görüntüler çeşitli dielektrik ara katman kalınlıkları için QD'lerin floresan görüntülerini göstermektedir. Grafen kaplı bölgeler ile çıplak dielektrik bölgeler arasındaki sınır çizgisi, floresans zıtlık görüntülerinden kolaylıkla ayırt

edilebilir. Ortalama floresan yoğunlukları, 50x50 mm^2 alandan floresans görüntüleri alınması. Grafende, I_G, ve çıplak dielektrik, I_0, olarak ölçülmüştür. Şekil 2.42 c'deki noktalar (I_G/I_0) nispi ışıma yoğunluğunu 3 nm ile 50 nm arasında değişen QD-grafen mesafesine bağlı olarak göstermektedir. Göreli yoğunlun grafen ve QD'ler arasındaki uzaklığa bağımlılığı, Förster tipi enerji transferi $k_{ET} = \frac{1}{\tau_0}\left(\frac{d_0}{d}\right)^n$ ile modellenebilir. Burada, τ_0 vakumda QD'lerin yarı ömrü, d_0 Förster kritik mesafe ve d, QD-grafen arasındaki mesafedir (Winkler 2013). Üs n, alıcının boyutluluğuna bağlıdır. Grafen için (Jander, Kornowski vd. 2011) üs 4'tür. Şekil 2.42 c'deki kırmızı eğri denklemin $I = \frac{I_G}{I_0} = \frac{1}{1+\frac{k_{ET}}{k_r}} = \frac{1}{1+\left(\frac{d_0}{d}\right)^4}$ şeklinde olduğunu gösterir; burada, k_r radyasyon yoluyla transfer edilen enerjinin oranıdır. Analiz sonucu Förster kritik mesafesi d_0 = 18 ± 1 nm, elde edilir. Bu sonuç iki dipol yayıcı arasındaki kritik mesafeye (d_0 = 6 nm) göre nispeten uzun fakat bir dipol ve 2-D yüzey arasındaki kritik mesafeye (d_0 = 25.5 nm) karşılaştırılabilir. Benzer bir ölçekleme QD ışıma ömrü için de gözlemlenebilir. Zamanla korelâsyonlu tek foton sayma deneyleri katkısız grafen yüzeyindeki QD'lerin uyarılmış durum ömrünü ölçmek için gerçekleştirildi.



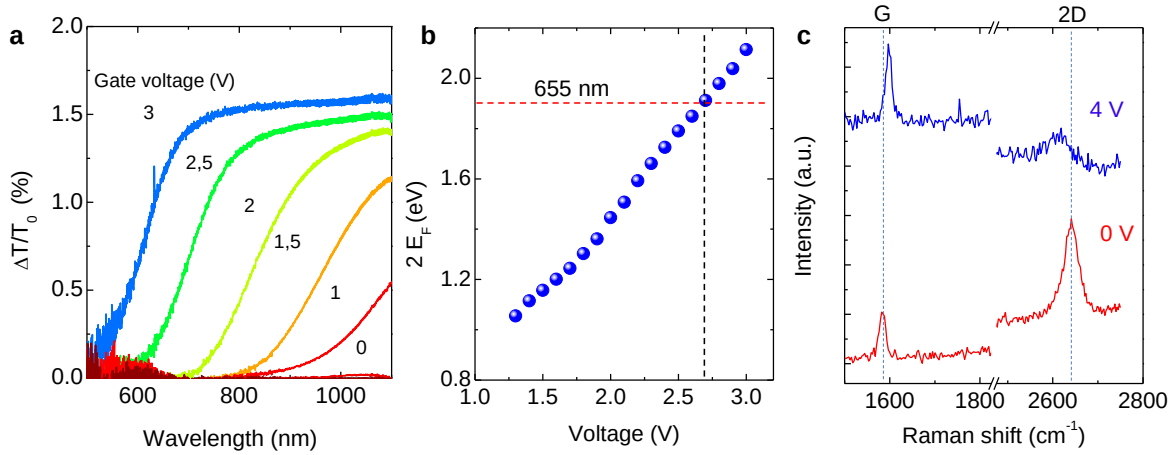
Şekil 2-43. QD'lerin tersinebilir ışıma söndürmesi. (A) Görünür spektrumdaki bantlar arası elektronik geçişlerin bloke edilmesi yoluyla QD'lerin ışıma söndürmesini kontrol etmek için kullanılan elektrolit kapılı grafen yongaların yakından şematik görünümü (B - C) sırasıyla,

düşük ($2E_F < E_{QD}$) ve yüksek katkılama ($2E_F > E_{QD}$) seviyelerinde QD'lerin ve grafen arasındaki kapı kontrollü tınlaşım enerji transferinin şematik temsili. (D) Grafen elektrot direncinin geçit voltajı ile değişimi. Ölçülen direnç ayrıca yaklaşık 1 kΩ'luk temas direncini de içerir. (E) Çeşitli kapı voltajları için 655 nm'de QD ışımasının kaydedilmiş spektrumları. (F) Kapı voltajı ile QD'lerin ışıma yoğunluğunun değişim. (G) Dielektrik kalınlığının bir fonksiyonu olarak ışıma yoğunluğundaki değişim. Ek, QD fotoışımasının merkez dalga boyunun değişimini göstermektedir.

Çeşitli QD-grafen mesafeleri için ömür boyu izleri Şekil 2.43'de gösterilmiştir. Şekilde gösterildiği gibi, QD'lerin ışıma yanıp sönmeleri ışıma bozunmasında çoklu üstel davranışa neden olur. Uzatılmış üstel bozunma modeli $I(t) = c + a \exp\left(-\left(t/\tau\right)^{\beta}\right)$ kullanılarak QD'lerin yarı ömrü hesaplandı (Polat and Kocabas 2013); burada *a* ve *c* donatım katsayılarıdır, *τ* yarı ömür ve *β* üstel bir parametredir. QD-grafen mesafesi 3 nm'den 50 nm'ye değişirken hesaplanan yarı ömürler 1ns'den (cihazın çözünürlüğü ile sınırlı) 22.5 ns'ye kadar değişir (Şekil 2.42 e). Donatım, ışıma yoğunluğuna bağlı olarak üstel parametre 0.6 ile 0.8 aralığında değişir.

Şimdi, grafenin elektrostatik katkılaması ile QD'lerin kapı kontrollü floresan söndürmesini incelemek istiyoruz. Bu işlemi açıklığa kavuşturmak için, 1.2 eV kadar büyük Fermi enerjileri veren bir elektrolit geçiş düzeni (grafen kondansatör yapısı) geliştirdik. Geliştirilen cihaz geometrisinin en önemli avantajı, optik olarak erişilebilir geometri ile çok büyük katkılama seviyeleri sağlamasıdır. Elektrolit kapılı cihaz QD'ler, dielektrik boşluk tabakası (~5 nm), iki grafen elektrot ve iyonik sıvı elektrolitten oluşur (Şek. 2.43 a). Şekiller 2.43 b ve c, QD'lerin kapı kontrollü ışıma söndürme işlemini göstermektedir. Düşük Fermi enerjilerinde ($2E_F < E_Q$) QD'lerin ışıması grafenin bantlararası elektronik geçişlerinin aracılık ettiği grafen ve QD'ler arasındaki ışımasız enerji transferi büyük ölçüde söndürülür. Grafen çok katkılı olduğunda ($2E_F > E_Q$) bantlar arası geçişlerin bastırılması nedeniyle QD'lerin ışımasının yoğunluğunda önemli bir artış gözlenir. Grafenin katkılama işlemi sırasında, kapı voltajı 0 ila +3 V arasında taranırken grafenin direnci 10-3 kΩ arasında değişir (Şek. 2.43 d). Aynı anda, kapı voltajını bir fonksiyonu olarak, grafen tabakasının altındaki QD'lerin ışıma spektrumlarını ölçtük. Nitekim kapı voltajını arttırırken, ışıma yoğunluğu yaklaşık 2 V'luk bir eşik voltajına kadar sabit kaldı ve daha sonra kapı voltajı daha da arttıkça basamağa benzer şekilde yoğunlukta artar. Işıma yoğunluğunun kapı voltajına bağımlılığı Şekil 2.43 e'de gösterilmektedir. Sonuç olarak, QD ışıma yoğunluğunda yaklaşık %70 artış gözlemledik. Cihaz negatif voltajlar için simetrik direnç değişimi göstermesine rağmen, floresan değişiminde asimetrik davranış gözlemledik. Floresan yoğunluğu, 4 V'luk büyük bir eşik geriliminden sonra 2 misli daha artar. Bu asimetrik davranış muhtemelen elektrolitin

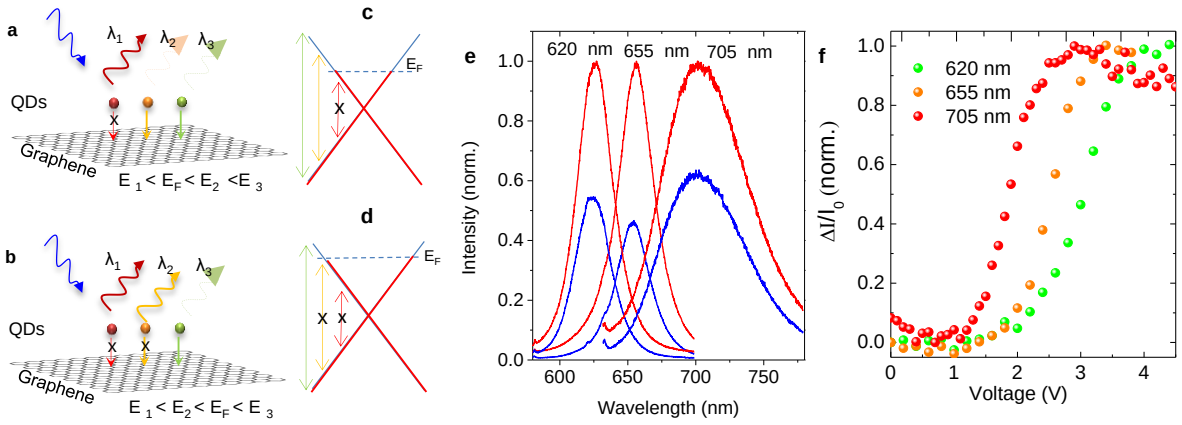
asimetrik katkılamasına bağlıdır. Pozitif voltajlarda daha tutarlı sonuçlar elde ettik. Bu deneyleri daha kalın dielektrik ara katman ile tekrarladık ve floresan yoğunluğunun değişimini, Şekil 2.43 g'de gösterildiği gibi ara kat kalınlığının bir fonksiyonu olarak çizdik. 5 nm kalınlıktaki ara kat için ışıma yoğunluğunda 3 kat artış gözlemledik. Bununla birlikte, 45 nm kalınlıktaki ara kat için, ışıma yoğunluğunda önemli bir değişiklik gözlemlemedik. Burada, QD'lerin ışıma dalga boyunun, 655 ila 656 nm arasında hafif bir şekilde değiştiğini bildirmek gerekir (Şekil 22.43 'deki eke bakınız), bu muhtemelen kompozit maddenin etkin dielektrik sabitinde çok küçük bir değişime bağlıdır.



Şekil 2-44. Yüksek katkılı grafenin optik karakterizasyonu (A) 0 ila 3 V'luk çeşitli kapı voltajlarda bantlararası geçişlerinin Pauli engellemesi nedeniyle grafen geçirgenliği spektrumlarının değişimi. (B) $2E_F$ kesme dalga boyu ile basamak benzeri geçirgenlik spektrumları. Kırmızı çizgi, QD ışıma enerjisini (~ 2 eV) ve siyah çizgi, QD'ler ile grafen arasındaki enerji transferini engellemek için gerekli kapı voltajını (~2.8 V) göstermektedir. (C) 0 V ve 4 V kapı voltajlarında Raman spektrumları. Raman spektrumları 632 nm lazer kullanılarak kaydedildi. Dikey çizgiler 0 V'de G ad 2D bandlarının Raman frekansını belirtir.

Grafen'in Fermi enerjisi, kapı kontrollü ışıma söndürme mekanizması hakkında yararlı bir bilgi sağlar. Katkılanmış grafenin Fermi enerjisini optik geçirgenlik spektrumundan çıkardık. Bir dielektrik alttaşın üzerindeki tek tabaka katkılı olmayan grafenin emiliminin teorik değer ($A = \pi\alpha(\frac{2}{1+n})^2$) olan %2.3'den daha küçüktür. Burada hassas yapı sabiti, *n,* alttaşın kırılma indisidir (Fang, Bechtel vd. 2013). Bir cam alttaşta (*n* = 1.5) üzerinde, grafen emilimi görülebilir spektrumda yaklaşık % 1.5'tir. Bununla birlikte, Fermi enerjisi arttıkça bantlararası geçişlerinin engellenmesi nedeniyle kesme enerjisinin $2E_F$ olduğu bir basamak şeklinde grafenin geçirgenliği artar (Şekil 2.44). Değişimin %1.6 oranında olduğu ve teorik hesaplamalarla çok iyi uyum sağladığı çok net bir basamaklı bir yapı gözlemledik. Kesme

dalgaboyu doğrudan Fermi enerjisini sağlar. Bundan başka, Şekil 2.44 b'de Fermi enerjilerinin değişimini kapının voltajına karşı çizdik. $2E_F$ aslında QD'lerin enerjisine (2 eV) 2.8 V'luk bir kapı voltajında ulaşır. Kapı voltajı ışıma ölçümlerinde gözlemlenen eşik gerilimi ile uyum içindedir. Ayrıca, bantlar arası geçişlerin engellenmesine bağlı olan optik geçirgenlikteki değişimler, grafenin Raman spektrumunu değiştirmektedir. Sırasıyla 0 ve 4 V giriş voltajlarındaki katkısız ve katkılı grafenin Raman spektrumu Şekil 2.44 c'te gösterilmektedir. Raman spektroskopisinde, QD'ler ile benzer enerjiye sahip 632 nm lazer kullanıldığına dikkat edilmelidir. Benzer şekilde, 3 V'den büyük geçit voltajları uyguladığımızda, 2D pik yoğunluğunda hızlı bir düşüş ve G pik yoğunluğunda bir artış gözlemledik. Kapı voltajını arttırdığımızda, 2D ve G bant frekansı sırasıyla daha düşük ve yüksek enerjilere doğru hareket gözlemledik. Bu frekans değişiklikleri, grafene olan elastik olmayan ışık saçılımının olası kuantum yollarının girişimi ile ilişkilidir (Wang, Chen vd. 2011). Sonuçlarımız elektrolitle kapılanmış grafenin, hem grafenin hem de grafenle eşlenmiş QD'lerin görünür spektrumdaki optik özellikleri kontrol etmek için bir yol gösteriyor. Kapı ayarlanabilir söndürme işleminin dalga boyu, elektrolitin elektrokimyasal penceresi ile sınırlanır. İyonik sıvının elektrokimyasını optimize ederek, operasyon dalga boyu UV aralığına kadar daha da azaltılabilir.



Şekil 2-45. QDS tersinir ve spektral anlamda seçici ışıma söndürme. (A - B) Farklı Fermi enerjilerde grafen yüzeyi üzerindeki birden fazla QD'nin ışıma söndürmelerinin şematik gösterimi. (C-D) Farklı Fermi enerjilerle grafen bant yapısı. Oklar farklı QD'lerin bantlar arası geçişlerini temsil eder. Okların uzunluğu ve rengi enerjilerini temsil eder. (E) 0 V (mavi çizgiler) ve 4 V (kırmızı çizgiler) kapı voltajlarında 625 nm'de (2 eV), 655 nm (1.89 eV) ve 705 nm (1.75 eV) ışıma dalga boylarında değişik QD'lerden kaydedilen ışıma spektrumları. Spektrumlar, her QD için 4V'taki yoğunluk ile normalize edilmiştir. (F) Uygulanan kapı voltajlarının fonksiyonu olarak QD fotoışıma yoğunluğunun değişimi.

Tekniğimizin vaatlerini göstermek için, farklı ışıma enerjileri ile kuantum noktalar arasında elektriksel olarak kontrol edilebilir spektral seçicilik üretmek istiyoruz. Melez grafen-QD'lerde kapılarla kontrol edilen ışıma söndürmenin basamak-benzeri davranışını kullanarak, QD'leri ardışık olarak farklı kapı voltajlarında değiştirebiliriz. Bu işlemi 705 nm (1.75 eV), 655 nm (1.9 eV) ve 625 nm (2 eV) ışıma enerjileri ile birkaç QD kullanarak inceledik. Şekil 2.45 a-d, farklı QD'ler ve grafen arasındaki enerji aktarım mekanizmasını göstermektedir. E_1, E_2, ve E_3 QD'lerin enerjilerini temsil eder ve E_F kapı voltajı ile grafenin tersinebilir ve ayarlanabilir Fermi enerjisidir. Şekil 2.45 e'de QD ışıma spektrumu 0 V (mavi çizgiler) ve 4 V (kırmızı çizgiler) arasındaki kapı voltajlarında çizdik. Bu QD'lerin ışıma yoğunluğunun, kapı voltajının bir fonksiyonu olarak modülasyonu Şekil 2.45 f'de gösterilmektedir. Emisyon dalga boyu 705 nm QD'ler $2E_F$ QD'lerin ışıma enerji eşleşen 2.5 V gibi düşük bir giriş voltajda açılır. 655 nm ve 625 nm ışıma dalga boylarına sahip QD'ler sırasıyla 3 V ve 3.7 V'luk kapı voltajlarında açılır.

Özetle, büyük alanlı grafen yüzeyine yakın yerleştirilen kolloidal kuantum noktalarının geri dönüşümlü ve spektral olarak seçici fotoışıma söndürmesini gösterdik. Bu nedenle, burada, ilk kez, grafenin elektrikle ayarlanabilir ve dalga boyunda seçici fotoışıma söndürücü olarak kullanılabileceğini gösterdik. Grafenin Fermi enerjisini verimli elektrolit kapılama ile ayarlayarak, görünür spektrumdaki QD'lerin ışıma yoğunluğunu değiştirdik. Grafen'in bantlar arası elektronik geçişlerinin elektriksel kontrolü, yakındaki QD'lerin ışıma ömrünü ve yoğunluğunu büyük ölçüde değiştirir. İyonik sıvı (IL) yardımlı elektrolit kapılama, grafenin Fermi enerjisini 1 eV civarında kontrol etmemizi mümkün kılar. Böylece QD'ler yardımı ile elektrikle kontrol edilebilir ışıma söndürülmesi sağlanır. Spektral seçiciliğiyle birlikte kapı voltajı ile ayarlanabilir ışıma söndürülmesini, görünür spektrumda çalışan melez QD'ler ve grafene dayalı optoelektronik cihazlar için yeni elektriksel araçlar sağlayabileceğini ve biyomühendislik ve biyomoleküler algılama gibi uygulamalarda spektroskopik bir cetvel olarak yararlı olabileceğini düşünüyoruz. Buna ek olarak, daha iyi bir yük depolama kapasitesi ve büyük elektrokimyasal penceresi olan yeni nesil elektrolitler (Tunkara, Albayrak vd. 2014) grafenin ve spektral seçici QD'lerin söndürülmesini doğrudan etkileyecektir.

Yöntemler

Kuantum-nokta. Life Technologies Corporation'dan satın alınan sırasıyla 625 nm, 655 nm ve 705 nm azami ışıması olan CdSe/ZnS çekirdek kabuğu kuantum noktalarını (Qdot® 625, 655 ve 705 Katalog Numarası A10197) kullandık. Nitrojen gazı akımı ile kurutulan alttaşlar, seyreltilmiş ~4 nM QD çözeltisi damla damla dökülerek QD'ler ile düzgünce kaplandı.

Grafen sentezi. Grafen, kimyasal buhar biriktirme ile ultra yumuşak bakır folyolar (Mitsui madencilik ve ergitme şirketi, B1-SBS) üzerinde sentezlendi. 1035 ^{0}C'de kısmi basıncı (P_{CH4} = 1.5 Torr ve P_{H2} = 3.5 Torr) ve gazların akış hızı (J_{CH4} = 10 sccm ve J_{H2} = 85 sccm) alttaşlar üzerinde tek katmanlı grafen büyütüldü. 10 dakikalık büyümeden sonra, numuneler oda sıcaklığına hızlı soğutma için bırakılmıştır.

Grafen desenlendirilmesi. Grafen katmanlarını şekillendirmek için taktarma baskı sürecinden sonra) AZ5214 fotodirenç ve oksijen plazma aşındırma (30 W RF gücü ve 20 sccm O_2 akış) ile reaktif iyon dağlama sistemi için standart bir UV fotolitografi işlemi kullanılır.

Dielektrik Biriktirme. Plazma arttırılmış kimyasal buhar birikimi (PECVD), bir kapı dielektriği olarak tekli kristal silikon (100) alttaşlarda sitres içermeyen silikon nitrat filmi büyütmek için kullanıldı. Silikon nitrat filmin büyütülmesi 200 ^{0}C'de PlasmaLab 8510C reaktörde 9 W ve 1 Torr RF güç basınç altında gerçekleştirilmiştir ve işlem gazları N_2, He, SiH_4 (%2 in He) ve NH_3 akış hızları sırasıyla 25 sccm, 30 sccm, 200 sccm ve 4 sccm. Nihai film kalınlığı bir atomik kuvvet mikroskopu ve yüzey reflektometresi ile 65 nm olarak ölçüldü. Aynı işlem parametreleri, kuantum noktaları yüksek sıcaklık işleminden zarar görmesini önlemek amacıyla, 25 ^{0}C büyüme sıcaklığı ile ara dielektrik tabaka biriktirilmesi için kullanıldı.

Işıma Ömür Ölçümleri. Zamana bağlı tek foton sayma deneyleri, Fluoro3PS-Fotomultiplier Güç Kaynağı ile donatılmış Spektroflorometrelerin Horiba, NanoLog serileri kullanılarak gerçekleştirildi. QD'leri uyarmak için 1 MHz'lik tekrarlama hızlarında 390 nm'lik uyarılma dalga boylu NanoLED lazer diyotu kullanılmıştır. QD'lerin yarı ömür izleri, 400 ns boyunca kaydedildi.

Elektrik Karakterizasyonu. Elektriksel ölçümler Keithley Model 2400 ve 2401 Kaynak Ölçüm Cihazı kullanılarak yapıldı. Ölçümler, özel veri toplama yazılımı ile gerçekleştirildi.

Işıma ölçümleri. Işıma ölçümleri, Hamamatsu EMCCD kamera ile donatılmış bir Nikon tersine mikroskop altında gerçekleştirildi. Eş zamanlı elektriksel ve optik ölçümleri elde etmek için, numuneler seramik bir DIP paket üzerinde telle bağlandı.

Boşluklu Dielektrik Tabakanın Oluşması. Oda sıcaklığında PECVD birikimi, QD'lerin yüksek sıcaklıktan zarar görmesini önlemek için gerçekleştirildi. Ara katman (oda sıcaklığında) 27 ^{0}C'de PLasmalab 8510C reaktör içinde tekrar gerçekleştirilmiştir. İşlem 9 W ve 1 Torr ve RF güç basınç altında yapıldı. Gazın akış hızları H_2 içinde SiH_4 200 sccm ve NH_3 20 sccm. Dielektriğin büyüme oranı 16 nm/dakika idi.

2.12 Grafenin kızılötesi bölgede optik özelliklerinin ayarlanması

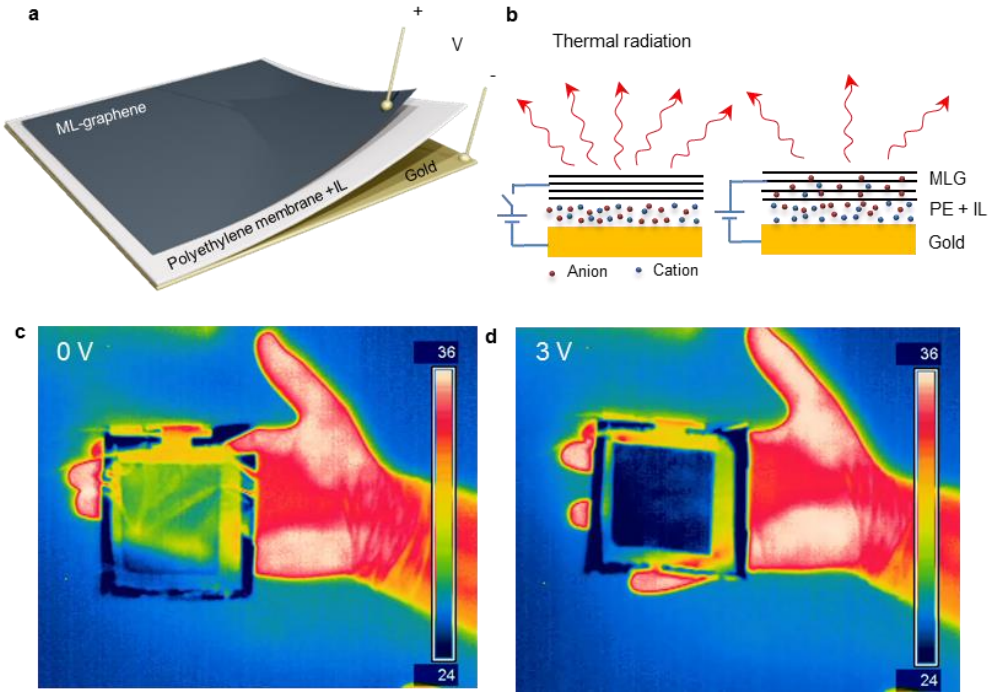
Bu bölümde süper kapasitör olarak kullanılan grafenin kızılötesi bölgede optik özelliklerinin voltaj ile kontrol edilmesi üzerinde yaptığımız çalışmayı anlatacağız. Doğada uyarlanabilir renklenme etkili saklanma ve iletişim için kullanılmıştır (Ramachandran, Tyler vd. 1996). Bazı canlılarda görünür ve ultraviyole ışık için yansıma oranını ayarlayabilen çeşitli biyolojik mekanizmalar gelişmiştir. Bu örneklerin çevrelerinin görünümlerini taklit etme yetenekleri birçok yapay gizleme sistemine ilham vermiştir (Morin, Shepherd vd. 2012; Yu, Li vd. 2014). Termal gizleme, bununla birlikte, yüzeyden yayılan termal radyasyonun kontrol edilebilmesini gerektiren önemli bir zorunluluktur. Burada, yüzey sıcaklığını değiştirmeden, tüm kızılötesi (IR) spektrumda termal ışımanın gerçek zamanlı elektriksel olarak kontrol edilebildiği yeni bir aktif termal yüzey sınıfı bildiriyoruz. Yaklaşımımız, uçucu olmayan iyonik sıvıların geri dönüşümlü olarak çok tabakalı grafene interkalasyonu yoluyla grafenin IR emilmesinin elektro modülasyonuna ve dolayısı ile çok tabakalı grafenin emissivitesinin kontrolüne dayanmaktadır. Gösterilen cihazlar hafif (30 g/m^2), ince (<50 um) ve ekstra esnektirler ve bu nedenle kaplandıkları yüzeylerin şeklini alabilmektedirler. Buna ek olarak, aktif termal yüzeyleri bir geribildirim mekanizması ile birleştirerek, termal görünüşünü yeniden yapılandırıp birkaç saniye içinde kendisini termal arka plana saklayabilen bir uyarlanabilir termal gizleme sistemini gösteriyoruz. Dahası, bu cihazların sıcak nesneleri termal görüntüleme sisteminde soğuk ve soğuk olanları da sıcak göstererek gizleyebileceğini gösteriyoruz. Termal radyasyonun elektriksel kontrolünün, uyarlanabilir IR optikten dış alan uygulamaları için ısı yönetimine kadar değişen çeşitli yeni teknolojileri etkileyeceğini tahmin ediyoruz.

Sıcak bir nesnenin termal radyasyonu aktif olarak kontrol etme, hem bilimsel hem de teknolojik (Morin, Shepherd vd. 2012; Schittny, Kadic vd. 2013; Han, Bai vd. 2014; Han, Bai vd. 2014) olarak önemli bir zorluktur (Lampert 1984; Raman, Anoma vd. 2014). Sıcak bir yüzeyden birim alan başına yayılan ısı enerjisi Stefan-Boltzmann yasası ile $P = \varepsilon\sigma T^4$ eşitliği kullanılarak hesaplanabilir. Burada ε yüzeyin yayınırlığı, σ Stefan-Boltzmann sabiti ve T yüzey sıcaklığıdır. Burada yayınırlık sabiti dalga boyu ve sıcaklık ile değişen tek malzemeye bağlı parametredir. Termodinamik dengede, Kirchhoff'un radyasyon kanunu dalga boyuna özgü termal yayınırlığı ile yüzeyin optik emiciliği $\varepsilon(T,\lambda) = \alpha(T,\lambda)$ şeklinde ilişkilendirmiştir. Bir yüzeyin termal yayınırlığı yüzeyi fotonik kristaller (Luo, Narayanaswamy vd. 2004; Laroche, Carminati vd. 2006; Han and Norris 2010; Han, Bai vd. 2014) veya plazmonik yapılar (Tsai, Chuang vd. 2006) ile kaplamak suretiyle değiştirilebilmektedir. Fakat termal radyasyonun dinamik kontrolü elektriksel yollarla optik emiciliği değiştirme kabiliyetini

gerektirir. Faz değişimi malzemeleri (Bessiere, Marcel vd. 2002; Sauvet, Sauques vd. 2009; Kats, Blanchard vd. 2013; Xiao, Ma vd. 2015), kuantum kuyusu (Inoue, De Zoysa vd. 2014), elektrokromik boyalar (Hutchins, Butt vd. 2001), ferroelektrik malzemeler (Huang, Boriskina vd. 2014) ya da plazmonik rezonatörler (Tsai, Chuang vd. 2006; Schuller, Taubner vd. 2009; Vassant, Doyen vd. 2013) ayarlanabilir kızıl ötesi ışıma için araştırılmışlardır. Termal radyasyonun dinamik kontrolü için yapılan çalışmalarda zayıf ayarlanabilirlik (Vassant, Doyen vd. 2013; Huang, Boriskina vd. 2014; Jun, Luk vd. 2014), dar bir spektrum penceresinde çalışması (Inoue, De Zoysa vd. 2014), yavaş tepki hızı ve kullanılan malzemelerin esnek olmaması gibi birçok problemle karşılaşılmıştır. Elektrokromik malzemeler en umut verici performansı göstermesine rağmen (Demiryont and Moorehead 2009; Li, Xie vd. 2009; Mortimer 2011), üst metalik kontak tabakasının gereksinimi ve uçucu elektrolitler (Ek Tablo 1'de kıyaslama bakınız) aygıtların performansını sınırlamaktadır. Bu zorluklar uyarlanabilir termal gizleme sistemlerinin gerçekleştirilmesini engellemektedir.

Grafen görünür bölgeden mikrodalga frekanslarına kadar çok geniş bir tayf aralığında elektromanyetik dalgaları kontrol etmek için yeni bakış açıları sağlamaktadır (Demiryont and Moorehead 2009; Li, Xie vd. 2009; Mortimer 2011). Grafenin optik emiciliği Pauli bloğu sayesinde elektrostatik olarak ayarlanabilmektedir (Polat and Kocabas 2013; Bao, Wan vd. 2014). Çok katmanlı grafen kullanılarak görünür bölgedeki elektromanyetik dalgaların kontrol edilebildiği yapılan çalışmalarda gösterilmiş olmasına rağmen, termal radyasyonun dinamik kontrolü için grafen kullanımı henüz keşfedilmemiştir (Brar, Sherrott vd. 2015). Bu çalışmada, IR bölgesinde ayarlanabilir optik emicilik sağlayan çok katmanlı grafen kullanarak yeni bir aktif termal yüzey sınıfı geliştirdik. Termal radyasyon çok üst yüzeyden kaynaklandığından, üst geçit tipi veya elektrolit tabanlı aygıtlar radyasyonun kontrolü için uygun değildir. Bu geçitleme yöntemleri ya grafen yüzeyini kapatmakta ya da düşük elektrostatik katkılama oluşturmaktadır (Polat and Kocabas 2013; Polat, Balci vd. 2014) ve bu nedenle de bu aygıtlar çok düşük ve yetersiz IR modülasyonu sağlamaktadır. Literatürde ve gurubumuzda daha önce yayınlanan aygıtlardan hiç birisi termal radyasyonun dinamik kontrolü için uygun değildir. Bu nedenle, uçucu olmayan bir iyonik sıvının gözenekli alttaştan grafen katmanlarına girmesini sağlayan ters bir cihaz yapısı kullanarak yeni bir geçiş düzeni oluşturduk. Bu ters ayna yapısı ayarlanabilir yük yoğunluğu ve Fermi enerjisi ile en üst katmanda duran bir grafen yüzeyi verir. Şekil 2.46 a, gözenekli bir polietilen (PE) membran ve bir altın elektrot üzerinde birçok katmanlı grafen elektrottan oluşan aktif termal yüzeyin şemasını göstermektedir. Kimyasal buhar çöktürme yöntemi kullanarak nikel alttaşlar üzerinde çok tabakalı grafeni sentezledik ve daha sonra IR şeffaf ve elektroliti tutabilen PE zarına aktardık (oda sıcaklığında iyonik sıvı, RTIL).

Alüminyum kaplamalı alt tabakanın ışıması oldukça yansıtıcı doğasından ötürü çok düşüktür (<0.01) ve PE zar IR şeffaf olduğundan, cihaz tarafından yayılan termal radyasyon esas olarak üstteki grafen elektrodundan kaynaklanmaktadır. Şekil 2.46 b aktif termal yüzeyin çalışma prensibini göstermektedir. Gerilim altında, iyonik sıvı grafen katmanlarına girer ve onları katkılar. Böylece kızılötesi emilim grafen tabakalarının yüksek Fermi enerjilerinin katkılama sonucu yüksek seviyelere çıkması ile grafen tarafından bastırılır. Şekil 2.46 c ve d, sırasıyla 0 ve 3 V'de imal edilen cihazın termal kamera görüntülerini göstermektedir. 0 V'da, cihazın arka plan sıcaklık şekli (yazarın eli) görülebilir. Bununla birlikte, 3 V'da, cihazın emissivitesi önemli derecede bastırılmış olup, arka plan sıcaklık şeklini gösterir. Cihazın emissivitesi, tepki süresi olan <1 s den daha kısa sürelerde yüksek ve düşük durumlar arasında birçok kez değiştirilebilir. Bu cihazlar, konulduğu yüzeyleri kolayca kaplayabilen ince, hafif ve esnek yüzeylerdir.



Şekil 2-46. Aktif ısı yüzeyler: Çok-tabakalı-grafen elektrotdan oluşan aktif termal yüzeyin şematik çizimi, bir gözenekli polietilen membran RTIL ve ısı dirençli naylon üzerine kaplanmış bir arka altın elektrodu ile ıslatılmış. **b** etkin ısı yüzeyin çalışma prensibi şematik temsili. Yüzeyin emissivitesi anyonların grafen katmanlarına eklenmesiyle bastırılır. **c** ve **d** sırasıyla 0 ve 3 V, gerilim önyargı altında yazar taraftan yerleştirilen cihazın ısı kamera görüntüleri.

Üretilen aktif termal yüzeylerin performansını ölçmek için önce 55 °C sıcak plakaya örnekleri yerleştirdik ve termal görüntüleri (Şekil 2.47 b) 0 ile 4 V arasındaki farklı ön gerilim voltajlarında kaydettik. Bu voltaj aralığı oda sıcaklığındaki iyonik sıvının elektrokimyasal penceresi ile sınırlıdır. En iyi performansı nispeten daha geniş bir elektrokimyasal pencereye

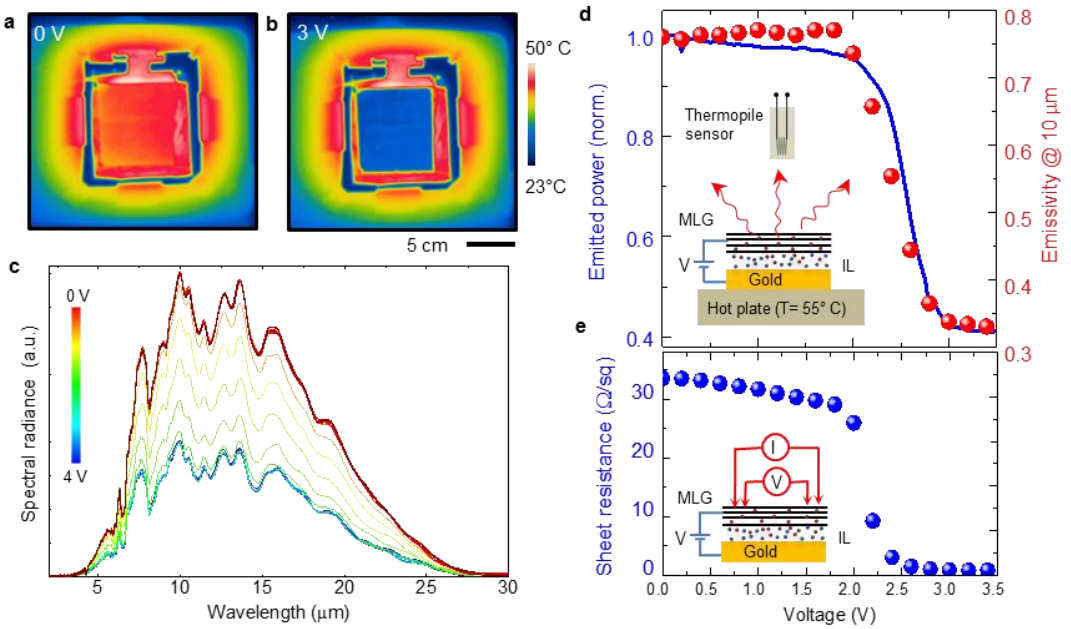
sahip olan IL [DEME][TFSI] iyonik sıvısı ile elde ettik. Ürettiğimiz geniş alanlı aygıt (10x9 cm^2) üzerinden aldığımız termogramlardan da göründüğü gibi aygıtlarımız geniş alanda homojen olarak çalışabilmektedir. Kızılötesi kamera, termogramları sabit emissiviteyi 1 olarak varsayar. Cihazın sıcaklığı aynı olmasına rağmen, düşük ışıma gücünden dolayı altın elektrot yüksek voltajlarda soğuk gibi görünür.

İlk önce, bir Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR) kullanarak farklı ön gerilim voltajlarında (Şekil 2.47 c) yayılan radyasyonun IR spektrumunu ölçtük. Cihazın spektral parlaklığının modülasyonu tüm orta kızılötesi menzilini kapsar. Geniş bir aralıkta spektrumun yoğunluğu 3.5 V'de 2.5 kat azalır. Cihazdan toplam yayılan termal gücün değişimini ölçmek için oda sıcaklığına göre değişen ölçüm yapan bir termopil sensörü kullandık (Şekil 2.47 d'de yer alan). 0 V ile 4 V arasındaki öngerilim voltajını 0.01 V/s'lik bir tarama oranı ile taradığımızda sensörün çıkış voltajını kaydettik. Arka plan ışınımını engellemek için, çok düşük emissiviteye (<0.1) sahip 100 nm kalınlığında altın filmi ile kaplanmış 3 inçlik bir silikon yüzey kullandık. Cihazdan yayılan gücün voltaj bağımlılığı Şekil 2d'de gösterilmektedir. Eşik voltajı 2 V olan basamak şeklinde bir davranış gözlemledik. Yayılan termal güç, 3.5 V'luk bir ön gerilim voltajında 2.5 kat azalmaktadır. Bu rakamlar, spektral ölçümlerle çok iyi bir şekilde uyumludur.

Cihazın ışımasını hesaplamak için ışıma değeri 1'e yakın olan karbon nanotüp orman yüzeyi kullanılmıştır. Voltajı 0 ila 3.5 V (Şekil 2d'de noktalar ile gösterilen veriler) taradığımız için, 10 μm'de çok tabakalı grafenin ışıması 0.76'dan 0.33'e düşürülmüştür. Toplam ışınım gücünün ve çıkarılan ışıma değerlerinin değişimi benzer voltaja bağımlılık göstermektedir ki, ışıma oranının ön gerilim voltajı ile orta kızılötesi aralığında neredeyse sabit olduğunu göstermektedir. Araya ekleme işlemi tersine çevrilebilir ve cihaz, 0.5 s zaman sabitiyle yüksek ve düşük ışıma değerleri arasında değiştirilebilir.

Sonuçlarımız, ışımanın gözlemlenmesinin, iyonik sıvının interkalasyonuyla çok tabakalı grafenin IR emiliminin bastırılmasından kaynaklandığını düşündürmektedir. Interkalasyon işlemininin grafenin direncini ne kadar değiştirdiğini anlamak için dört nokta özdirenç yöntemi kullanarak ML-grafenin levha direncinin değişimini ölçtük (Şekil 2.47 2e'de yer alan). Işıma değişimine benzer şekilde grafen elektrodunun levha direnci 33 Ω'dan 0.6 Ω'a kadar basamak şeklinde bir değişim göstermektedir (Şekil 2.47 e). ML-grafenin levha direnci ve ışıması birbirine benzer değişimler göstermektedir. Katman sayısı arttıkça hem tabaka direnci hem de ışıma azalır. Termal radyasyonun elektriksel olarak kontrol edilmesi hakkında daha ayrıntılı bilgi elde etmek için, ML-grafen elektrotların optik karakterizasyonuyla termal ölçümleri aynı anda gerçekleştirdik. ML-grafen'in geçirgenliğinin önemli ölçüde düştüğünü, yüksek yükleme katkısı nedeniyle yansıma şiddetinin arttığını gözlemledik. Benzer cihazları tek katmanlı grafen ile test ettik ve artan

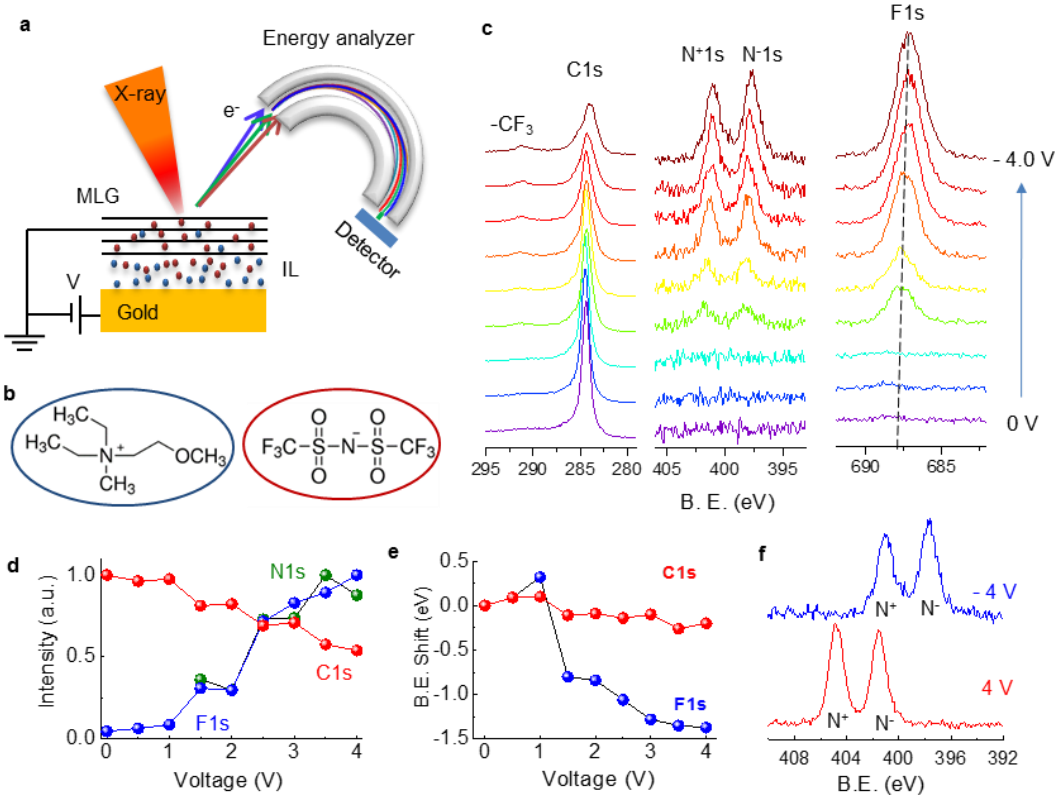
bantlar arası emme nedeniyle ısı radyasyonunda hafif modülasyon (<%2 artış) gözlemledik. Bu sonuçlar ve elektromanyetik benzeşimler ML-grafende iki bant arası ve bant içi geçişleri IR spektrumunda gözlenen ışıma modülasyonuna katkısı olduğunu ortaya koymaktadır (Hennig 1965; Dresselhaus and Dresselhaus 1981; Bao, Wan vd. 2014). Grafen katmanları üzerinde ayarlanabilir yüksek hareketli serbest yük taşıyıcıları ışıma kontrolüne olanak sağlamaktadırlar (Taft 1965; Solanki, Kashyap vd. 1996).



Şekil 2-47. Gerilim kontrollü termal ışıma: **a** ve **b** üretilen geniş alanlı cihazların sırasıyla 3 V, 0 V voltaj gerilimleri altında termal kamera ile alınan termal görüntüleri. Sıcak bir plaka üzerine yerleştirilir cihazı farklı ön-gerilim voltajlarında istenilen sıcaklıkta göstermek mümkündür. **c,** cihazdan çıkan termal ışımanın geniş bir bant aralığında uygulanan gerilim voltajı ile değişimi. d, 10 μm dalga boyunda yayılan termal enerji (mavi çizgi) ve bu enerji kullanarak hesaplanan ışıma değerlerinin (kırmızı dağınık verileri) voltaj bağımlılığı. Termopil termal radyasyon sensorü sıcak bir plakaya oturtulan cihazdan yaklaşık 1 cm uzağa yerleştirilmiştir. Işıma oranı, referans olarak karbon nanotüp ormanı kullanılarak hesaplanmıştır. Grafik içindeki şekil termal radyasyonun gerilim bağımlılığını ölçmek için kullanılan deneysel düzeneği gösterir. **e,** çok katmanlı grafenin yüzey direnci öngerilime karşı çizilmiştir. Grafik içindeki şekil dört noktalı ölçüm sistemini gösterir.

Uçucu olmayan RTIL elektroliti kullanmak, bu cihazları çok yüksek vakum koşullarında da çalıştırmamızı sağlar. Bu özellik, bu aktif termal yüzeyin uzay uygulamalarında kullanımı için, örneğin kalkan olarak, çok önemlidir. Ürettiğimiz aygıtın çalışmasını kimyasal olarak da anlayabilmek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile yüzey karakterizasyonunu (XPS) kullandık. Her ne kadar, iyonik sıvıların interkalasyonu nispeten araştırılmamış olsa da metalik iyonlarla grafitik malzeme interkalasyonu literatürde yaygın

olarak incelenmiştir. Cihazımızın yapısı (Şekil 2.48 a) interkalasyon işlemini karakterize etmek için benzersiz bir avantaj sağlar. İyonik sıvı iki azot atomu içerir (Şekil 2.48 b); biri pozitif (dörtlü azot) ve diğeri negatif (imid azot) yüklü. Şekil 2.48 c, farklı kapı voltajlarındaki kaydedilen XPS spektrumlarının C1s, N1s ve F1s bölgelerini göstermektedir. Bu spektral sinyaller, cihazın çalışması hakkında zengin bilgiler sağlar. 1.5 V'dan sonra N1s ve F1s den gelen sinyallerdeki değişim, interkalasyon işleminin başlangıcını ve eşik voltajını gösterir. XPS çok üstteki yüzeyi (~10 nm) saptadığından F1s ve N1s zirveleri görünümü, iyonların kalın aktif yüzeyi (>100 grafen katmanı) etkili bir şekilde araya getirebildiğini gösterir. C1s yoğunluğu, üst yüzeyin IL ile kısmen kaplanması nedeniyle artan voltajla birlikte azalmaktadır. IL ile bağlantılı-CF3 grubu C1s tepesindeki eşik geriliminden sonra görüntülenmektedir. Grafen yüzeyi topraklanmasına rağmen, C1s bağlanma enerjisi uygulanan gerilim voltajı ile birlikte grafenin Fermi enerjisinin değişmesinden dolayı 283.67'den 284.37'a kayar (Şekil 2.48 e). İlginç bir şekilde, iyonik sıvı içerisindeki anyonlar ve katyonlar önemli bir yük dengesizliği>%20 (N^+ için N oranı) ile birlikte aynı anda grafen içerisine girmektedirler. Bu yük dengesizliği (hareketli ve kısmen bağımsız iyonlardan dolayı), grafen katmanlarındaki elektrostatik yüklenmeden sorumludur. Negatif ön gerilim uyguladığımızda, yük dengesizliği ters çevrilir (Şekil 2.48 d). Sonuçlarımız, iyonik sıvının çok katmanlı grafene interkalasyonunun, interkalasyonlanmış aktif tabakada herbir ~200 C atomları için yaklaşık 1 iyon ile yüklendiğini göstermektedir. İnterkalatın kimyasal içeriğinin grafen katmanlarının ilgili elektronik özellikleri ile doğrudan gözlemlenmesi, cihazın çalışmasını optimize etmemizi de sağlayacaktır.



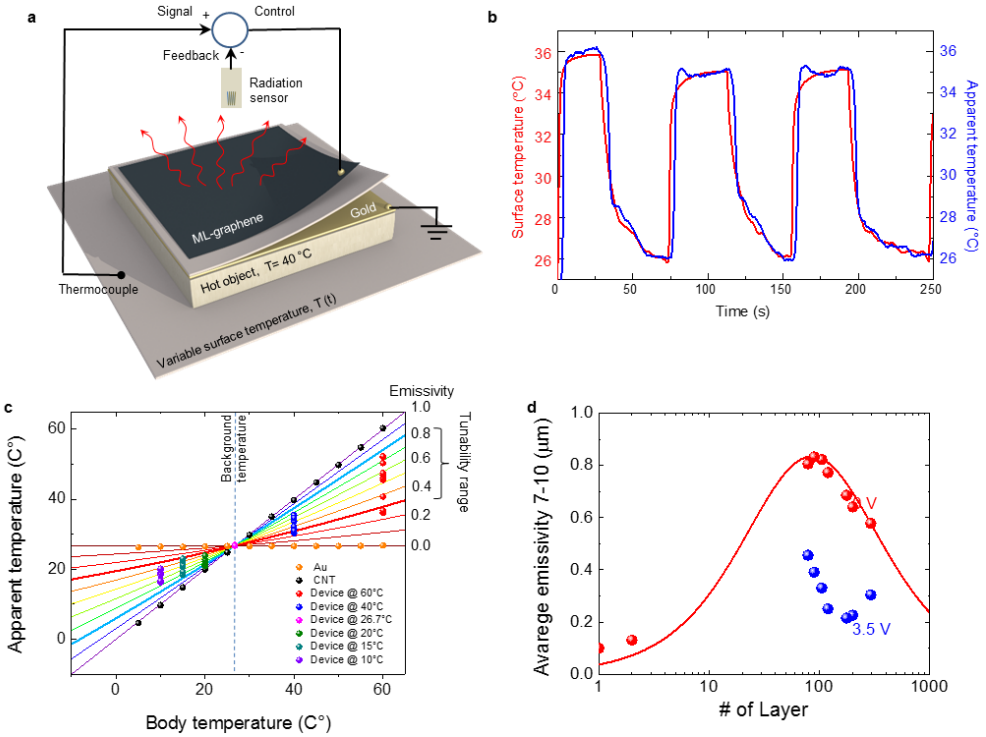
Şekil 2-48. Etkin ısı yüzeylerin karakterizasyonu. a XPS kullanımını gösteren deneysel kurulum. **b** İyonik sıvıların kimyasal yapısı. Pozitif ve negatif yüklü azot iyonları, interkalatların kimyasal içeriğinin izlenmesini sağlar. **c** gerilim altında bulunan cihazın yüzeyi kaydedilen XPS spektrumları 4 V ve 0 V gerilimleri altında alınmıştır. Spektrumlar ultra yüksek vakumda (10^{-8} torr) kaydedildi. **d, e,** normalize edilmiş C1s, N1s ve F1s bağlanma enerjisi yoğunluklarının değişimi. **f**, C1s ve F1s'in bağlanma enerjisinin değişimi. N1s XPS spektrumları pozitif ve negatif öngerilimleri için yük dengesizliği göstermektedir.

Gelişmiş termal yüzeylerin umut verici bir uygulamasını göstermek için şu anda fonksiyonel bir uyarlanabilir gizleme sistemi göstermek istiyoruz. Doğada, hayvanlar deri rengi ve dokusunu ayarlamak için aktif geribildirim mekanizmaları sağlayacak özel hücreler kullanılarak uyarlamalı gizleme teknikleri geliştirmiştir (Ramachandran, Tyler vd. 1996; Kreit, Mathger vd. 2013). Stratejimiz, geribildirim olarak termal ışıma kullanmak. Şekil 2.49 a, uyarlanabilir termik gizleme sisteminin çalışma prensibini göstermektedir. Cihazın vücut sıcaklığı 40 °C'ye ayarlanmıştır. Termal sensör gerçek yüzey sıcaklığını ölçer ve duyusal bilgiyi, cihazdan gelen termal radyasyonu bir geri bildirim olarak kullanan ve termal radyasyonu ayarlamak için bir kontrol sinyali üreten devreye gönderir. Algoritma, yüzey sıcaklığı ile cihazın görünür sıcaklığı arasındaki farkı en aza indirir. Cihazın vücut sıcaklığı sabit olsa da, yüzeyin ışımasını kontrol voltajı ile ayarlayarak, bu cihaz kendisini zamanla değişen termal zemin ile harmanlayabilir. Şekil 2.49 b, değişen yüzey sıcaklığını (kırmızı

eğri) ve cihazın görünür sıcaklığını (mavi eğri) göstermektedir. Geri besleme kazancının ayarlanmasından sonra görünen sıcaklık, yüzey sıcaklığını 5 saniyenin biraz altındaki bir gecikmeyle izler. Kontrol devresinde büyük bir kazanç belirlediğimizde, görünen sıcaklıkta büyük salınımlara rastlarız, ancak sonuç olarak içinde bulunduğu ortamın sıcaklığına ulaşır. Bu cihaz 38 ile 25 °C arasındaki sıcaklık aralığında iyi bir şekilde çalışabilmektedir.

Gizleme sisteminin dinamik aralığı birçok faktöre bağlıdır. Cihazın vücut sıcaklığı, ışıma modülasyonu, yüzey sıcaklığı, çevre sıcaklığından kaynaklanan arka plan sıcaklığı ve nesne ile aktif yüzey arasındaki termal temas kalitesi gibi faktörlere bağlıdır. Çalışma aralığı için daha fazla bilgi edinmek ve deneysel gözlemleri daha fazla ölçmek için, görünür sıcaklık için bir model geliştirdik. Termal kamera, yüzeyin sıcaklığını, algılanan radyasyondan ve yüzeyden gelen ışınımı ve yansıyan arka plan (çevre) radyasyonunu kullanarak $\varepsilon_c T_a^{\,4} = \varepsilon_0 T_0^{\,4} + R_0 T_b^{\,4}$ şeklinde kullanır. Burada T_a, T_0 ve T_b sırasıyla, açık, vücut ve arka plan sıcaklıkları temsil eder. ε_0 yüzey ışımasını ve ε_c kamera tarafından kullanılan referans ışımayı gösterir. Yüzeyin yansımasını şu şekilde yazabiliriz: $R = 1 - A = 1 - \varepsilon_0$. Burada A yüzeyin emmesidir. Şekil 4c'deki kesintili çizgiler, 0 ila 1 arasındaki farklı ışıma aralığı için görünen sıcaklık ile gerçek vücut sıcaklığı arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Bu hesaplama için 26.7 ° C arka plan sıcaklığı kullanılmıştır. Önce altın kaplı yüzeye (ε_{Au} ~0) ve karbon-nanotüp numunesi (ε_{CNT} ~1) kullanılarak bu hesaplamaları doğruladık. Altın kaplı yüzey her zaman mükemmel IR yansıtma özelliğinden dolayı arka plan sıcaklığını gösterir, ancak CNT örneği, mükemmel emissiviteye bağlı olarak gerçek vücut sıcaklığını gösterir (yansıtma olmaz). Cihazımızın görünür sıcaklığı ışıma (ε ~ 0.3-0.8) ve vücut sıcaklığına bağlı olarak bu değerler arasında değişir. Şekil 4c, radyasyon ve yansıma arasındaki etkileşime bağlı olarak üç ilginç sonuç ortaya koymaktadır. Birincisi, aktif yüzeyin dinamik aralığı, vücut ve arka plan arasındaki sıcaklık farkıyla birlikte artar. İkincisi, vücut sıcaklığı arka planla aynı olduğunda, cihazın görünür sıcaklığı voltajla birlikte değişmez. Işımanın bastırılması artan yansıma ile telafi edilir. Üçüncü olarak, vücut sıcaklığı arka plandan düşük olduğunda, görünür sıcaklık, ışımanın azalmasıyla (artan voltaj) artar. Voltaj uyguladığımızda, soğuk yüzey daha sıcak görünüyor. Bu nedenle, ML-grafen'in voltaj kontrollü ışıması ve yansıtma özelliği, sıcak yüzeyleri sıcak ve soğuk olanları ısı görüntüleme sisteminde sıcak olarak gizleyebilecek yeni gizleme sistemleri tasarlamamızı sağlar. Yüzey arka plan sıcaklığından daha sıcaksa, termal ışıma hakimdir. Yüzeyin ışımasını bastırmak soğuk görünümü verir. Bununla birlikte, nesne arka plan sıcaklığından daha soğuksa, arka plan radyasyonunun yansıması hakimdir. Bir gerilim voltajı altında grafen yüzeyinde yüksek hareket kabiliyetli yük taşıyıcıların artan derişimi termal görüntüleme sistemlerinde daha sıcak bir görüntü verir.

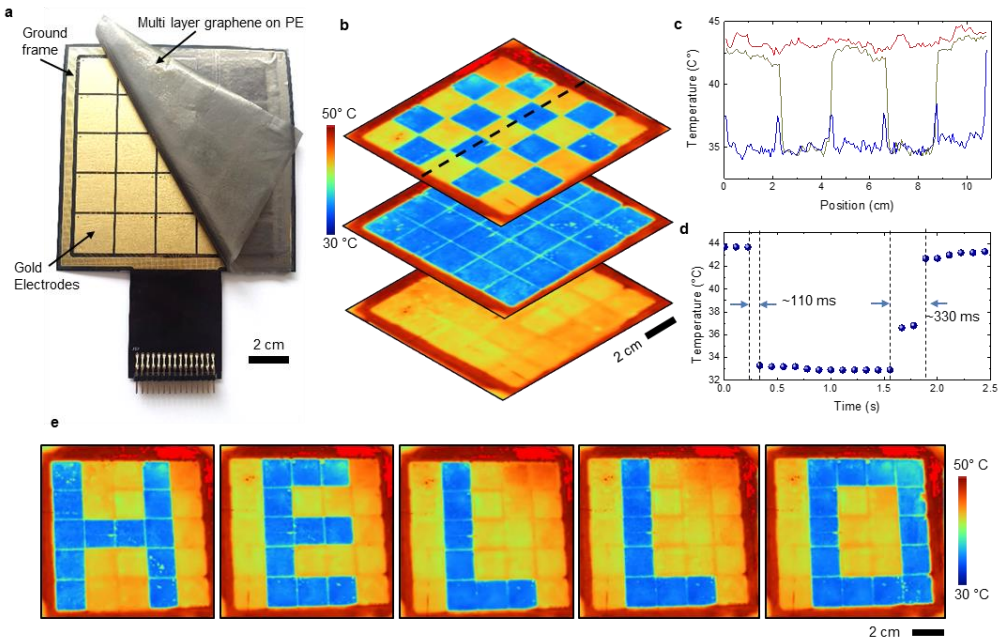
Çok tabakalı grafenin kalınlığı, ışımanın modülasyon aralığını tanımlayan bir başka önemli parametredir. Aktif grafen tabakasının kalınlığını değiştiren bir dizi cihaz imal edildi ve karakterize edildi. Şekil 2.49 d, kat sayısı ile ölçülen ve hesaplanan ışımanın değişimini göstermektedir. 0.8 ışımanın maksimumu, 100 tabakalı grafen ile elde edilebilir. Daha kalın ya da ince filmler, sırasıyla daha büyük yansıtma ya da daha düşük emilme nedeniyle daha az ışıma verir. Şekil 2.49 d'de, katkılı grafen için ölçülen ışıma oranını (3.5 V, mavi noktalar) da gösteriyoruz. Minimum ışımanın, Pauli engelleme rejiminde kalın filmler için etkisiz ara katmana ve yüklenmiş grafenin kızılötesi emilimine bağlı olarak kat sayısı ile değiştiğini gözlemledik. Maksimum ışıma değişimi 150 tabakalı grafen ile elde edilebilir.



Şekil 2-49. Uyarlanabilir termal gizleme sistemleri: Isı görünümü değişken arka sıcaklığa eşleştirebilen düzeneğin şematik çizimi. **B** Cihazın yüzey sıcaklığı ile arka plan sıcaklığının zamana bağlı değişimi. **C** bir yüzeyin görünür ısısı farklı ışıma ile gerçek vücut sıcaklığına karşı çizilmiştir. Çizgiler hesaplamaları gösterir ve dağınık noktalar ölçülen verileri temsil eder. **d** (Şekil 1a verilen cihaz düzeneği için 7-14 µm dalga boyu arasında) çok katmanlı grafen ortalama emisyon değeri ile grafen katman sayısı arasındaki ilişkiyi gösterir. 0.8 ışımasının maksimumu 100 tabakanın etrafında elde edilir. Dağınık grafik, 0 ve 3.5 V ön gerilim voltajlarında ölçülen değerleri göstermektedir.

Son olarak, daha karmaşık yeniden yapılandırılabilir ısı görüntüler üreten bir bütünleşme şemasını göstermek istiyoruz. Şekil 2.50 a, PE alttaş üzerinde geniş alanlı sürekli grafen filmi ve bir baskılı devre kartında biriken tek tek adreslenebilir altın elektrotların 5x5 dizilerinden oluşan çoklu-piksel cihazı göstermektedir. Bu yerleşimde, grafen film toprak

elektroduna bağlanmıştır. Bir pikselin voltajını harici bir devreden kontrol ederek, piksel içinde interkalasyonu sınırlayarak yerel ışımanın ayarlanmasını sağladık. Şekil 2.50 b, farklı voltaj yapılarına sahip cihazın üç termal görüntüsünü göstermektedir. Düşük ve yüksek ışıma için piksellere sırasıyla -3.5 ve 0 V uyguladık. Her bir pikselde ayrı ayrı 10 °C'lik bir sıcaklık farkı elde edilebilir (Şekil 2.50 c) ve 0.1 saniyede değiştirilebilir (Şekil 2.50 d). Pikseller arasındaki karışma önemsizdir. Bu alanla seçmeli interkalasyonda, "HELLO" metni gibi karışık termal görüntüler ürettik. Piksellerin boyutu, önemli bir karışma olmadan milimetreye kadar ölçeklenebilir. Bu cihazlar, grafen katmanının bölümlenmesi ve farklı adresleme mekanizmaları kullanılarak da üretilebilir. Bu sonuçlar, yaklaşımımızın termal görüntüleme sistemlerinde nesnelerin şeklini ve sıcaklığını gizlemek için kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca bu cihazlar uyarlanabilir IR aynalar olarak da kullanılabilir.



Şekil 2-50. Multipixel aktif termal yüzey. **a,** 2x2 cm^2 bir alana sahip tek tek kontrol edilebilir 5x5 piksel dizileri kapsayan cihazın fotoğrafı. Pikseller baskılı bir devre kartı üzerindeki yamalı altın elektrotlar tarafından tanımlanır ve üstteki grafen katmanı toprak elektroduna bağlanır. **b,** üç farklı gerilim yapıları için (55 ° C'ye kadar ısıtıldı), cihazın termik görüntüleri; tüm pikseller topraklanmış (altta), tüm pikseller -3.5 V (orta) voltajlı ve pikseller alternatif olarak 0 ile -3.5 V arasında voltajlı. **c, b** Gösterilen cihazın belirgin sıcaklığının hat profili. **d,** cihazın belirgin sıcaklığının zamana bağlı farklı gerilim konfigürasyonları arasındaki değişimi. **e,** Üretilen cihazlar ile yazılan “HELLO” yazısı.

Tüm kızıl ötesi spektrumda termal ışımaların gerçek zamanlı olarak elektriksel olarak kontrol edilmesini sağlayacak yeni bir aktif termal yüzey sınıfı geliştirdik. Çok katmanlı grafen elektrodların ışımasının, 0.8 ile 0.3 arasında, 4 V'dan daha düşük bir ön gerilimle kontrol edilebileceğini gösterdik. Bu aktif yüzeyleri kullanarak, sıcak yüzeyleri termal görüntüleme

sisteminde soğuk olarak ve soğuk olanları da sıcak gibi gösterebilen uyarlamalı gizleme sistemleri gösterdik. Katmanlı cihaz yapısının basitliği, geniş IR spektrumunda (2 ila 25 μm) etkin modülasyon ile birlikte, uyarlanabilir termal gizleme için benzeri görülmemiş bir yetenek sağlar. Bu yüzeylerin esnek olması yumuşak robot sistemleri gibi düzlemsel olmayan yüzeyleri olan uygulamalara bütünleştirilmesini mümkün kılar. Ayrıca, bu cihazlar, X-ışını fotoelektron spektroskopisini kullanarak interkalasyon işlemini izlememizi sağlayan iyonik sıvıların düşük buhar basıncına bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda ve yüksek vakum koşullarında çalışabilmektedir. Sonuçlarımız sadece termal gizleme için değil, aynı zamanda uyralanabilir IR optik ve uydular için de uyarlamalı ısı kalkanları için de mümkün kılabilan uyarlanabilir termal yönetiminin gerçekleşmesi için önemli bir adımı oluşturuyor.

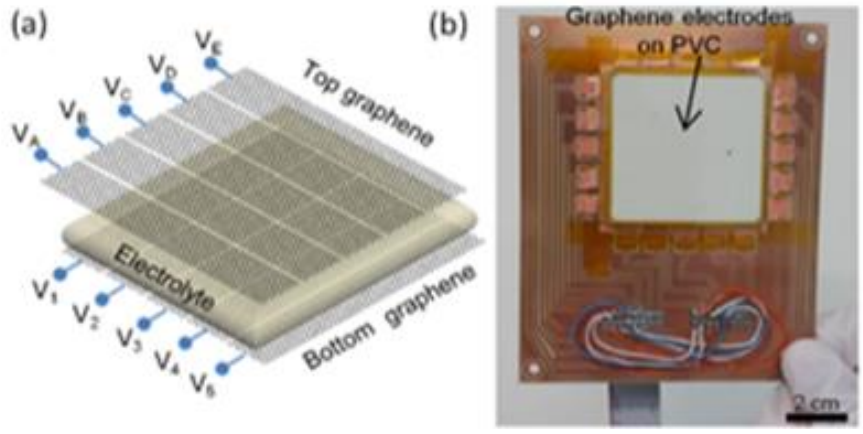
2.13 Grafenin terahertz (THz) bölgesinde optik özelliklerinin kontrol edilmesi

Bu bölümde süper kapasitörler kullanarak, grafenin terahertz bölgesinde optik özelliklerinin kontrol edilmesi üzerinde yaptığımız çalışmaları anlatacagız. Bu çalışmada geniş yüzeyli grafen superkapasitörlerin 5x5 dizilerini kullanan bir geniş bant THz uzaysal ışık modülatörü (Spatial Light Modulator-SLM) gösteriyoruz. Yaklaşımımız, desenli grafen elektrotların pasif bir matris dizisinde uzaysal yük dağılımının kontrol edilmesine dayanmaktadır. Satırlarda ve sütunlarda uygulanan gerilim miktarını değiştirerek, düşük çalışma voltajı ile yüksek modülasyon derinliği olan bir cihaz arcılığıyla THz geçirgenliğini şekillendirebildik. Bu basit cihaz mimarisinin geniş spektral aralıkta yüksek karşıtlı THz modülasyonla bir araya gelmesinin THz görüntüleme ve iletişim sistemleri için yeni araçlar sağlayabileceğini düşünüyoruz.

Terahertz (THz) radyasyonu iyonlaştırıcı olmayan niteliği ve milimetre altı çözünürlüğü nedeniyle ulusal güvenlikten biyomedikal uygulamalara kadar değişen teknolojiler geliştirmeyi vaat ediyor. THz kaynaklar ve detektörler önemli derecede gelişmiş olmasına rağmen, THz frekanslarında çalışan aktif bir materyalin olmaması nedeniyle aktif THz bileşenleri halen az gelişmiş durumdadır. Aktif THz cihazları arayışı, araştırmacıların, THz rejimindeki ışık madde etkileşimlerini kontrol etmek için yüksek hareket serbestliği olan taşıyıcıları kullanmalarına neden olmuştur. Modülatörler, faz kaydırıcılar gibi aktif cihazlar yarı iletken yüzeylerde yük yoğunluğunu değiştirerek gösterildi. Uzaysal ışık modülatörleri (SLM), birçok aktif bileşenlerin karmaşık birleştirilmesini içeren ışın yönlendirme ve görüntüleme sistemlerinin önemli bileşenlerinden biridir. Bir THz-SLM cihazı, farklı konumlarda THz sinyalinin geçirgenliğini ve yansımasını bağımsız olarak kontrol eden adreslenebilir pikseller gerektirir. Chan ve arkadaşları Schottky kontakları oluşturmak için yarıiletken bir yüzey üzerinde birbirine bağlı bir THz meta malzemeleri kullandı. Split ring rezonatör gruplarının bağlanmasıyla, THz dalgalarının yerel geçirgenliği, Schottky kontakları

altındaki boşaltım alanını elektriksel olarak ayarlanamsıyla kontrol edildi. Daha yakın zamanlarda Watts ve arkadaşları Kompresif THz görüntüleme için aynı prensibi uyguladı. Mikro elektromekanik sistemler ve yarıiletkenlerde ışıkla uyarılan elektronlar gibi diğer yaklaşımlar da araştırılmıştır.

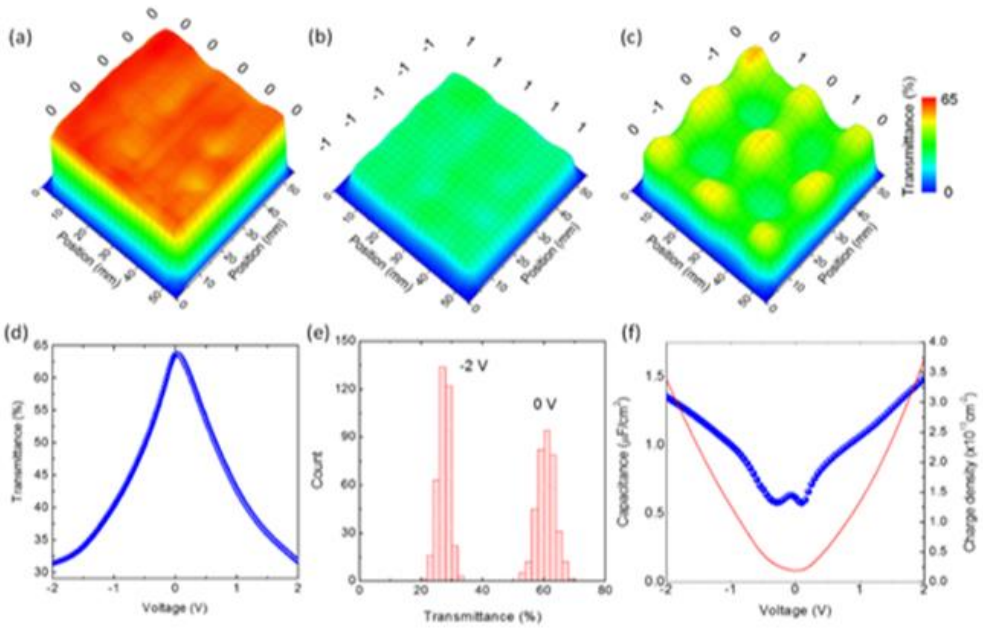
Büyük ölçekli grafen, 2-boyutlu (2D) karbon kristali sentezleyebilmek, aktif THz cihazlarının geliştirilmesi için yeni bir temel oluşturmaktadır. Grafen'in atomik kalınlığı ile birlikte doğrusal bant yapısı, ayarlanabilir yük yoğunluğuna sahip yüksek haraketli 2D elektron gazı üretilmesini sağlar. Yarıiletken değişmeli yapılara (hetero-structures) gömülü diğer 2D elektronik sistemlerin aksine, grafen elektrostatik bir arka kapı elektrodu ile katkılanabilen açık bir dielektrik yüzeye yazdırılabilir. Rodriguez ve arkadaşları tarafından yapılan öncü çalışmalarda THz dalgalarının iletilmesini kontrol etmek için bir arka kapılı yonga kullanılmıştır. Grafenin Fermi enerjisinin değiştirilmesi, geniş spektrumdaki THz dalgalarının emilimini ve yansımasını değiştiren, bant içi elektronik geçişlerin oranını değiştirir. Çalışmalarını bir THz SLM olarak çalışan yonga dizilerini imal ederek genişlettiler. Bununla birlikte, dielektrik arka kapılı yonganın kırılma sınırı, 10^{12} cm^{-2} düzeyindeki limitli yük yoğunluğundan ötürü bu cihazların dinamik aralığını sınırlar. Bu sorunu çözmek için, grafen superkapasitörleri kullanarak yüksek performanslı THz modülatörü geliştirdik. Cihazımızda, iki grafen elektrot arasına yerleştirilmiş iyonik bir sıvı elektrolit ([Deme] [Tf2N]) ile ayrılmış iki geniş alanlı grafen yüzey kullandık. Bu basit cihaz mimarisi, ~1eV'luk Fermi enerjilerine karşılık gelen 10^{14} cm^{-2} sıralamasında yük yoğunlukları üreten çok verimli elektrolit kapılama ile sonuçlandı. Etkin elektrolit kapılaması, grafen yüzeyinde çok ince (birkaç nanometre) elektriksel çift katmanla sağlanır.



Şekil 2-51. (a) 5x5 dizi grafen superkapasitörlerden oluşan THz SLM'in şematik çizimi. (b) Bir baskılı devre kartına monte edilmiş şekilde imal edilen cihazın fotoğrafı. Tek bir pikselin boyutu 8x8 mm^2'dir.

Bu makalede, grafen superkapasitör dizilerini kullanarak elektriksel olarak kontrol edilen, yüksek performanslı geniş bant THz uzaysal ışık modülatörünü gösteriyoruz. Cihazın sıralarına ve sütunlarına uygulanan voltajları değiştirerek 5x5 pasif matris dizisi ile grafen kondansatör aracılığıyla THz geçirgenliğini şekillendirmeyi başardık. Şekil 2-51, bir THz-SLM olarak işlev gören grafen superkapasitörün pasif matris dizisinin şematik çizimini göstermektedir. Üst ve alt elektrotlar arasındaki voltaj farkı, elektroliti polarize eder ve her pikselde yüksek mobilite yükleri biriktirir. Pasif matris dizisinin satır ve sütunlarına uygulanan gerilim voltajlarını değiştirerek, THz geçirgenliğini yeniden yapılandırmayı başardık. Bakır alttaş üzerinde kimyasal buhar birikimi ile sentezlenen geniş alanlı grafen (5x5 cm^2) kullanarak SLM'yi imal ettik ve bir THz şeffaf polimer alttaşa aktardık. Aktarma işleminden sonra, grafen elektrotlarını 8 mm genişliğinde şerit haline getirdik. Desenli grafen elektrotları bir baskılı devre kartına bağladık (Şekil 2-51 b) ve iletken bir epoksi yardımıyla elektrik kontakları yaptık. Satırların ve sütunların kesişimleri, tek tek adreslenebilir pikselleri tanımlar. Bir piksele adres vermek için ilgili satır ve sütun arasında bir voltaj farkı uygulanır. Satırlara ve sütunlara voltaj uygulamak için bir anahtar kutusu ve bir iki kanallı kaynak-ölçüm birimi (Keithley, 2600) kullandık.

Geçirgenliğin ölçülmesi için Virginia Diode, Inc. Schottky diyot (VDI) tabanlı, çarpılmış mm-dalga/THz verici, ayarlanabilir frekans sinyal kaynağı (WR9.0AMC + WR2.8X3) olarak kullanıldı. Voltaj kontrollü frekans ayarlı YIG osilatörü ile tahrik edilen sistem, ortalama 1 mW'luk minimum bir çıkış gücü sağlayabilir. Kaynak iki frekans bölgesinde çalışabilir: 80-125 GHz ve 240-380GHz. Kaynağın çıkışının genliği fonksiyon jeneratörü ile ayarlanarak, ışınımın bir Golay Hücresi (Tydex TC-1T) ile ölçülmesi sağlandı. Çıkış ışını bir F # 3, D= 50 mm TPX mercekle ayarlandı ve daha sonra bir F # 2, D= 50 mm Teflon lens ile cihaz üzerine odaklandı. Cihazın üzerine odaklanmış mm-dalga/THz ışının çapı sırasıyla ~9 mm/3 mm olarak ölçüldü. Işınım daha sonra buraya kadar olan optiklerin bir kopyasıyla toplandı ve alıcıya odaklandı. Modülatör, bilgisayar kontrollü bir XY-tarayıcıya (Marzhauser Wetzlar GmbH) yerleştirildi ve bu cihazın, THz odağı etrafında satır satır tarandı.



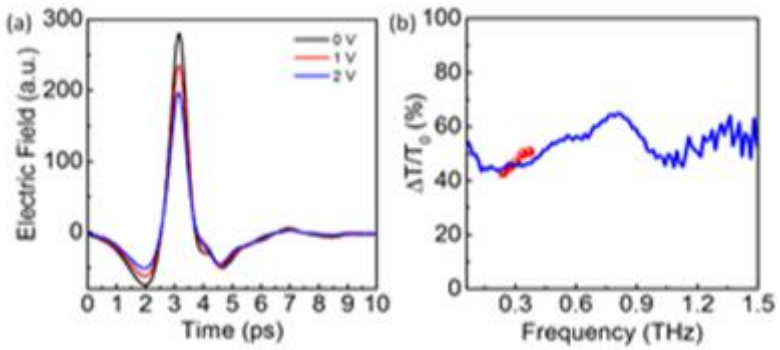
Şekil 2-52. (a) - (d) Çeşitli voltaj yapılarına sahip SLM'nin 0.37 THz frekansında kaydedilen THz geçirgenlik görüntüleri. (e) Cihazın, 0.37 THz'de, polarizasyon geriliminin bir fonksiyonu olarak geçirgenliği. (F) 0 ve 2 V'luk geriliminde geçirgenliğin haritası. (G) Cihazın kapasitansının (sol eksen) ve gerilim voltajının bir fonksiyonu olarak tahmini şarj yoğunluğunun (sağ eksen) değişimi. Üst ve alt grafen elektrotların Dirak noktaları ile iki ayrı minimizasyon ilişkilidir. (H) Farklı frekanslarda gerilime bağlı geçirgenlik.

Şekil. 2-52 a-d, 0.37 THz frekansında çeşitli voltaj değerleri için THz SLM'nin kaydedilmiş geçirgenliğini gösteriyor. Önce tüm elektrotlar topraklandığında geçirgenlik görüntüsünü ölçtük (Şekil 2-52 a). Bu değerler için, ortalama geçirgenlik yaklaşık %62 ± 5'dir. Cihazdaki geçirgenliğin değişimi (gelen ışığın gücünün ±%5'i), grafendeki istenmeyen katkıların neden olduğu homojen olmayan yük yoğunluğundan kaynaklanmaktadır. Sırasıyla satırlara ve sütunlara +1 ve -1 V uyguladığımızda, minimum geçirgenlik %30 ± 5 olarak gözlemlendi (Şekil 2-52 b). Pasif bir matris diziliminde tek bir piksele hitap etmek için üç farklı duruma ihtiyaç duyulmaktadır. Cihazımızda, sırasıyla 0. 1 ve 2 V gerilim farkları seçtik ve bunlar sırasıyla %65, %45 ve %32 geçirgenlik sağladı. Sıra ve sütunlardaki gerilimleri değiştirerek, geçirgenlik örüntüsünü ayarladık. Topraklanmış sıranın ve kolonun kesiştiği noktada, voltaj farkı 0 V'dur ve bu da yüksek düzeyde bir geçirgenlik verir. Bununla birlikte, tek bir piksel üzerinden maksimum geçirgenlik, pikseller arasındaki karışma nedeniyle bitişik piksele uygulanan voltaja da bağlıdır. Maksimum ve minimum tgeçirgenlik sırasıyla %52 ve %30 olan bir geçirgenlik görüntüsü elde ettik (Şekil 2-52.d, bir dama tahtası deseni).

Voltajı 0 ila 2 V arasında değiştirmek suretiyle, geçirgenliği %65'ten %30'a ayarlayabiliriz (Şekil. 2-52-e). Grafendeki istemsiz katkılar ve histerezis etkileri nedeniyle, 25 cm^2'lik cihaz alanı üzerinden geçirgenliğin yaklaşık %5 değişimi vardır. 0 ve 2 V'taki

geçirgenliğin haritası Şekil 2-52 f'de verilmiştir. Grafen elektrotlarda biriken yük miktarını ölçmek için değişken bir DC voltajı (-2 ila 2 V) olan küçük bir AC voltajı (0.1 V) uygulayarak cihazın kapasitansının değişimini ölçtük. Cihazın kapasitansı, 17 μF ila 45 μF arasında değişti. Cihazın kapasitansı, anahtar kutusu ile yeniden düzenlenebilir. Üst ve alt grafen elektrotların Dirak noktalarının farkına bağlı olarak -0.3 V ve 0.2 V'de iki farklı minimum tespit ettik. Ölçülen kapasitanstan, yük yoğunluğunun 0.2 $x10^{13}$ ile $3.7x10^{13}$ cm^{-2} arasında değiştiğini tahmin ettik. Cihazımızın tepki süresi, büyük kapasitans ve cihaz alanı nedeniyle dielektrik esaslı modülatörlerden daha yavaş. Modülatörümüzün dinamik aralığı grafen üzerindeki minimum yük yoğunluğu ve elektrolitin elektrokimyasal penceresi ile sınırlıdır. İstemsiz katkılar ve yük havuzu oluşumu minimum yük yoğunluğunu 10^{12} cm^{-2} civarında sınırlar. Elektrolitin elektrokimyasal penceresi olan 4 V maksimum gerilimi belirler, bu da yük yoğunluğunu 10^{14} cm^{-2} olarak verir.

Cihazımızın önemli bir özelliği, çok geniş bir spektrumda çalışabilmesidir. Gerilime bağlı geçirgenlik THz frekans aralığında (0.24 - 0.37 THz) kaydedildi (Şekil 2-52 h). Bu frekans aralığı, deneysel kurulumumuzla sınırlıdır. Kaydedilen geçirgenlik, bu frekans aralığı için %67 ile %30 arasında değişir. Uygulanan farklı potansiyellerde çeşitli frekanslar arasındaki geçirgenliğin değişimi büyük ihtimalle numunedeki odak noktasının boyutunun değişmesinden kaynaklanıyor.

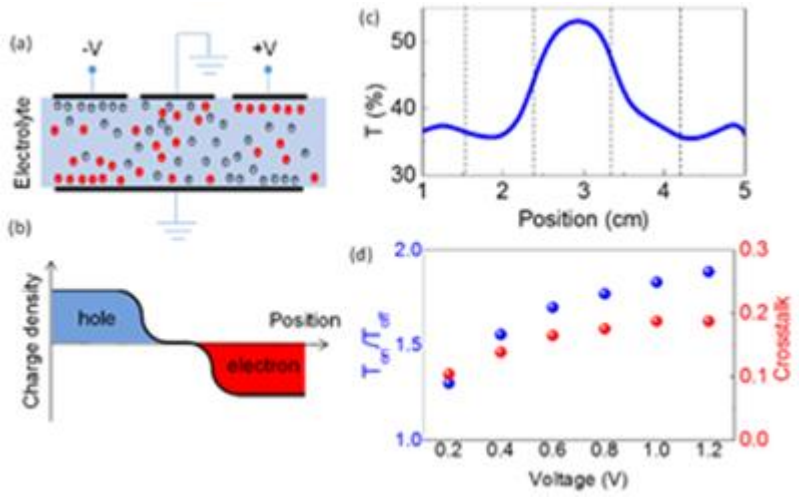


Şekil 2-53. (A) 0, 1 ve 2 V gerilimde kaydedilen THz sinyali. (B) Frekansa bağlı değişim. Kırmızı noktalar, mm-dalga/THz sistemimiz ile kaydedilen verileri göstermektedir.

THz dalgalarının ayarlanması, Drude benzeri bir metalik davranışa bağlı olduğu için, grafen doğal olarak çok geniş bir spektrumda tepki verebilir. Geniş bant spektral yanıtını test etmek için, tek pikselli bir grafen cihazın spektral tepkisini geleneksel zaman-alanı THz spektroskopisini kullanarak ölçtük. İletilen THz darbesini farklı kapı voltajlarında cihaz aracılığıyla ölçtük (Şekil 2-53 a). Zamanla değişen elektrik alanının FFT'sini alıp iletim tayfını 0.1'den 1.5 THz'ye kadar hesapladık ve değişimi ($M = (T_{0V} - T_{2V})/T_{0V}$) Şekil 2-53 b'de çizdik.

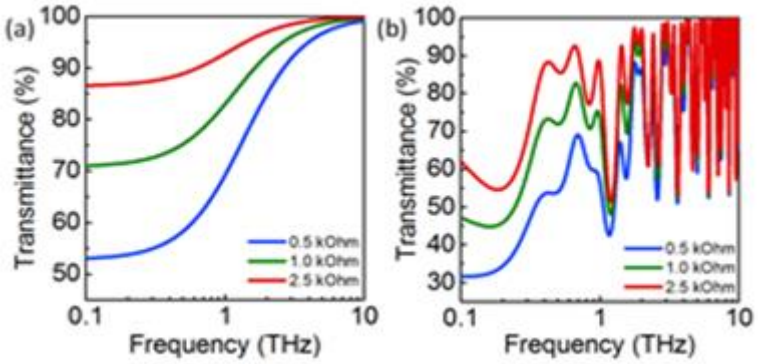
Değişim 0.1 ila 1.5 THz frekans aralığında %40 ile %60 arasında oldu. Şekil 2-53 b'deki kırmızı noktalar, mm-dalga/ Hz ışıma sisteminden elde edilen değişimi göstermektedir (Şekil 2-53 h). İki ölçüm sistemi arasında bir uyum gözlemledik.

Elektrolitin iyonları, grafen elektrotlarının voltajını engellemek için dağılır, ayrıca, birikmiş iyonlar elektrostatik katkı yoluyla grafen elektrotlarındaki iletkenliği değiştirir. Bir piksel üzerinde biriken yük, yalnızca üst ve alt elektrotlar arasındaki gerilim farkına değil, aynı zamanda bitişik piksellerde uygulanan gerilime de bağlıdır. Şekil 2-54 a bu işlemi göstermektedir. Bitişik pikseller arasındaki voltaj farkı parazite ve karışmaya (crosstalk) neden olur. Parazitten dolayı, yük dağılımı (ayrıca THz iletimi) ideal bir basamak benzeri şeklinde değildir, bunun yerine pikseller arasında yavaş yavaş değişir. Şekil 2-54 b üstteki grafen elektrotları farklı voltajlarla katkılandırmada, topraklanmış taban grafen elektrodun karmaşık yük dağılımını göstermektedir. Grafen, ambipolar yük aktarımı gösterir, bu nedenle topraklama elektrodu, üst elektrodun voltajının polaritesine bağlı olarak n-katkılı, p-katkılı veya nötür olabilir. Şekil 2-54 c, Şekil 2-53 d'de gösterilen görüntünün orta sırası boyunca ölçülen THz geçirgenliğini göstermektedir. Paraziti saptamak için, R_{av}/R_{max} iki bitişik piksel arasındaki ortalama ve maksimum geçirgenlik oranı iken, bir performans katsayısı ($C = 1 - R_{av}/R_{max}$) tanımladık. Örneğin, herhangi bir karışma olmaması durumunda, ortalama ve merkez değeri aynıdır ve C=0 verir. Şekil 2-54 d'de zıtlık (T_{max}/T_{min}) ve parazit ($C = 1 - R_{av}/R_{max}$) çizdik. Zıtlık ve parazit ile karışma arasında bir dengelenme olduğunu gözlemliyoruz. Gerilim ile zıtlık artar ve gerilim 2V'a ulaştıktan sonra doygunluğa ulaşır (Şekil 4d). Aynı zamanda, parazit gerilimi ile artmaktadır.



Şekil 2-54. (A) Cihazın kesitinin şematik gösterimi ve (b) farklı voltajlarda grafen elektrotlardaki yük dağılımı (c) Topraklanmış sıra boyunca THz iletisinin hat profili. (D) Tek pikselin voltajı ile modülasyon ve parazit değişimi.

Son olarak, yüksek THz frekans aralığındaki cihaz performansını anlamak için cihazımıza tek katmanlı grafenin iletim katsayısını hesaplamak için kullanılan transfer matris yöntemine dayanan niceliksel bir model uygulanmıştır. Grafen elektrotlarını, Drude benzeri optik iletkenlik ($\sigma(\omega) = \sigma_{DC}/(1 + i\omega\tau)$) özellikleri gösteren 0.3 nm kalınlığında katmanlar olarak modelledik. Burada, σ_{DC} grafenin düşük frekanslardaki iletkenliği, ω frekans ve τ grafen elektrotların, yaklaşık 200 fs olduğu tahmin edilen, ortalama saçılım zamanıdır. Şekil 2-55 a tek katmanlı grafene ait üç farklı tabaka direnci $(R_s = 1/\sigma)$ için hesaplanan geçirgenliği göstermektedir. Modülasyon 10 THz'de kayboluyor. Bu benzeşimler cihazımızın daha geniş bir frekans aralığında dahi çalışabileceğini ön görmektedir. Polimer alt katmanının (n_S = 1.66, 75 μm kalınlık) ve iyonik sıvıdaki (n_{IL} = 2.31, 80 μm kalınlık) kırılma indeksi için ölçülen değerlerin kullanılmasıyla modülatörün yapısının tamamen benzeşimi yapıldı. Şekil 5b, cihazın geometrisini ve malzemelerin optik sabitini içeren, cihazın hesaplanmış THz geçirgenlik spektrumunu göstermektedir. Hesaplanan modülasyon genliği, düşük THz frekans aralığındaki deneylerle uyumludur.



Şekil 2-55 (a) Tek katmanlı grafenin THz heasplanmış geçirgenliği. (B) Grafen cihazının benzeşim THz geçirgenliği.

Sonuç olarak, geniş alanlı grafen superkapasitör piksellerini kullanan geniş bant THz-SLM gösterdik. Tek bir pikselin THz geçirgenliği pasif bir matris adresleme kullanılarak kontrol edilebilmektedir. Etkin elektrostatik kapılama yoluyla geniş alan CVD'de büyütülmüş grafen üzerinde yüksek haraketli taşıyıcı yükleri oynayarak THz dalgalarını kontrol etmenin THz frekans aralığında yeni fırsatlar sağlayacağını düşünüyoruz.

3 SONUÇ

Grafenin atomik kalınlığı, optik geçirgenliği, geniş bir spektrumda ışığı soğurması ile birlikte elektriksel olarak kontrol edilebilen yeni nesil optoelektronik aygıtlar için bir platform oluşturmaktadır. Işık-grafen etkileşmesi bantlar arası ve bant içi elektronik geçişler ile belirlenmektedir. Grafenin Fermi enerjisinin elektriksel olarak ayarlanmasıyla bu elektronik geçişler kontrol edilebilir. Özellikle Fermi enerjisi gelen ışığın enerjisinin yarısı kadar değiştiğinde bantlar arası elektronik geçiş kapanır ve grafen optik olarak geçirgen hale gelir. Bu şekilde, grafenin optik özelliklerini elektrik ile kontrol etmek yeni nesil optoelektronik aygıtların üretilmesine olanak sağlamaktadır. Fakat bu aygıtların görünür bölgede çalışması için çok yüksek yük yoğunluklarına ulaşılması gerekmektedir. Literatürdeki çalışmalar genel olarak dielektrik kapasitör kullanarak optik modülasyon elde etmeye çalışmaktadır. Fakat kullanılan dielektrik kapsitörler, elektriksel kırılma nedeniyle bu aygıtların görünür bölgede çalışmasını engellemektedir.

Bu proje kapsamında farklı kapsitör yapıları kullanarak grafenin üzerindeki yük yoğunluğu 10^{14} 1/cm^2 ve Fermi enerjisi 1 eV seviyelerine kadar kontol edildi. Bu sayede görünür bölgeden terahertz bölgesine kadar geniş bir spektrumda optik özellikleri voltaj ile değişebilen aygıtlar üretildi. Projede elde edilen sonuçlar ana başlıklarıyla şu şekilde özetlenebilir; (1) farklı süper kapasitör yapıları geliştirildi, (2) farklı elektrolitik ortamlar incelendi, (3) tek ve çok tabakalı grafenin görünür bölgede optik özellikleri kontrol edildi, (4) kağıt üzerinde grafen tabanlı optoelektronik aygıtlar üretildi, (5) grafen ve kuantum parçacıkların birlikte kullanıldğı optoelektronik aygıtlar üretildi, (6) grafen süper kapasitörler lazer sistemlerinde kontrollü soğurucu olarak kullanıldı, (7) kızıl ötesi bölgede grafenin optik özellikleri kontrol edildi ve termal gizleme uygulamaları incelendi, (8) terahertz bölgesinde grafenin optik özellikleri incelendi ve aktif THz aygıtlar üretildi.

Bu projede elde edilen sonuçlar prestijli bilimsel dergilerde 6 makale olarak yayınlandı. Ayrıca bir kitab bölümü yayınlandı. Projede elde ettiğimiz sonuçlara dayanarak 2 yeni TÜBİTAK 1001 projesi ve bir Avrupa Birliği (ERC) projesi başlatıldı. Bu proje kapsamında yapılan bilimsel çalışmalar proje yürütücüsünün akademik kariyerine büyüt katkı sağlamıştır.

4 KAYNAKLAR

Achermann, M., M. A. Petruska, vd. 2004. "Energy-transfer pumping of semiconductor nanocrystals using an epitaxial quantum well", Nature, 429(6992), 642-646.

Ansell, D., I. P. Radko, vd. 2015. "Hybrid graphene plasmonic waveguide modulators", Nature Communications, 6.

Balci, O., E. O. Polat, vd. 2015. "Graphene-enabled electrically switchable radar-absorbing surfaces", Nature Communications, 6.

Balci, S. 2013. "Ultrastrong plasmon-exciton coupling in metal nanoprisms with J-aggregates", Optics Letters, 38(21), 4498-4501.

Balci, S., O. Balci, vd. 2016. "Dynamic tuning of plasmon resonance in the visible using graphene", Optics Letters, 41(6), 1241-1244.

Bao, W. Z., J. Y. Wan, vd. 2014. "Approaching the limits of transparency and conductivity in graphitic materials through lithium intercalation", Nat Commun, 5.

Bauer, S. 2013. "Flexible Electronics Sophisticated Skin", Nature Materials, 12(10), 871-872.

Bessiere, A., C. Marcel, vd. 2002. "Flexible electrochromic reflectance device based on tungsten oxide for infrared emissivity control", Journal of Applied Physics, 91(3), 1589-1594.

Bonaccorso, F., Z. Sun, vd. 2010. "Graphene photonics and optoelectronics", Nature Photonics, 4(9), 611-622.

Brar, V. W., M. C. Sherrott, vd. 2015. "Electronic modulation of infrared radiation in graphene plasmonic resonators", Nat Commun, 6, 7032.

Chen, Z. Y., S. Berciaud, vd. 2010. "Energy Transfer from Individual Semiconductor Nanocrystals to Graphene", Acs Nano, 4(5), 2964-2968.

Comiskey, B., J. D. Albert, vd. 1998. "An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays", Nature, 394(6690), 253-255.

Demiryont, H. and Moorehead D. 2009. "Electrochromic emissivity modulator for spacecraft thermal management", Solar Energy Materials and Solar Cells, 93(12), 2075-2078.

Dresselhaus, M. and Dresselhaus G. 1981. "Intercalation compounds of graphite", Advances in Physics, 30(2) 139-326.

Ebbesen, T. W., H. J. Lezec, vd. 1998. "Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays", Nature, 391(6668), 667-669.

Fang, H., H. A. Bechtel, vd. 2013. "Quantum of optical absorption in two-dimensional semiconductors", Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 110(29), 11688-11691.

Fei, Z., G. O. Andreev, vd. 2011. "Infrared Nanoscopy of Dirac Plasmons at the Graphene-SiO(2) Interface", Nano Letters, 11(11), 4701-4705.

Felton, S., M. Tolley, vd. 2014. "APPLIED ORIGAMI A method for building self-folding machines", Science, 345(6197), 644-646.

Gan, X. T., R. J. Shiue, vd. 2013. "High-Contrast Electrooptic Modulation of a Photonic Crystal Nanocavity by Electrical Gating of Graphene", Nano Letters, 13(2), 691-696.

Gao, Y. D., R. J. Shiue, vd. 2015. "High-Speed Electro-Optic Modulator Integrated with Graphene-Boron Nitride Heterostructure and Photonic Crystal Nanocavity", Nano Letters, 15(3), 2001-2005.

Gaudreau, L., K. J. Tielrooij vd. 2013. "Universal Distance-Scaling of Nonradiative Energy Transfer to Graphene", Nano Letters, 13(5), 2030-2035.

Granqvist, C. G. 2012. "Oxide electrochromics: An introduction to devices and materials", Solar Energy Materials and Solar Cells, 99, 1-13.

Han, S. E. and D. J. Norris. 2010. "Control of thermal emission by selective heating of periodic structures", Phys Rev Lett, 104(4), 043901.

Han, T. C., X. Bai, vd. 2014. "Experimental Demonstration of a Bilayer Thermal Cloak", Physical Review Letters, 112(5).
Han, T. C., X. Bai, vd. 2014. "Full Control and Manipulation of Heat Signatures: Cloaking, Camouflage and Thermal Metamaterials", Advanced Materials, 26(11), 1731-1734.
Hayes, R. A. and B. J. Feenstra. 2003. "Video-speed electronic paper based on electrowetting", Nature, 425(6956), 383-385.
Hennig, G. 1965. "Optical transmission of graphite compounds", J Chem Phys, 43(4), 1201-1206.
Hennig, G. R. 1965. "Optical transmission of graphite compounds", The journal of chemical physics, 43(4), 5.
Huang, Y., S. V. Boriskina, vd. 2014. "Electrically tunable near-field radiative heat transfer via ferroelectric materials", Applied Physics Letters, 105(24).
Hutchins, M. G., N. S. Butt, vd. 2001. "Infrared reflectance modulation in tungsten oxide based electrochromic devices", Electrochimica Acta, 46(13-14), 1983-1988.
Inoue, T., M. De Zoysa, vd. 2014. "Realization of dynamic thermal emission control", Nat Mater, 13(10), 928-931.
Jander, S., A. Kornowski, vd. 2011. "Energy Transfer from CdSe/CdS Nanorods to Amorphous Carbon", Nano Letters, 11(12), 5179-5183.
Ju, L., B. S. Geng, vd. 2011. "Graphene plasmonics for tunable terahertz metamaterials", Nature Nanotechnology, 6(10), 630-634.
Jun, Y. C., T. S. Luk, vd. 2014. "Doping-tunable thermal emission from plasmon polaritons in semiconductor epsilon-near-zero thin films", Applied Physics Letters, 105(13).
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.
Kakenov, N., O. Balci, vd. 2015. "Broadband terahertz modulators using self-gated graphene capacitors", Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 32(9), 1861-1866.
Kakenov, N., T. Takan, vd. 2015. "Graphene-enabled electrically controlled terahertz spatial light modulators", Optics Letters, 40(9), 1984-1987.
Kaltenbrunner, M., T. Sekitani, vd. 2013. "An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics", Nature, 499(7459), 458.
Kang, S. J., C. Kocabas, vd. 2007. "High-performance electronics using dense, perfectly aligned arrays of single-walled carbon nanotubes", Nature Nanotechnology, 2(4), 230-236.
Kats, M. A., R. Blanchard, vd. 2013. "Vanadium Dioxide as a Natural Disordered Metamaterial: Perfect Thermal Emission and Large Broadband Negative Differential Thermal Emittance", Physical Review X, 3(4).
Kim, D. H., Y. S. Kim, vd. 2009. "Ultrathin Silicon Circuits With Strain-isolation Layers and Mesh Layouts for High-Performance Electronics on Fabric, Vinyl, Leather, and Paper", Advanced Materials, 21(36), 3703-+.
Kim, D. H., N. S. Lu, vd. 2011. "Epidermal Electronics", Science, 333(6044), 838-843.
Kim, J., H. Son, vd. 2012. "Electrical Control of Optical Plasmon Resonance with Graphene", Nano Letters, 12(11), 5598-5602.
Kim, R. H., D. H. Kim, vd. 2010. "Waterproof AlInGaP optoelectronics on stretchable substrates with applications in biomedicine and robotics", Nature Materials 9(11), 929-937.
Kim, T. H., K. S. Cho, vd. 2011. "Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing", Nature Photonics 5(3), 176-182.
Ko, H. C., M. P. Stoykovich, vd. 2008. "A hemispherical electronic eye camera based on compressible silicon optoelectronics", Nature, 454(7205), 748-753.

Koppens, F. H. L., D. E. Chang, vd. 2011. "Graphene Plasmonics: A Platform for Strong Light-Matter Interactions", Nano Letters 11(8), 3370-3377.
Kreit, E., L. M. Mathger, vd. 2013. "Biological versus electronic adaptive coloration: how can one inform the other?", Journal of the Royal Society Interface, 10(78).
Lampert, C. M. 1984. "Electrochromic Materials and Devices for Energy-Efficient Windows", Solar Energy Materials, 11(1-2), 1-27.
Laroche, M., R. Carminati, vd. 2006. "Coherent thermal antenna using a photonic crystal slab", Physical Review Letters, 96(12).
Lee, E. J., S. Y. Choi, vd. 2015. "Active control of all-fibre graphene devices with electrical gating", Nature Communications, 6.
Lee, J., W. Bao, vd. 2014. "Switching Individual Quantum Dot Emission through Electrically Controlling Resonant Energy Transfer to Graphene", Nano Letters, 14(12), 7115-7119.
Li, H., K. Xie, vd. 2009. "Variable emissivity infrared electrochromic device based on polyaniline conducting polymer", Synthetic Metals, 159(13), 1386-1388.
Liu, M., X. B. Yin, vd. (2011), "A graphene-based broadband optical modulator", Nature 474(7349), 64-67.
Luo, C. Y., A. Narayanaswamy, vd. 2004. "Thermal radiation from photonic crystals: A direct calculation", Physical Review Letters, 93(21).
Majumdar, A., J. Kim, vd. 2013. "Electrical Control of Silicon Photonic Crystal Cavity by Graphene", Nano Letters, 13(2), 515-518.
Mak, K. F., L. Ju, vd. 2012. "Optical spectroscopy of graphene: From the far infrared to the ultraviolet", Solid State Communications, 152(15), 1341-1349.
Martinez, A. W., S. T. Phillips, vd. 2010. "Diagnostics for the Developing World: Microfluidic Paper-Based Analytical Devices", Analytical Chemistry, 82(1), 3-10.
Monk, P. M. S., Mortimer, R. J. & Rosseinsky, D. R. 2007. "Electrochromism and Electrochromic Devices", Cambridge, Cambridge Univ. Press.
Morin, S. A., R. F. Shepherd, vd. 2012. "Camouflage and Display for Soft Machines", Science, 337(6096), 828-832.
Mortimer, R. J. 2011. "Electrochromic Materials", Annual Review of Materials Research, Vol 41 41, 241-268.
Nair, R. R., P. Blake, vd. 2008. "Fine structure constant defines visual transparency of graphene", Science, 320(5881), 1308.
Nair, R. R., P. Blake, vd. 2008. "Fine structure constant defines visual transparency of graphene", Science, 320(5881), 1308-1308.
Novoselov, K. S., A. K. Geim, vd. 2004. "Electric field effect in atomically thin carbon films", Science, 306(5696), 666-669.
Pala, R. A., K. T. Shimizu, vd. 2008. "A nonvolatile plasmonic switch employing photochromic molecules.", Nano Letters, 8(5), 1506-1510.
Phare, C. T., Y. H. D. Lee, vd. 2015. "Graphene electro-optic modulator with 30 GHz bandwidth", Nature Photonics, 9(8), 511-+.
Polat, E. O., O. Balci, vd. 2015. "Synthesis of Large Area Graphene for High Performance in Flexible Optoelectronic Devices", Scientific Reports, 5.
Polat, E. O., O. Balci, vd. 2014. "Graphene based flexible electrochromic devices", Scientific Reports, 4.
Polat, E. O. and C. Kocabas (2013). "Broadband Optical Modulators Based on Graphene Supercapacitors", Nano Letters, 13(12), 5851-5857.
Prasai, D., A. R. Klots, vd. 2015. "Electrical Control of near-Field Energy Transfer between Quantum Dots and Two-Dimensional Semiconductors", Nano Letters, 15(7), 4374-4380.
Ramachandran, V. S., C. W. Tyler, vd. 1996. "Rapid adaptive camouflage in tropical flounders." Nature, 379(6568), 815-818.
Raman, A. P., M. A. Anoma, vd. 2014. "Passive radiative cooling below ambient air temperature under direct sunlight", Nature, 515(7528), 540-544.

Rogers, J. A., Z. Bao, vd. 2001. "Paper-like electronic displays: Large-area rubber-stamped plastic sheets of electronics and microencapsulated electrophoretic inks", Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 98(9), 4835-4840.
Salihoglu, O., S. Balci, vd. 2012. "Plasmon-polaritons on graphene-metal surface and their use in biosensors", Applied Physics Letters, 100(21).
Samanta, A., Y. D. Zhou, vd. 2014. "Fluorescence Quenching of Quantum Dots by Gold Nanoparticles: A Potential Long Range Spectroscopic Ruler", Nano Letters, 14(9), 5052-5057.
Sauvet, K., L. Sauques, vd. 2009. "IR electrochromic WO(3) thin films: From optimization to devices". Solar Energy Materials and Solar Cells, 93(12), 2045-2049.
Schittny, R., M. Kadic, vd. 2013. "Experiments on Transformation Thermodynamics: Molding the Flow of Heat", Physical Review Letters, 110(19).
Schuller, J. A., T. Taubner, vd. 2009. "Optical antenna thermal emitters", Nature Photonics, 3(11), 658-661.
Siegel, A. C., S. T. Phillips, vd. 2009. "Thin, lightweight, foldable thermochromic displays on paper" Lab on a Chip, 9(19), 2775-2781.
Solanki, A. K., A. Kashyap, vd. 1996. "Band structure and optical properties of graphite", Solid State Communications, 100(9), 645-649.
Somani, P. R. and S. Radhakrishnan 2003. "Electrochromic materials and devices: present and future", Materials Chemistry and Physics, 77(1), 117-133.
Sonmez, G. (2005). "Polymeric electrochromics." Chemical Communications(42): 5251-5259.
Steckl, A. J. 2013. "Circuits on Cellulose", IEEE Spectrum, 50(2), 48-+.
Sterl, F., N. Strohfeldt, vd. 2015. "Magnesium as Novel Material for Active Plasmonics in the Visible Wavelength Range" Nano Letters, 15(12), 7949-7955.
Sun, Z., A. Martinez, vd. 2016. "Optical modulators with 2D layered materials", Nat Photon 10(4), 227-238.
Taft, E. A., and H. R. Philipp. 1965. "Optical properties of graphite", Physical Review, 138(1A), A197.
Tsai, M. W., T. H. Chuang, vd. 2006. "High performance midinfrared narrow-band plasmonic thermal emitter", Applied Physics Letters, 89(17).
Tunkara, E., C. Albayrak, vd. 2014. "Highly Proton Conductive Phosphoric Acid-Nonionic Surfactant Lyotropic Liquid Crystalline Mesophases and Application in Graphene Optical Modulators", Acs Nano, 8(10), 11007-11012.
Vassant, S., I. M. Doyen, vd. 2013. "Electrical modulation of emissivity", Applied Physics Letters 102(8).
Wang, C. J., M. Shim, vd. 2001. "Electrochromic nanocrystal quantum dots", Science 291(5512), 2390-2392.
Wang, F., C. F. Chen, vd. 2011. "Controlling inelastic light scattering quantum pathways in graphene", Nature, 471(7340), 617-620.
Wang, F., Y. B. Zhang, vd. 2008. "Gate-variable optical transitions in graphene", Science, 320(5873), 206-209.
White, M. S., M. Kaltenbrunner, vd. 2013. "Ultrathin, highly flexible and stretchable PLEDs", Nature Photonics, 7(10), 811-816.
Winkler, J. R. 2013. "FRETting over the Spectroscopic Ruler", Science, 339(6127), 1530-1531.
Xiao, L., H. Ma, vd. 2015. "Fast Adaptive Thermal Camouflage Based on Flexible VO2/Graphene/CNT Thin Films", Nano Letters, 15(12), 8365-8370.
Yao, Y., M. A. Kats, vd. 2013. "Broad Electrical Tuning of Graphene-Loaded Plasmonic Antennas", Nano Letters, 13(3), 1257-1264.
Yu, C. J., Y. H. Li, vd. 2014. "Adaptive optoelectronic camouflage systems with designs inspired by cephalopod skins", Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 111(36), 12998-13003.

Zhang, X., M. Liu, vd. 2011. "A graphene-based broadband optical modulator", Nature, 474(7349), 64-67.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. COŞKUN KOCABAŞ
Proje No:	113F278
Proje Başlığı:	Farklı Kapasitör Yapıları Kullanılarak Grafenin Optik Özelliklerinin Ayarlanması
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İHSAN DOĞRAMACI BİLKENT Ü. FEN F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/02/2014 - 15/02/2017
Onaylanan Bütçe:	438030.0
Harcanan Bütçe:	383668.71
Öz:	Grafenin atomik kalınlığı, optik geçirgenliği, geniş bir spektrumda ışığı soğurması ile birlikte elektriksel olarak kontrol edilebiliyor olması yeni nesil optoelektronik aygıtlar için bir platform oluşturmaktadır. Işık-grafen etkileşmesi bantlar arası ve bant içi elektronik geçişler ile belirlenmektedir. Grafenin Fermi enerjisinin elektriksel olarak ayarlanmasıyla bu elektronik geçişler kontrol edilebilir. Özellikle Fermi enerjisi gelen ışığın energisinin yarısı kadar değiştiğinde bantlar arası elektronik geçiş kapanır ve grafen optik olarak geçirgen hale gelir. Bu şekilde, grafenin optik özelliklerini elektrik ile kontrol etmek yeni nesil optoelektronik aygıtların üretilmesine olanak sağlamaktadır. Fakat bu aygıtların görünür bölgede çalışması için çok yüksek yük yoğunluklarına ulaşılması gerekmektedir. Literatürdeki çalışmalar genel olarak dielektrik kapasitör kullanarak optik modülasyon elde etmeye çalışmaktadır. Fakat kullanılan dielektrik kapsitörler, elektriksel kırılma nedeniyle bu aygıtların görünür bölgede çalışmasını engellemektedir. Bu proje kapsamında farklı kapsitör yapıları kullanarak grafenin üzerindeki yük yoğunluğu 1014 1/cm2 ve Fermi enerjisi 1 eV seviyelerine kadar kontol edildi. Bu sayede görünür bölgeden terahertz bölgesine kadar geniş bir spektrumda optik özellikleri voltaj ile değişebilen aygıtlar üretildi. Projede elde edilen sonuçlar ana başlıklarıyla şu şekilde özetlenebilir; (1) farklı süper kapasitör yapıları geliştirildi, (2) farklı elektrolitik ortamlar incelendi, (3) tek ve çok tabakalı grafenin görünür bölgede optik özellikleri kontrol edildi, (4) kagıt üzerinde grafen tabanlı optoelektronik aygıtlar üretildi, (5) grafen ve kuantum parçacıkların birlikte kullanıldığı optoelektronik aygıtlar üretildi, (6) grafen süperkapasitörler lazer sistemlerinde kontrollü soğurucu olarak kullanıldı, (7) kızıl ötesi bölgede grafenin optik özellikleri kontrol edildi ve termal kamuflaj uygulamaları incelendi, (8) terahertz bölgesinde grafenin optik özellikleri incelendi ve aktif terahertz aygıtlar üretildi. Bu projede elde edilen sonuçlar prestijli bilimsel derğilerde 6 makale ve bir kitab bölümü olarak yayınlandı. Projede elde ettiğimiz sonuçlara dayanarak 2 yeni TÜBİTAK 1001 projesi ve bir Avrupa Birliği (ERC) projesi başlatıldı. Bu proje kapsamında yapılan bilimsel çalışmalar proje yürütücüsünün akademik kariyerine büyüt katkı sağlamıştır.
Anahtar Kelimeler:	Grafen, optik, optoelektronik, 2-boyutlu yarıiletkenler, alan etkili transistör, süperkapasitör
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

TÜBİTAK