



**GRAFEN TABANLI ELEKTROKROMİK
AYGITLARIN IN-SİTU KARAKTERİZASYONU**

Pınar KÖÇ

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Katıhal Fiziği Bilim Dalı

Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

Doç. Dr. Coşkun KOCABAŞ

2017

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**GRAFEN TABANLI ELEKTROKROMİK AYGITLARIN IN-SİTU
KARAKTERİZASYONU**



Pınar KÖÇ

**FİZİK ANABİLİM DALI
Katıhal Fiziği Bilim Dalı**

**ERZURUM
2017**

Her Hakkı Saklıdır



**T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TEZ ONAY FORMU

**GRAFEN TABANLI ELEKTROKROMİK AYGITLARIN IN-SİTU
KARAKTERİZASYONU**

Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN danışmanlığında - Doç. Dr. Coşkun KOCABAŞ ortak danışmanlığında Pınar KÖÇ tarafından hazırlanan bu çalışma, 09/06/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı, Katıhal Fiziği Dalı'nda Doktora Lisans tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

Üye : Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN

Üye : Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK

Üye : Prof. Dr. Rıdvan KARAPINAR

Üye : Prof. Dr. Emin BACAKSIZ

Üye : Doç. Dr. Coşkun KOCABAŞ

Üye : Doç. Dr. Tevhit KARACANLI

İmza

İmza

İmza

İmza

İmza

İmza

İmza

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 03./08./2017 tarih ve 31./.../12 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

GRAFEN ESASLI ELEKTROKROMİK CİHAZLARININ IN-SİTU KARAKTERİZASYONU

Pınar KÖÇ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Kathal Fiziği Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN
Ortak Danışman: Doç. Dr. Coşkun KOCABAŞ

Elektrokromik (EC) malzemeler ve elektrolitler bir elektrokromik cihazda (ECD) en zorunlu ve aktif bileşenlerdir. EC malzemeler, redoks reaksiyonları vasıtasıyla belli bir dalga boyu aralığında kendi ışık Emilimi özelliklerini tersine değiştirebilir. Elektrokromik aygıtın bütün yüzeyleri kavrayabilecek kadar esnek olması ve farklı optik bölgelerinde özelliklere sahip olması oldukça arzu edilen bir durumdur. Grafen esnek olmasının yanısıra görünür, kızıl ötesi ve mikrodalga gibi üç optik bölgede optik özellikleri olan nadir materyallerden biridir.

Tez kapsamında çok katmanlı grafen (multi layer graphene (MLG)) elektrotlar kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile dört farklı sıcaklıkta nikel alttaşlar üzerine sentezlendi. Büyütme sıcaklığında oluşturulan değişim ile dört farklı kalınlıkta MLG elektrot elde edildi. MLG elektrotlar Polivinil klorür (PVC) ve iki farklı polietilen alttaş üzerine ısıl laminasyon ve su banyosu ile transfer edildi. MLG elektrotlar kullanılarak oluşturulan elektrokromik aygıtların optik (FTIR ve Raman spektroskopisi), yapısal (X-ışını kırınım (XRD), Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Enerji dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) ve Atomik kuvvet Mikroskobu (AFM)), aygıt yaşam süresi (görünür bölge dedektörü) ve elektriksel karakterizasyonları (dört nokta prob (Four probe)) farklı ölçüm teknikleriyle karakterize edilmiştir. MLG elektrotların kalınlığı arttıkça araya ekleme voltaj değeri artarken, tabaka direncinin azaldığı görüldü. Uygulanan potansiyel değeri arttıkça grafen elektrotların optik geçirgenliklerinin arttığı +5V değerinde maksimum olduğu sonucuna ulaşıldı. İkinci kısımda farklı anyon ve katyon içeriğine sahip imidazolium, amonyum ve pirilidinyum bazlı dört farklı elektrolit kullanılarak oluşturulan MLG elektrot tabanlı elektrokromik aygıtların değişen elektrolite bağlı olarak performansları karakterize edildi. Kristal yapı analizleri sonucu grafenin n-doping durumunu elde etmenin p-doping durumuna göre daha yüksek voltaj değeri gerektirdiği sonucuna ulaşıldı. Ayrıca tez kapsamında geliştirilen ve oldukça pratik bir yapı olan eş düzlemli elektrot yapısı elektrokromik aygıt tasarımında kolaylıklar sağlamaktadır.

2017, 154 sayfa

Anahtar Kelimeler: Grafen, Elektrokromik Aygıt, Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD), Elektrolit, Araya ekleme

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

IN-SITU CHARACTERIZATION OF GRAPHENE BASED ELECTROCHROMIC DEVICES

Pınar KÖÇ

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Physic
Department of Solid State Physics

Supervisor: Prof.Dr. Sebahattin TÜZEMEN
Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Coşkun KOCABAŞ

Electrochromic (EC) materials and electrolytes are the most imperative and active components in an electrochromic device (ECD). EC materials are able to reversibly change their light absorption properties in a certain wavelength range via redox reactions. It is highly desirable that the electrochromic device be flexible enough to grasp surfaces and be used in different optical fields. Grafen is one of the rare materials that have flexible properties as well as optical properties in three optical regions such as visible region, infrared and microwave region.

In the thesis, multi layer grafen (MLG) electrodes were synthesized on nickel substratum at four different temperatures by chemical vapor deposition method. MLG electrodes that have four different thickness were obtained via change in the growth temperature. MLG electrodes were first transferred on polyvinyl chloride (PVC) and two different polyethylene substrates for flexible electrochromic device construction by thermal lamination and water bath. Characterizations of electrochromic devices formed using MLG electrodes were characterized by different measurement techniques, such as optical (FTIR and Raman spectroscopy), structural (X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and Atomic Force Microscopy (AFM)) life time (visible region detector) and electrical characterizations (four probe). According to optical measurements; As the thickness of the MLG electrodes increased, the intercalation voltage value increased, while the layer resistance decreased. In addition, as the applied potential increases, the optical permeability of the grafic electrodes increases, reaching the maximum at + 5V. In the second part, MLG electrode-based electrochromic devices formed using four different electrolytes with different anion and cation contents were characterized by varying electrolyte performance. Crystal structure analysis has been achieved to obtain the n-doping state of the resultant graphite, which requires a higher voltage value than the p-doping state. Furthermore pratical co-planer electrot structure is used because it allows desing of the electromic device easily.

2017, 154 pages

Keywords: Graphene, Electrochromic Device, Chemical Vapor Deposition (CVD), Electrolyte, Intercalation

TEŞEKKÜR

Doktora çalışması olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde yapılmıştır.

Çalışmalarımın her safhasında her türlü desteği sağlayan çok değerli danışman hocalarım Sayın Prof. Dr. Sebahahtin TÜZEMEN ve Sayın Doç. Dr. Coşkun KOCABAŞ'a ve kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Atilla AYDINLI'ya derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

Aralarına katıldığım ilk günden beri gösterdikleri ilgi ve desteklerinden dolayı Sayın Dr. Murat Yıldırım, Sayın Dr. Evgania Kovalska, Sayın Dr. Osman BALCI, Sayın Dr. Nurbek KAKENOV, Burak UZLU ve Kocabaş araştırma grubuna teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı yürüttüğüm BİLKENT Üniversitesi İLERİ ARAŞTIRMA LABORATUVARI (ARL) çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Bütün yaşantım boyunca bana karşılıksız maddi ve manevi en büyük desteği veren, hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan ve eğitimime devam etmem için beni cesaretlendiren çok kıymetli ailemin her bir üyesine sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Pınar KÖÇ

Haziran 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Karbon Ailesi	5
1.2. Grafen.....	10
1.2.1. Grafenin elektronik band yapısı	14
1.2.2. Grafenin optik özellikleri	17
1.2.2.a. İnterband (Bantlar arası) geçişler	17
1.2.2.b. Intraband (band içi) geçişler.....	19
1.3. Grafenin Elde Edimesi İçin Kullanılan Yöntemler	20
1.3.1. Mekanik ayırıştırma.....	22
1.3.2. Kimyasal ayırıştırma (Hummers metodu)	23
1.3.3. Moleküler Işın Epitaksi (Molecular Beam Epitaxy (MBE)).....	25
1.3.4. Metal ve SiC yüzeyinde grafen	25
1.3.5. Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapour deposition (CVD))	26
1.4. Grafenin intercalation (Araya ekleme).....	27
1.5. Elektrokromik Aygıtlar ve Uygulamaları.....	33
1.6. İyonik Sıvılar (Elektrolit) ve Özellikleri	39
1.6.1. Sulu elektrolitler	42
1.6.1.a. Güçlü asit elektrolitler	43
1.6.1.b. Alkali elektrolitler	43
1.6.1.c. Nötral elektrolitler	43
1.6.2. Organik elektrolitler	44
1.6.3. İyonik sıvı (IL) tabanlı elektrolitler.....	44
1.6.4. Katı veya yarı katı elektrolitler.....	47

1.6.5. Redoks aktif elektrolitler	47
2. LİTERATÜR TARAMASI	49
3. MATERYAL ve YÖNTEM	54
3.1. Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition (CVD)).....	54
3.2. Grafenin karakterizasyon Yöntemleri	59
3.2.1. X-ışını kırınımı	60
3.2.2. Atomik kuvvet mikroskobu	64
3.2.3. Taramalı elektron mikroskobu	64
3.2.4. Raman mikroskobu.....	66
3.2.5. Dört nokta probu (Four point prob).....	72
3.2.6. Fourier Transform Infrared (Kızılötesi) Spektroskopisi (FTIR)	78
4. ARAŞTIRMA BULGULAR ve TARTIŞMA	80
4.1. Esnek Grafen Tabanlı Elektrokromik Aygıt	81
4.1.1. Grafen filmlerin sentezlenmesi	81
4.1.2. Multi layer grafenin transfer prosesi	82
4.1.3. Çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıt tasarımı için uygun alttaşın belirlenmesi	84
4.1.3.a X-ışını karakterizasyonu	84
4.1.3.b. Optik karakterizasyonu.....	86
4.1.4. Polietilen alttaş üzerinde bulunan çok katmanlı grafen elektrotların karakterizasyonu	90
4.1.5. Çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıtların karakterizasyonu	95
4.1.5.a. XRD karakterizasyonu	96
4.1.5.b. Optik karakterizasyonu.....	104
4.1.5.c. Elektriksel karakterizasyonu.....	108
4.1.5.d. Aygıt performans karakterizasyonu	110
4.2. Elektrokromik Aygıtlarda Kullanılan Elektrolitin Etkisi	114
4.2.1. Optik karakterizasyonu.....	116
4.2.2. Elektriksel karakterizasyon	119
4.2.3. XRD karakterizasyonu	121
4.2.4. Aygıt performansı.....	125

5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	137
KAYNAKLAR	147
ÖZGEÇMİŞ	155



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

a	Alfa
$\text{\AA}$	Angstrom
Ar	Argon gazı
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
c	Işık hızı
$^{\circ}\text{C}$	Derece
cm	Santimetre
C_8K	Potasyum
CH_4	Metan gazı
CNT	Karbon Nano Tüp
Co	Kobalt
Cr	Krom
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
d	Tabakalar arası mesafe
e	Elektron
E_F	Fermi enerjisi
EDX	Enerji dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
Fe	Demir
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
FWHM	Yarı yükseklikte tam genişlik
GaAs	Galyum Arsenid
GaTe	Galyum Tellür
H	Hidrojen
h	Planck sabiti
IL	İyonik sıvı
InSe	İndiyum Selen
LED	Işık yayan diyet
Li	Lityum
MCNT	Multi layer karbon nanotüp

MLG	Çok katmanlı grafen
MOSFET	Metal Oksit Yarıiletkenli Alan Etkili Transistör
NIR	Yakın infrared bölge
nm	Nanometre
Ω	ohm
PVC	Polivinil klorür
s	Saniye
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
Si	Silisyum
$sp\ sp^2\ sp^3$	Hibrit orbitaller
Ti	Titanyum
UV	Ultraviyole
XRD	X-Işını Kırınım
V	Volt
ZnO	Çinko oksit
ZrO ₂	Zirkonyum oksit
yy	Yüzyıl
γ^o	Sıçrama Enerjisi
k	Momentum vektörü
eV	Elektrovolt
η	Renklendirme etkisi
$\mu_n - \mu_p$	Elektron ve hol mobilitesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Karbon atomunun sp sp^2 sp^3 hibrit orbitalleri.....	6
Şekil 1.2. Fulleren türevleri (a) fulleren tuzları, (b) ekzohedral uzantılı, (c) açık kafes, (d) quasi (e) hetero ve (f) endohedral fullerenler.....	8
Şekil 1.3. Karbon nanotüp görüntüleri.....	9
Şekil 1.4. Grafen ve grafen türevi yapılar.....	10
Şekil 1.5. Grafenin sahip olduğu ayrıcalıklı özelliklerine göre teknolojik uygulamalarda kullanım alanları.....	13
Şekil 1.6. (a) A ve B türü iki farklı atom içeren grafenin birim hücresinin sistematik diyagramı (b) Birinci Brillouin bölgesinin şematik diyagramı	15
Şekil 1.7. Grafen birim hücresinin elektronik enerji dağılımı (b) Grafen kristalinin bölmeleri γ_0^1 , γ_0^2 ve γ_0^3 carbon atomunun sırasıyla birinci ikinci ve üçüncü derece en yakın komşu atomları arası sıçrama enerjisi	16
Şekil 1.8. Pauli ilkesi. (a) Interband elektronik geçişler $2E_F$ değerinden daha fazla enerji değerine sahip bir fotonun soğrulması ile valans bandındaki bir elektronun iletkenlik bandına geçmesi ile oluşur. (b) Bu soğrulma grafenin enerjisi fotonun enerjisinden daha fazla olduğunda vuku bulmaz...	18
Şekil 1.9. Bir, iki ve üç tabaka grafene ait transmission spektrumu ve optik görüntü ...	19
Şekil 1.10. Bant içi elektronik geçişler (a) fotonlar iletkenlik bandında bulunan yük taşıyıcıları tarafından absorbe edilir. (b)Absorbsiyon daha fazla taşıyıcı oluşmasına neden olur ve iletim bandındaki absorpsiyonu artırır	20
Şekil 1.11. (a) Mekaniksel ayrışma yöntemi ile elde edilen grafen filmin AFM görüntüsü (Novoselov <i>et al.</i> 2004 306,666 Science' ın izni ile) (b) Tez çalışması kapsamında farklı boyutlarda sentezlenen ve PVC, cam ve polietilen üzerine transfer edilen tek tabaka grafenin görüntüsü	21
Şekil 1.12. Grafen filmlerin elde ediliş yöntemlerinin şematik gösterimi.....	22
Şekil 1.13. Geliştirilmiş Hummers metodu ile elde edilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksite ait Raman spektrumu.....	25
Şekil 1.14. Grafitin hekzagonal ve rombohedral istiflenme dizilimi.....	28
Şekil 1.15. Grafen intercalation bileşiklerin şematik gösterimi.....	29

Şekil 1.16. Farklı aşama evreleri ile grafit intercalation	30
Şekil 1.17. Grafitin C_8K alkali metal bileşiği ile intercalation	32
Şekil 1.18. Termokromik malzeme ile kaplı kupa	33
Şekil 1.19. Elektrokromik cihazın şematik gösterimi	38
Şekil 1.20. Optik aygıtların performansı üzerinde iyonik sıvıların etkisi	40
Şekil 1.21. Elektrolitlerin Sınıflandırılması	41
Şekil 1.22. İyonik sıvıların temel türleri	45
Şekil 1.23. İyonik sıvılarda yaygınca kullanılan anyon ve katyon türleri	46
Şekil 2.1. Choi ve ekibi tarafından oluşturulan grafen tabanlı elektrokromik aygıt şeması ve -4V altında aygıtta meydana gelen renk değişimi	52
Şekil 3.1. (a) Farklı sıcaklık değerlerinde nikel alttaş üzerine CVD yöntemi ile elde edilen grafen filmlerin cam üzerine transferi sonrası, Raman XRD ve Optik geçirgenlik (b) 950°C sıcaklıkta farklı sürelerde elde edilen filmlerin optik geçirgenlik ölçümleri	56
Şekil 3.2. Farklı soğutma oranları ile metal yüzeyinde karbon atomlarının birikmesi ...	57
Şekil 3.3. Tek tabaka ve çok tabaka grafenin kimyasal buhar biriktirme yönteminde büyüme mekanizması	58
Şekil 3.4. Grafen tabanlı elektrokromik aygıtların karakterizasyonu için kullanılan yöntemler	60
Şekil 3.5. Bir kristal tarafından oluşturulan X-ışınları kırınımı	62
Şekil 3.6. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile (a) bakır üzerine sentezlenen ve daha sonra ZrO_2 üzerine transfer edilen tek tabaka grafenin (b) 950°C Nikel üzerine sentezlenen çok katmanlı grafenin transfer öncesi nikel üzerinde SEM görüntüsü	66
Şekil 3.7. Bir, iki ve üç tabaka grafenin birim hücre görüntüleri ve enerji momentum grafikleri	68
Şekil 3.8. Tek tabaka grafen birim hücresinin fonon modları	69
Şekil 3.9. Raman piklerinin oluşumunun şematize gösterimi	70
Şekil 3.10. Tabaka sayısına bağlı olarak (a) Raman Spektrumu (b) G pik şiddeti (c) I_{2D}/I_G ve I_D/I_G oranları	72
Şekil 3.11. (a) iki uçlu (b) dört uçlu direnç ölçüm sistemleri	73
Şekil 3.12. (a) bir (b) iki ve (c) dört nokta prob ile akım voltaj ölçümleri	74

Şekil 3.13. Grafen ince filmlerin ve grafen tabanlı elektrokromik aygıtların karakterizasyonu için kullanılan bilgisayar kontrollü dört nokta prob sistemi.....	77
Şekil 3.14. FTIR spektroskopisinin şematik gösterimi.....	79
Şekil 4.1. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile elde edilen çok tabakalı grafen filmlerin ısıl laminasyon ve su banyosu ile transfer prosesleri	83
Şekil 4.2. (a) PVC (b) Polietilen üzerine transfer edilen çok katmanlı grafen filmlerin XRD spektrumları	85
Şekil 4.3. PVC ve 25-50 µm kalınlığına sahip polietilen alttaşların FTIR spektrumları.....	86
Şekil 4.4. (a) PVC (b) polietilen üzerine transfer edilen grafen filmlerin Raman spektrumları ve G pik pozisyonunun büyütme sıcaklığına bağlı olarak değişimi	88
Şekil 4.5. 25 ve 50 µm kalınlığa sahip polietilen üzerine transfer edilen çok katmanlı grafen elektrotların XRD spektrumu.....	90
Şekil 4.6. (a) Büyütme sıcaklığına bağlı olarak optik geçirgenlik (b) tabaka sayısına bağlı olarak tabaka direnci ve absorpsiyon (c) Yüzey SEM görüntüsü ve EDX analizi (d) 950°C’de büyütülen grafen filmin AFM ve enine kesit görüntüsü.....	93
Şekil 4.7. Bükülme sayısına bağlı olarak farklı sıcaklıklarda büyütülen ve (a) ısıl laminasyon yöntemi ile transfer edilen çok katmanlı grafen elektrotların bükülme sonrası direnç değerinde meydana gelen değişim ve yüzey SEM görüntüsü (b) su banyosu yöntemi ile transfer edilen çok katmanlı grafen elektrotların direnç değerinde meydana gelen değişim bükülme sonrası yüzey SEM görüntüsü	94
Şekil 4.8. XRD ve optik geçirgenlik ölçümleri için kullanılan şeffaf polietilen üzerine ısıl laminasyon yöntemi ile transfer edilen grafen tabanlı elektrokromik aygıt yapısı ve ölçüm esnasında aygıtın +5V altında görüntüsü.....	96
Şekil 4.9. (a) AB hekzagonal dizilime sahip grafen tabakalar (b) araya ekleme işleminden sonra oluşan tabaka düzlemine dik quazi elektriksel alan	97

Şekil 4.10. Farklı sıcaklıklarda büyütülen çok katmanlı grafen elektrotların değişen uygulama voltajına karşın donör ve akseptör katkılama işlemi sonucu XRD spektrumu değişimi.....	99
Şekil 4.11. Farklı büyütme sıcaklıklarında elde edilen grafen tabanlı elektrokromik aygıtların değişen uygulama voltajına bağlı olarak optik geçirgenlik değişimi	104
Şekil 4.12. Düzlemsel yapıya sahip çok katmanlı grafen elektrotlarda artı elektrot olarak kullanılan bölgenin değişmesi sonucu 5V altında elektrokromik aygıtın görüntüsü.....	106
Şekil 4.13. Farklı sıcaklıklarda büyütülen çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıtların uygulama voltajına karşın raman spektrum değişimi	107
Şekil 4.14. Dört nokta prob ölçümleri için kullanılan elektrokromik aygıt dizaynı ve aygıtın 0V ve +3,5V uygulama voltajı altında fotoğrafı	108
Şekil 4.15. Farklı kalınlıkta çok katmanlı grafen elektrotlar ile oluşturulan grafen tabanlı elektrokromik aygıtların dört nokta prob yöntemiyle gerçekleştirilen tabaka direnç değişimi ölçümleri.....	109
Şekil 4.16. Çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıtın şarj ve disşarj karakteristiği (a) Aygıtın farklı çalışma zaman aralıklarında optik anahtarlama karakteristiği (b) Voltaj uygulama süresinin optik geçirgenliğe etkisi (c) şarj ve deşarj zaman sabitleri.....	111
Şekil 4.17. Çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıtın (a) farklı tarama aralığında (b) farklı boyutlarda akım voltaj karakteristiği	113
Şekil 4.18. Farklı elektrolit sıvılar ile oluşturulan çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıtların uygulanan voltaja karşı optik geçirgenlik değişimi	116
Şekil 4.19. Farklı elektrolitler ile oluşturulan elektrokromik aygıtların uygulanan potansiyel değerine karşın raman spektrumu değişimi	118
Şekil 4.20. Farklı iyonik sıvıların kullanıldığı çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıtların uygulanan voltaj değerine karşın 1. ve 2. taramada tabaka direncinde meydana gelen değişim	120

Şekil 4.21. Dört farklı iyonik sıvı ile oluşturulan elektrokromik aygıtların ilk olarak artıdan eksiye daha sonrada eksiden artıya doğru yapılan XRD analizleri	123
Şekil 4.22. Dört farklı elektrolit ile oluşturulan elektrokromik aygıtların -1/3V ve -1/3,5V tarama aralığında anahtarlama performansları (a) Farklı çalışma zamanı aralığında Şarj ve De-şarj performansları (b) Potansiyel uygulama süresine bağlı olarak optik geçirgenlik performansı (c) Tek bir anahtarlama için optik geçirgenlik performansları	133
Şekil 4.23. Dört farklı elektrolit ile oluşturulan elektrokromik aygıtların farklı tarama aralığında akım voltaj karakteristiği.....	135
Şekil 5.1. Büyütme sıcaklığına bağlı olarak artıdan eksiye ve eksiden artıya doğru yapılan XRD tarama işlemlerinde Intercalation voltaj değerleri	139
Şekil 5.2. Farklı büyütme sıcaklıklarında elde edilen çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıtların 850 nm de uygulanan potansiyele bağlı olarak optik geçirgenlik değişimi.....	140
Şekil 5.3. Farklı büyütme sıcaklıklarında elde edilen çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıtların intercalation prosesi öncesi ve sonrası tabaka direnç değerleri	141
Şekil 5.4. Farklı iyonik sıvıların uygulama voltajına bağlı olarak 850 nm de optik geçirgenlik değişimleri ve optik geçirgenliğin maksimum ve minimum değerleri.....	143
Şekil 5.5. Farklı iyonik sıvılar ile oluşturulan elektrkromik aygıtların maksimum ve minimum tabaka direnci ve yüzdelik direnç değişimi	145
Şekil 5.6. 5x5 cm ² alana sahip co-planer aygıt yapısına sahip çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıtın 0V/3V/3,5V uygulama potansiyeli altında fotoğrafı.....	146

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. CVD yöntemi ile büyütülen multi layer grafen filmlerin büyütme parametreleri	82
Çizelge 4.2. Artı voltajdan eksi voltaja doğru yapılan kristal yapı taramasında kristal yapı parametreleri	101
Çizelge 4.3. Eksi voltajdan artı voltaja doğru yapılan kristal yapı taramasında kristal yapı parametreleri	102
Çizelge 4.4. Elektrokromik aygıt yapılarında kullanılan elektrolitlerin yapısal özellikleri ve kimyasal gösterimleri.....	114
Çizelge 4.5. Farklı iyonik sıvılar ile oluşturulan elektrokromik aygıtların artıdan eksiye doğru yapılan tarama işlemi sonucu kristal yapı parametreleri	123
Çizelge 4.6. Farklı iyonik sıvılar ile oluşturulan elektrokromik aygıtların eksiden artıya doğru yapılan tarama işlemi sonucu kristal yapı parametreleri	124
Çizelge 5.1. Farklı elektrolitler ile oluşturulan elektrokromik aygıtların anahtarlama özellikleri (şarj ve deşarj özellikleri).....	146

1. GİRİŞ

Makro boyutta yürütülen çalışmalarda oldukça sıklıkla kullanılan klasik mekanik kuralları, ilerleyen teknoloji ve artan gereksinimlerden dolayı meydana gelen boyut küçülmesiyle birlikte mikro ve özellikle nano boyutlarda yetersiz kalmaya başlamıştır. Git gide içinden çıkılmaz bir hal alan bu durum 20. yy' ın ilk yıllarında kuantum fiziğinin ortaya çıkması ile olumlu yönde gelişmeler göstermiştir. Yeni araştırma alanlarının ve farklı malzeme türevlerinin ortaya çıkması bütün araştırma alanlarında olduğu gibi yoğun madde fiziğinde de karşılaşılan umut verici durumlardan bir kaçıdır. Malzemelerin elektriksel iletkenliklerine göre iletken, yalıtkan ve yarıiletken diye sınıflandırılması ile yarıiletken teknolojisinin temelleri atılmış oldu. Yürütülen çalışmalarda ışık yayan diyot (Light Emitted Diode (LED)), Metal Oksit Yarıiletkenli Alan Etkili Transistör (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor (MOSFET)), güneş pilleri gibi birçok devre elemanının yapısında elemental veya bileşik yapıda bulunan Si, GaAs, InSe, GaTe, ZnO gibi birbirlerine kıyasla oldukça farklı elektriksel ve optik özelliklere sahip yarıiletkenler sıklıkla kullanılmaktadır.

Teknolojiler ve ekonomi, kullanılan aygıtın boyutlarında, bir çip üzerinde bulunan transistörün sayısında veya vakum tüplerinden yarıiletken teknolojiye geçiş gibi değişimler sayesinde gelişim göstermektedir. Bu tür devrim yaratan yeniliklerin arkasındaki teknolojiler, genellikle birçok açıdan bizlerin yaşantısını değiştiren ve varlığımızın her köşesine nüfuz eden evrensel çok yönlü uygulamalar aracılığı ile karakterize edilir. Özellikle günlük hayatımızda sıklıkla kullandığımız taşınabilir veya sabit kullanım olanağına sahip elektronik donanımlar, artan enerji ve çevresel zorluklardan dolayı olabildiğince küçük boyutlarda, sürdürülebilir ve yenilenebilir olmaları gerekmektedir. Yaygın olarak kullanılan yarıiletkenler bu ihtiyacı karşılamada yetersiz kaldıkları için, özellikle elektriksel ve optik uygulamalarda enerjiyi dönüştüren ve tasarruf edebilen malzemelere ve alternatif aygıt uygulamalarına gereksinim gitgide artmıştır.

Aygıt yapısında elektroaktif bir materyali barındıran elektrokromik aygıtlar yakın geçmişte ve günümüzde yoğun olarak çalışılan araştırma alanlarından biridir. Elektrokromik aygıtlar optik uygulamalarda sıklıkla karşımıza çıkmakta ve gelişen teknolojik süreçte oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Çeşitli fiziksel etkiler sonucunda malzemelerin optik özellikleri değişiklik sergiliyor ise bu malzemelere kromojenik malzemeler denir. Kromojenik malzemeler 18. yy da Diesbach'ın Prusya Mavisi'nin kimyasal olarak renklenmesiyle araştırma konuları arasında yerini almıştır (Lampert 2004). Herhangi bir dış uyarıma tepki olarak bir malzemenin renginde meydana gelen renk değişimine 'kromizm' denir. Bu tür değişiklikler sıcaklık, elektriksel alan veya ışığın soğurulması (ışığın absorpsiyonu) ile gerçekleştirilebilir. Harici bir voltaj uygulaması sonucu soğrulma veya iletim özelliklerinde meydana gelen dönüşümler ise 'elektrokromizm' olarak adlandırılır. Kromojenik malzemeler içerisinde oldukça özel bir yere sahip olan elektrokromik malzemelere konjuge polimerlere ek olarak inorganik oksitler ve metal komplekslerini de ekleyebiliriz. Elektrokromik malzemeleri bu denli önemli kılan neden, uygulanan gerilim değerini kontrol ederek malzemenin optik özelliklerinin oldukça kısa bir sürede ve kolay bir şekilde kontrol edilebilmesidir (Rowley and Mortimer 2002).

Elektroaktif olan bir malzeme genellikle bir elektron kazandığı veya kaybettiği (yani indirgendiği veya oksidasyona uğradığı) elektron transferi veya redoks reaksiyonu eşliğinde yeni optik absorpsiyon bantları (yani yeni renk) sergiler (Somani ve Radhakrishnan 2003; Sonmez *et al.* 2005; Monk *et al.* 2007). Birden fazla renk dönüşümüne sahip olan elektrokromik malzemeler, ikiden fazla redoks durumuna sahip olup, bu tür malzemeler polielektrokromik malzeme olarak adlandırılmaktadır. Elektrokromik malzemelerde meydana gelen renk değişiminin tersinir ve tekrarlanabilir olması malzeme tercihinde önemli bir etkidir. Bu şekilde meydana gelen renklenme ilk olarak 18.yy' da incelenmiştir. 1961 yılında Platt tarafından yürütülen çalışmalar bu alandaki ilk yayınlar arasındaki yerini almıştır (Platt 1961). Bir elektriksel alan altında organik boya moleküllerini kullandığı organik çözücüler sayesinde çözerek optik soğurma değişimlerini gözlemlemiştir. Organik olmayan malzemeler içerisinde elektrokromizm ilk olarak tungsten oksit kullanılarak gözlemlenmiştir. Tungsten,

iridyum, rodyum ve vanadyum oksit gibi geçiş metallerinin oksit ince filmleri inorganik elektrokromik materyaller arasında yer almaktadır (Garino *et al.* 2013). Ta, Co, Fe, Ir, Ni, Mo, Mn, Nb, Cr, Rh, Ti, V ve W gibi metallerin oksitlerine elektrik alan yardımıyla H^+ ya da Li^+ iyonları katkılanırsa, bu metal oksitlerin renginde tersinir bir değişiklik görülür.

Elektrokromik aygıtlar, köklü sıvı kristal ekran teknolojisi ile karşılaştırıldığı zaman düşük maliyetli ve esnek yüzeye sahip oluşu yönünden uygulamada kolaylık ve verim arttırıcı bazı avantajlara sahiptir. Ayrıca bu aygıtların çoğu şeffaf, kırılğan ve esnek uygulamalar için elektrokromik materyalin bütün potansiyelinin farkına varılmasına engel olan iletken elektrot gerektirir. Yüksek kontrast oranı ve geniş spektral tepkisi arasındaki dönüşüm diğer bir tekniksel zorluktur. Yüksek kontrast oranı aygıtın renk değişimi etkisini sınırlar (Gratzel 2001; Granqvist 2006).

Bu olumsuzluğu çözmek amacı ile çeşitli iletken polimerler kullanılmıştır. İletken polimerler inorganik elektrokromik materyallere kıyaslandığı zaman yüksek renk verimi, ince bant aralığı ayarlama kapasitesi ve çok renkli materyallerin elde edilebilir olması gibi birçok avantaja sahiptir (Rosseinsky 2001; Somani *et al.* 2006; Thakur 2012). Fakat polimerlerin düşük iletkenliğe sahip olması ve tabakalar arası arayüzey uyumsuzluğundan dolayı performansda arzu edilen sonuç elde edilememiştir. Bir diğer sorun ise üç temel renkten (kırmızı-yeşil-mavi) biri olan yeşil rengin 2004 yılına kadar elde edilememiş olmasıdır. Çünkü yeşil renge ait absorbsiyonun görünür bölgede gözlemlenmesi oldukça zordur (Sönmez *et al.* 2004). Yaşanan bu olumsuzlukları gidermek amacıyla araştırmacılar alternatif yeni malzeme arayışına gitmişlerdir. 2004 yılında Geim ve Novoselov tarafından grafenin keşfi ile birçok teknolojik uygulamada olduğu gibi elektrokromik aygıt tasarımı için de yeni ufuk pencereleri açılmıştır.

Grafen; bal peteği kafes örgüsü şeklinde dizilen karbon atomlarının oluşturduğu tek atomik tabaka kalınlığına sahip yapıdır. Sahip olduğu kendine has elektrik, mekanik ve geniş bir spektrumda değiştirilebilen optik özelliklerinden dolayı öngörülmeyen uygulamalara olanak sağlamaktadır. Esnek, ultra güçlü ince bir film ve oldukça iyi bir

iletken olan grafen, esnek ve şeffaf elektronik sistemler için doğal bir tercihtir. Grafen doğal esnek yapısı sayesinde insan vücuduna yapışabilen ve onunla etkileşim kurabilen aygıt ve sensör uygulamaları için oldukça idealdir.

Bu tez çalışması kapsamında ilk önce çok katmanlı grafen filmler (çok katmanlı (MLG)) kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapor Deposition (CVD)) yöntemi ile farklı boyutlardaki nikel folyolar üzerine büyütüldü. Büyütme esnasında sıcaklık değişimine ve büyütme süresine bağlı olarak farklı kalınlıklarda elde edilen çok katmanlı grafen filmler; optik (FTIR ve Raman spektroskopisi) yapısal (X-ışını kırınım (XRD), Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Enerji dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) ve Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)) ve elektriksel karakterizasyonları (dört nokta prob (Four probe)) gibi farklı ölçüm teknikleriyle karakterize edilmiştir.

Bu filmler ikinci olarak elektrokromik aygıtlar için esnek yapıya sahip olmaları oldukça geniş bir alanda kullanılmaları hem de kullanım kolaylığı açısından oldukça kullanışlıdır. Bu amaçla esnek elektrokromik aygıt dizaynı için optik verimlilik, kullanım kolaylığı ve performans açısından uygun alttaş belirleme çalışmaları yürütüldü. Bu amaç doğrultusunda polivinil klorür (Poli Vinil Clorür (PVC)) ve polietilen gibi iki farklı esnek yüzeye transfer edilen çok katmanlı grafen ince filmler kristal yapı analizi, elektriksel ve optik analiz işlemleri sırasıyla (XRD, FTIR ve Raman spektroskopisi, optik mikroskop) gerçekleştirildi. Belirlenen alttaş üzerine yapılan çok katmanlı tabanlı elektrokromatik aygıtın elektriksel, optik, yapısal ve dayanıklılık performansı karakterize edildi.

Son olarak, kullanılan iyonik sıvının elektrokimyasal aktivasyon performans aralığı elektrokromik aygıtların performansı açısından önemlidir. Polietilen üzerine çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıt dizaynı için dört farklı iletken iyonik sıvı kullanılarak farklı iyonik sıvı ile oluşturulan grafen tabanlı elektrokromik aygıtların değişen iyonik sıvıya bağlı olarak elektriksel, optik, yapısal ve aygıt performansı karakterize edildi.

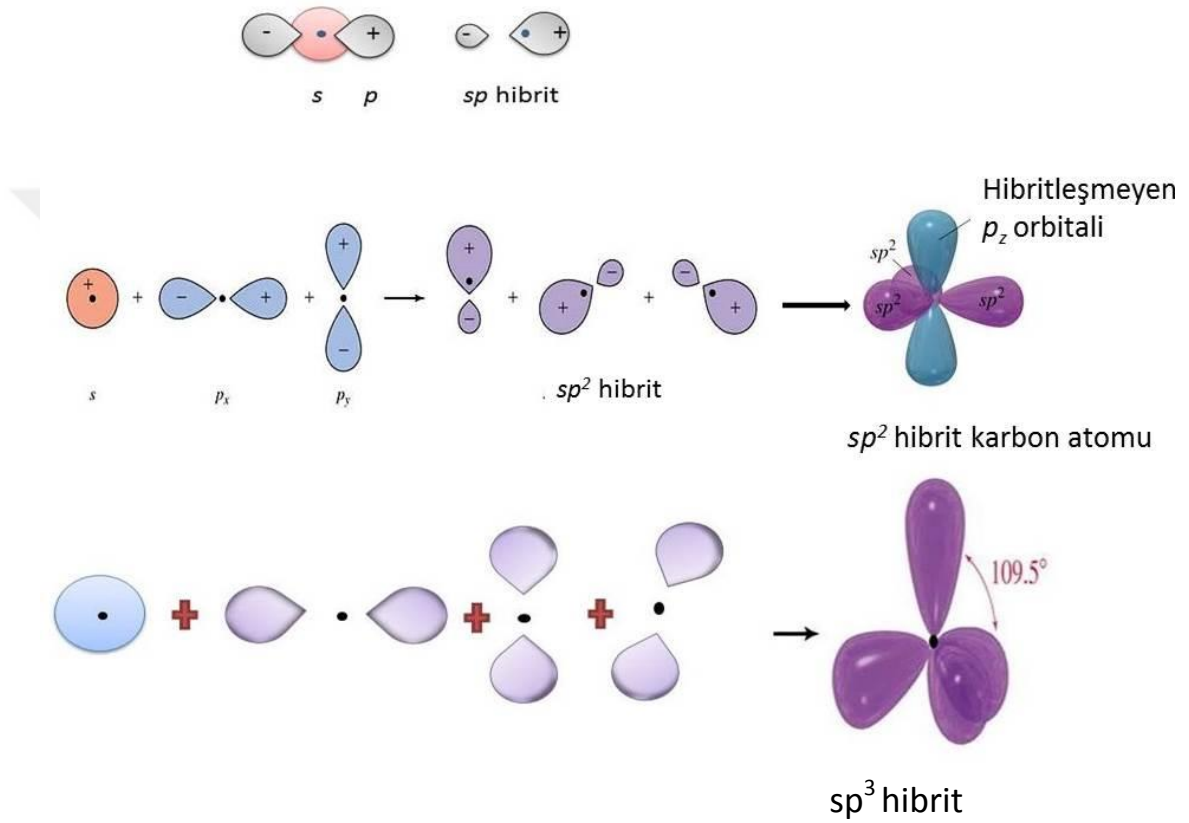
1.1. Karbon Ailesi

Mikroskobik ve makroskobik boyutlar arası büyüklüğe sahip olan materyallerin özellikleri sadece yapmış olduğu kimyasal bağların doğası ile değil, aynı zamanda onun boyutları ve şekli ile belirlenir. Bu öngörünün özellikle karbon esaslı materyaller için doğruluk payı oldukça yüksektir.

Karbon elementi Lavoisier tarafından yaklaşık olarak 220 yıl önce onun ‘Traite Elementaire de Chimie’ adlı yayınında “Carbone” adı altında yeni tanımlı kimyasal elementlerin biri olarak tanımlamıştır (Soldano *et al.* 2010). Periyodik tabloda yer alan elementler içerisinde en heyecan verici elementlerden biri olan karbon, canlılığın temel maddelerinden biri olup bütün canlı varlıkların yapısında karşımıza çıkmaktadır. Üç tane α -parçacığının birleşmesinin sonucu olarak yıldızlarda karbonun oluşması evrendeki nispeten ağır diğer bütün elementlerin de oluşmasına yol açan önemli bir süreçtir (Katsnelson 2007). İlaç endüstrisinden sentetik materyallere kadar birçok teknolojik uygulamada etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Bu durum karbon atomlarının kendi kendileriyle ve de yakınında bulunan hemen hemen bütün elementler ile karmaşık ağlar oluşturabilme kabiliyetine bağlıdır. Bu durum geniş bir aralıkta kimyasal ve fiziksel özelliklerinde değişim gösteren organik bileşik ve moleküllerin yapısal çeşitliliğine yol açmaktadır. Birçok farklı yapı oluşturabilen temel karbon bile, çok karmaşık davranışlar sergiler (Katsnelson 2007; Hirsch 2010).

Periyodik tablonun IV. Grup elementlerinden ilki olan karbon temel durumda 2s orbitalin de 2 ve 2p orbitalin de 2 olmak üzere toplam 4 valans elektronuna sahiptir. Karbon atomu başka bir karbon atomu ile bağ oluşturmak istediği zaman 2s orbitalin de bulunan elektronlardan biri, boş 2p orbitaline geçiş yapar ve bu geçiş sonucu oluşan sp hibrit orbitalleri oluşur. 2s orbitallerinin dalga fonksiyonlarıyla, $2p_x$ ve $2p_y$ orbitallerinin dalga fonksiyonları birleşir ve birbirine eşdeğer üç yeni sp hibrit orbitali meydana gelir. Oluşan bu sp hibrit orbitaller vasıtasıyla karbon atomları arasında bağ oluşur. s orbitali ile karışan p orbitallerinin sayısına (1-3) bağlı olarak sp , sp^2 , sp^3 olmak üzere 3 çeşit sp hibrit orbitali mevcuttur. Karbon atomları sp^2 ve sp^3 hibrit orbitaller

vasıtasıyla komşu karbon atomlarıyla sırasıyla üç ve dört bağ yapabilir. Karbon elementi, her üç bağlanma geometrisini gösterebilen tek elementtir (Wu *et al.* 2010). Şekil 1.1’de karbon atomunun gerçekleştirdiği sp , sp^2 ve sp^3 hibrit orbital yapısı gösterilmektedir.



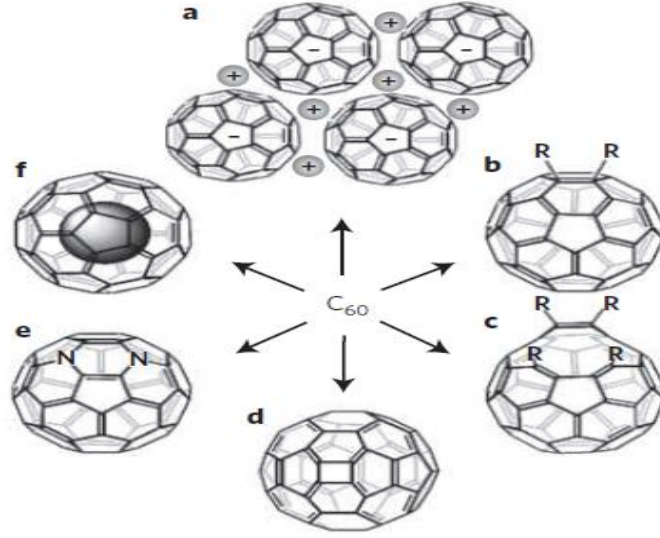
Şekil 1.1. Karbon atomunun sp , sp^2 ve sp^3 hibrit orbitalleri

Temel karbonun makroskobik boyutta bilinen doğal allotropları elmas ve grafitin yanı sıra karbon fiberler, karbon ve karbonit (zincir ve polimer şeklinde yapılar) yapıları da mevcuttur. Karbon allotropları arasında bilinen en eski yapılardan biri olan grafit; sp^2 hibrit yapısına sahip olup birden fazla grafen tabakanın zayıf Van der Waals kuvvet etkileşimleri sayesinde bir araya gelerek oluşturdukları çok katmanlı yapıdır. Bu yüzden fiziksel bakış açısından değerlendirildiği zaman üç boyutlu (3D) sistemler kategorisine girmektedir. Grafit 1 atm basınç ve 23°C sıcaklık altında karbon yapılarının en kararlı halidir. Diğer bir allotropu olan elmas ise sp^3 hibrit yapısına sahip olup, her iki

allotropotta termal iletkenlik ve dayanıklık gibi ayrıcalıklı birçok fiziksel özelliğe sahiptir. Ayrıca sp^3 hibrit yapısına sahip elmasda serbest π -bağı olmadığı için elektriksel iletkenlik açısından yalıtkan oluşu nedeniyle diğer allotroplardan farklılık gösterir. (Karfunkel and Dressler 1992). Kavramsal olarak sp , sp^2 , sp^3 hibritleşmiş karbon atomlarının periyodik bağlanma örgüsündeki motifi değiştirerek birçok yeni karbon alotropu oluşturmak mümkün olabilir.

Karbon atomlarının oluşturduğu elmas ve grafit gibi üç boyutlu kristal yapılardan başka, sıfır boyutlu fulleren (0D) bir boyutlu nanotüp (1D) ve iki boyutlu (2D) grafen gibi sonlu boyutlarda sağlam yapılara da sahip olan istisnai bir elementtir. Karbon periyodik tabloda mevcut elementler içerisinde sıfır boyuttan (0B) üç boyuta (3B) kadar izomerleri olabilen tek elementtir. Karbonun, bir boyutlu ve sıfır boyutlu yapıları nanometre düzeyinde oldukları için bu yapılara nano yapılar denilmektedir.

Fullerenlerin 1985 yılında Kroto tarafından yapısal olarak keşfi ve takibindeki beş yıl içerisinde Krätschmer ve Huffman tarafından arc-discharge metodu kullanılarak makroskobik boyutta sentezlenmesi ile karbonun farklı allotroplarının varoluşu ifade edilmiş oldu (Kroto *et al.* 1985; Krätschmer *et al.* 1990). Bu keşif ile sentetik karbon allotropları çağının başlangıcı işaret edilmiş oldu. En kararlı ve en küçük yapı olan fullerenler “C₆₀” moleküler karbon allotroplarındır. C₆₀ sp^2 yapısında hibritleşen 60 tane karbon atomunun oluşturduğu 12 tane beşgen ve 20 tane altıgen halkadan oluşan futbol topu şeklindeki yapıdır.

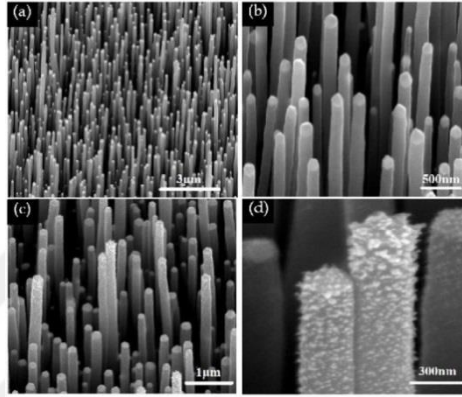


Şekil 1.2. Fulleren türevleri (a) fullerene tuzları, (b) ekzohedral uzantılı, (c) açık kafes, (d) kuasi (e) hetero ve (f) endohedral fullerenler (Krätschmer *et al.* 1990)

Günümüzde Şekil 1.2’de gösterildiği gibi D_{5h} - C_{70} , simetrik D_{2h} - C_{76} , D_{6h} - C_{84} ve keşfi oldukça yeni olan D_{5h} - C_{90} gibi bir çok fullerene yapısı izole edildi ve yapısal olarak karakterizasyonu gerçekleştirildi (Hirsch and Bretterreich 2004; Yang 2010).

Fullerenlerin keşfi ile başlayan süreç karbon nanotüplerin keşfi ile devam etti. Uygun koşullar altında tek tabaka ve çok tabakalı grafen; karbon nanotüp (carbon nanotube (CNT)) diye adlandırılan silindirik yapıları oluşturmak için yatay doğrultuda da belli bir eksen etrafında dönme hareketi yapar. Karbon nanotüpler ilk olarak Lijima tarafından arc-discharge yöntemi ile keşfedilmesinden grafenin keşfine kadar geçen süreçte en yoğun çalışılan araştırma alanlarından biri olmuştur. Karbon nanotüpler tek duvarlı, iki duvarlı veya çok duvarlı (Multilayer carbon nanotube (MCNT)) yapılar şeklinde olan bir boyutlu objeler olarak göz önüne alınabilir. Çok katmanlı karbon nanotüpler yaklaşık olarak 3,4 Å iç alan ve 10-20 nm arası çap büyüklüğüne sahiptir. Şekil 1.3’de literatürde mevcut carbon nanotüplere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Karbon nanotüpler grafen ile karşılaştırıldığı zaman bazı dezavantajlara sahiptirler.

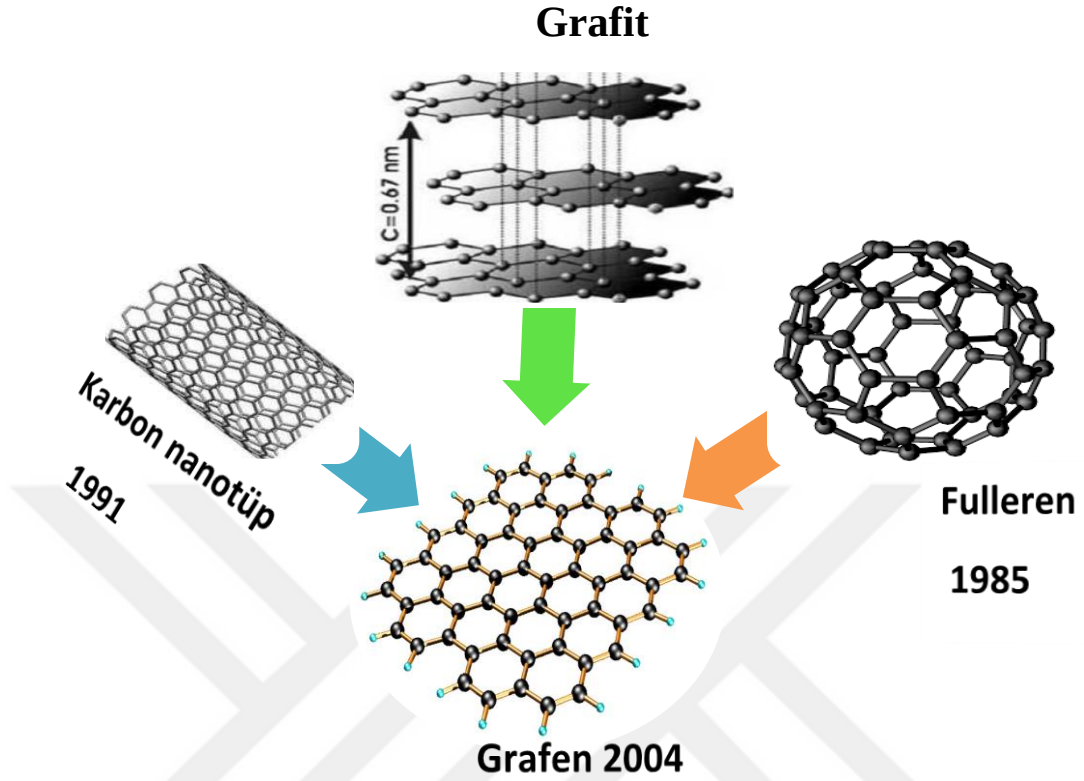
- i. Karbon nanotüpler; karbon nanotüplerin elektrokimyasını etkileyen metalik safsızlıkları içerdiği için; grafen, karbon nanotüplere (CNT) nazaran daha saf bir yapıdır (Pumera 2009)
- ii. Grafen grafitten kolaylıkla sentezlenebildiği için karbon nano tüplerin üretilmesine nazaran daha ekonomik yöntemlerle elde edilebilir.



Şekil 1.3. Karbon nanotüp görüntüleri

(“Electrostatic-Force-Directed Assembly of Ag Nanocrystals onto Vertically Aligned Carbon Nanotubes” 2007, 111 (48), pp 17919–17922. American Chemical Society’ nin izni ile)

İdeal bir grafen; bal peteği kafes örgüsü içerisinde birbirlerine 1.42 Å mesafede dizilen sp^2 hibrit yapısı ile bağlı karbon atomlarının oluşturduğu tek atomik tabaka kalınlığına sahip karbon yapısıdır. Mükemmel iki boyutlu (2D) materyal olan grafen diğer bütün grafitik materyaller için yapı taşı durumundadır. Şekil 1.4’de gösterildiği gibi grafenin temel yapısı kullanılarak farklı karbon allotropları geliştirilmiştir. İdeal 2D kristalleri serbest durumda sonlu sıcaklıklarda kararsız oldukları için; grafen daha fazla kararlılık özelliğine sahip grafit, fulleren ve nanotüp gibi yapılara dönüşmeye meyillidir (Dresselhaus *et al.* 1996). Bu yüzden grafenin karakteristik özelliklerinin bilinmesi diğer karbon tabanlı materyallerin kolaylıkla anlaşılmasına olanak sağlayacaktır.



Şekil 1.4. Grafen ve grafen türevi yapılar

1.2. Grafen

Grafen; bir atomik kalınlığa (0,345 nm) sahip bal peteği örgüsü içerisinde sp^2 hibrit yapısında birbirleriyle bağ yapmış olan karbon atomlarının oluşturduğu örgüye denir. Sahip olduğu kendine has ayrıcalıklı özellikleri ile grafen mükemmel iki boyutlu (2D) materyaldir (Novoselov *et al.* 2004). Grafene karşı duyulan bu aşırı bilimsel ilginin sebeplerinden biri teknolojik uygulamalarda kullanılabilmesidir. Makroskobik ölçekte ilk olarak 2004 yılında Novoselov ve çalışma arkadaşları tarafından mekaniksel ayırma yöntemi ile izole edilerek karakterize edilmiş ve farklı yüzeyler üzerinde kararlı, doğal koşullar altında kimyasal olarak inert olduğu açıklanmıştır. Ayrıca kapı gerilimi (gate voltaj) uygulaması sonucu taşıyıcı yoğunluğunun kontrol edilebileceğini ifade etmişlerdir (Novoselov *et al.* 2005; Zhang *et al.* 2005). Bir malzemeye dışardan bir gerilim uygulayarak onun elektriksel ve optik özelliklerinin değiştirilebilmesi, birçok yeni aygıtın oluşmasına temel oluşturmuştur.

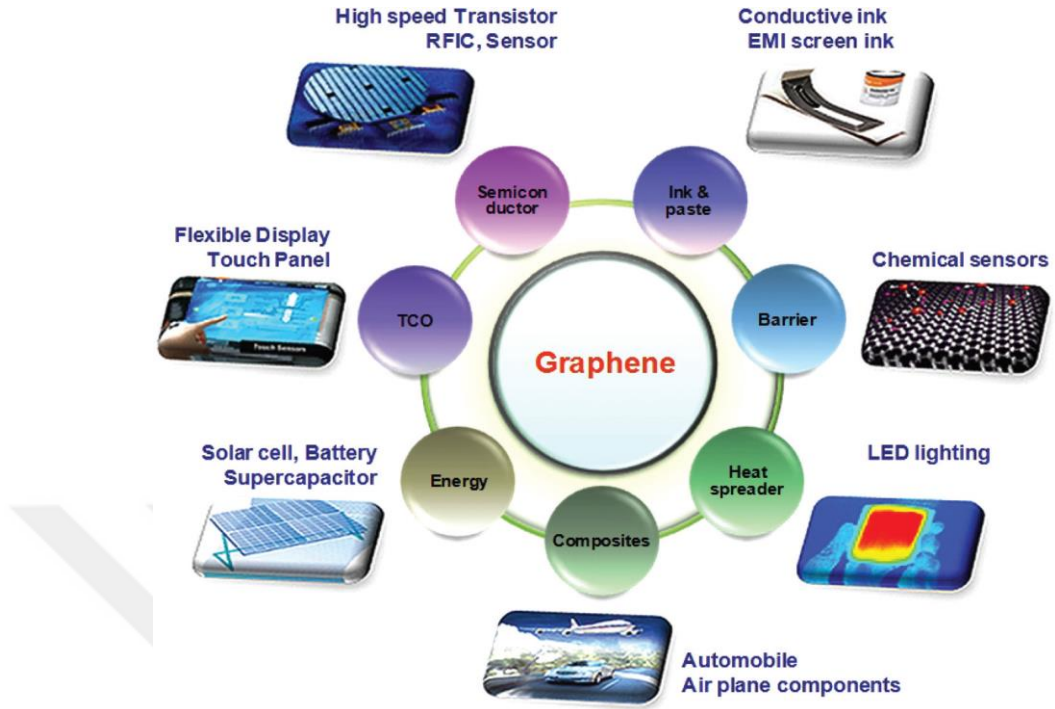
Grafenin bu kadar çok araştırılma nedenlerinden bir diğeri ise doğada karşılaşılan ilk 2B kristali olmasıdır. Isısal değişimlerden dolayı 2B kristal yapılarının uzun-erimli düzenlerinin bozulacağı ve doğada olamayacakları öngörülüyordu. Grafenin keşfi ile bu öngörü ortadan kaldırılmış oldu. Bunun yanısıra grafen tabakası içerisinde hareket eden elektronlar durgun kütleleri yokmuş gibi bir davranmaktadır. Bu yüzden bu parçacıkları Dirac fermiyonları olarak nitelendirilen rölativistik parçacık olarak göz önüne almak gerekmektedir. Nötrinolar durgun kütleleri olmayan Dirac fermiyonlarıdır ve elektriksel olarak nötr olan bu parçacıklar harici bir madde ile etkileşim yok denecek kadar azdır. Fakat grafendeki Dirac fermiyonları elektriksel olarak yüklü oldukları için harici bir elektromanyetik alan ile kontrol edilebilir.

Karbonun dış yörüngesinde bulunan 4 tane valans elektronu hegzagonal örgü içerisinde bir tane $2s$ ile $2p_x$ ve $2p_y$ orbitalleri üç tane sp^2 hibrit orbitali oluşturmak için hibritize olur ve sonuçta en yakın üç tane komşu karbon atomu ile düzlem boyunca σ -bağları oluşturur. Bu bağlar enerjik olarak kararlı ve yerleşik durumdadırlar ve grafen tabakaların mekaniksel kararlılığından sorumludur. Bu bağların elektriksel iletkenliğe herhangi bir katkısı bulunmamaktadır. Yörüngede bulunan dördüncü ve son elektron ise serbest kalan $2p_z$ orbitalini doldurur ve hegzagonal düzleme dik kovalent π (valans) ve π^* (iletkenlik) bağının oluşmasında rol alır. p -orbitali kısmen doludur çünkü fazladan bir elektrona sahiptir. Bu bandların enerjisi Brillouin bölgesinde yük taşıyıcıların momentumuna bağlıdır. Komşu karbon atomlarının $2p_z$ orbitallerinde bulunan elektronların dalga fonksiyonlarının çakışması grafen düzleminde oldukça muazzam bir elektriksel iletkenliğe yol açar (Soldano *et al.* 2010). Bu bağlar karbon ağının boyutunun %20'sine kadar esnemesine imkan verecek kadar esnektir. Bu nedenle, yapı içerisindeki elektronlar grafen içerisinde uzun mesafeleri rahatça kat edebilmektedir. Tek bir atomik tabakadan oluşan bu muazzam yapıda her bir karbon atomu aynı zamanda bir yüzey atomudur. Saf grafen karakterize edildiğinde sıfır yasak enerji aralığına sahip bir yarıiletken olduğu görülmektedir. Grafen tabakaların öz direnci 10^{-6} ohm-cm dir ve oda sıcaklığında bilinen en düşük öz dirençli madde olan gümüşün öz direncinden bile daha düşüktür (Geim ve Novoselov 2007). Grafen düşük Johnson gürültüsünün (bir iletkene büyüklüğünün önemsiz olduğu bir voltaj uygulandığı zaman

denge durumunda bir iletkenin içerisinde taşıyıcı yüklerin ısısal dalgalanma dolayısıyla ürettiği elektronik gürültü) yanı sıra elektriksel alan etkili transistörler de kanal olarak kullanılmalarına imkan veren ve deneysel olarak ifade edilmiş olan $15\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ büyüklüğünde yüksek elektron veya hol mobilitesine sahiptir (Geim and Novoselov 2007). Mükemmel elektriksel özellikleri ve düşük gürültü seviyesi grafeni mükemmel bir sensör yapmaktadır.

Indium kalay oksit (ITO) saydam iletken elektrot olarak yaygınca kullanılan yarıiletkenlerdir. Ancak yüksek maliyeti, doğada sınırlı miktarda bulunması ve esnek uygulamalar açısından indiyumun kırılma doğasından dolayı kullanılamayışı saydam ve iyi iletkenliğe sahip yeni alternatif materyallere ihtiyacı doğurmuştur. Grafen mükemmel elektriksel iletkenliğinin yanı sıra beyaz ışığın sadece %2,3' lük oldukça küçük bir kısmını absorbe ettiği için ve elektriksel olarak dokunmatik ekranlarda, organik fotovoltatik hücrelerde ve organik tabanlı ışık yayan diyotlarda iletken saydam elektrot olarak kullanılabilir (Choi *et al.* 2014).

Grafenin potansiyel uygulamalardan biri de alan emisyon (field emission (FE)) göstergeleridir. Alan emisyon prosesi; yüksel elektriksel alan uygulaması altında bir materyalden elektron yayılması işlemidir. Böyle bir alanı oluşturmanın en basit yolu oldukça sivri keskin bir objenin ucundaki alanı geliştirmekle mümkün olur. Yüksek alan iyileştirmesinden yararlanmak için, tek veya çok katmanlı grafen tabakaları altta tabakaların üzerine oluşturmak gerekmektedir. Grafenin kolaylıkla farklı altta tabakaların üzerine transferi veya direk olarak sentezlenebilmesi grafen tabakaların katot elektrot olarak kullanılmasına olanak sağladığı için, bu uygulama için yaygınca tercih edilmektedir (Malesevic *et al.* 2008). Şekil 1.5'de grafenin teknolojik amaçlı uygulamalarda kullanım alanları özetlenmiştir.



Şekil 1.5. Grafenin sahip olduğu ayrıcalıklı özelliklerine göre teknolojik uygulamalarda kullanım alanları (Ferrari *et al.* 2015)

Grafenin 100 nm'den küçük genişlikleri ile dar şerit yapıları nanoşerit olarak adlandırılır. Bu nanoşeritlerin bir kaçtanesi bir araya gelerek bir boyutlu çok katmanlı nanoşeritleri oluşturabilir (Dresselhaus *et al.* 2010). Zigzag veya armchair olmak üzere iki farklı kenar geometrisine sahip bir boyutlu materyal olan grafen nanoşeritler (nanoribbon); özellikleri yarıçaplarına bağlı olarak değişen karbon nanotüplere benzer olarak kenar yapılarına ve genişliklerine bağlı olarak farklı elektronik, manyetik ve optik özellik sergilemektedirler. Zigzag grafen nanoşeritler kenarlarda lokalize olmuş ilginç elektronik durumlar sergiler. Bu kenar durumları ferromagnetik dizilimli olup birbirleri ile antiferromagnetik olarak birleşirler. Zigzag nanoşeritler metalik özellik göstermesine karşın, armchair nanoşeritler hem metalik hemde yarıiletken özellik sergileyebiliyorlar. Ayrıca, armchair grafen nanoşeritlerin yasak enerji aralık değeri genişlikleri ile ters orantılı olarak değişmektedir (Pisani 2007; Rudberg 2007).

Tek tabaka grafen kusurlardan bağımsız olduğu için en güçlü materyallerden biri olarak düşünülebilir. Bu yapının Young modülü yaklaşık olarak ~ 1.0 TPa olduğu tahmin

edilmektedir (Chen *et al.* 2008) Bu özelliğinden dolayı özellikle esnek yüzey gerektiren uygulamalarda en çok tercih edilen malzemeler arasında yer almaktadır. Bunun yanısıra termal iletkenlik açısından silisyum (Si) ve diğer III-V yarıiletkenleri ile karşılaştırıldığı zaman Si dan 36 kat GaAs' den 100 kat daha fazla termal iletkenlik sergiler (Roberts *et al.* 2011)

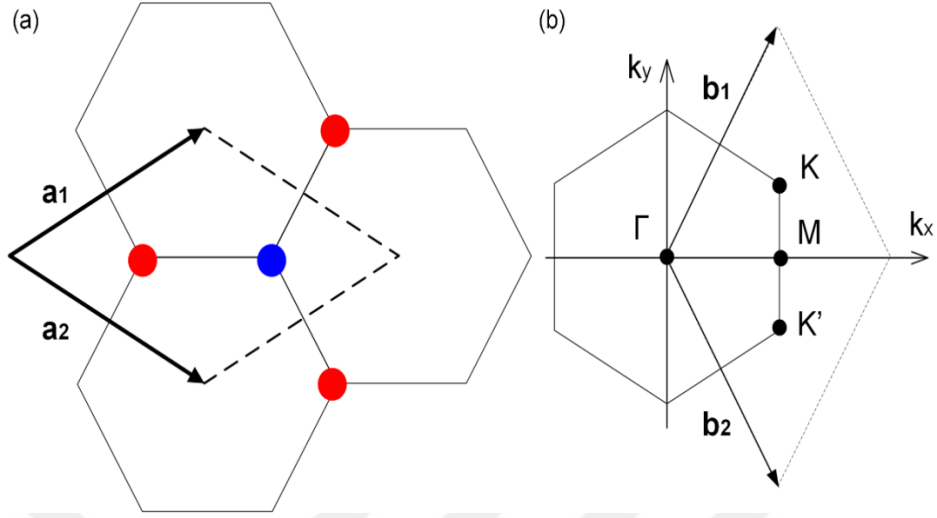
1.2.1. Grafenin elektronik band yapısı

Grafenin ayrıcalıklı elektronik özellikleri Dirac koni yaklaşımı ile ifade edilen liner band dağılımının bir sonucudur (Kuzmenko *et al.* 2008; Castro *et al.* 2009; Horng *et al.* 2011). Grafenin bant teorisi grafenin izolasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği 2004 yılından çok daha önce çalışılmıştı (Lee 2008; Rostami *et al.* 2011). 1947 yılında Wallace bulk grafitte bandların yapısını tanımlamak için başlangıç elementi olarak grafeni kullanmıştır (Wallace 1947; Orlita and Potemski 2010)

Hekzagonal örgü içerisinde dizilen karbon atomlarının oluşturduğu tek tabaka kalınlığındaki grafenin birim hücresi denklem 1.1'de ifade edildiği gibi α_1 ve α_2 ile ifade edilen iki birim vektör tarafından sınırlandırılmaktadır.

$$\vec{\alpha}_1 = \left\{ \frac{3}{2} \alpha, -\frac{\sqrt{3}}{2} \alpha \right\}, \quad \vec{\alpha}_2 = \left\{ \frac{3}{2} \alpha, \frac{\sqrt{3}}{2} \alpha \right\}, \quad 1.1$$

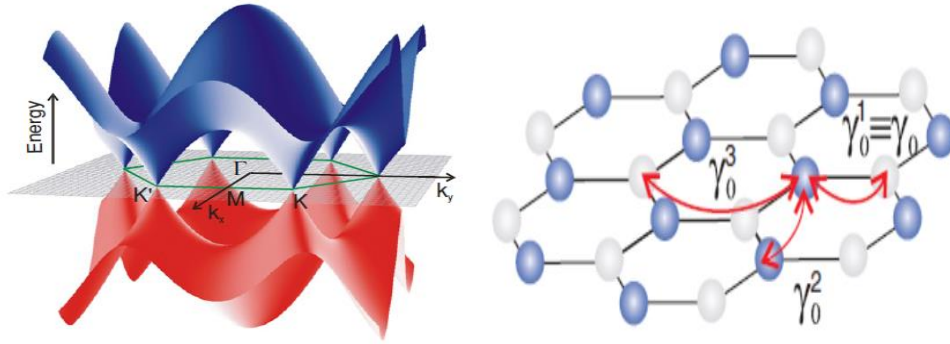
Birim hücre Şekil 1.6(a)'de gösterildiği gibi A (kırmızı) ve B (mavi) olmak üzere iki farklı atom içermektedir. Bu karbon atomları arası mesafe 0,142 nm dir. Şekil 1.6(b)'de b_1 ve b_2 vektörleri ile birinci Brillouin bölgesinin şematik diyagramı verilmektedir.



Şekil 1.6. (a) A ve B türü iki farklı atom içeren grafenin birim hücresinin sistematik diyagramı (b) Birinci Brillouin bölgesinin şematik diyagramı

Gama (Γ) noktası Brillouin bölgesinin merkezi olup bu noktalarda momentum ($k_x=k_y=0$) sıfırdır. Burada iletkenlik ve valans π -elektron durumları 20 eV bir aralık ile ayrılır (Reich *et al.* 2004; Grüneis *et al.* 2008; Castro *et al.* 2009). M noktası ise hegzagonal örgünün kenar orta noktasıdır. Brillouin bölgesindeki her bir köşe Dirac noktası olarak adlandırılmakta olup K ile K' noktaları bu köşelerde yer almaktadır. K ile K' noktaları civarı düşük enerjili bölge olup iletkenlik ve valans bantları bu noktalarda birbirlerine dokunmaktadır. Bu sayede Şekil 1.7'de gösterildiği gibi koni şekilde vadiler olmaktadır. Düşük enerji sınırlamasında enerji momentum dağılım ilişkisi lineerdir ve taşıyıcılar 10^8 m/s büyüklüğünde hızları ile kütesiz rölativistik parçacık gibi hareket ederler.

Bu Dirac noktaları iki grup simetrisinin içinde bulunmaktadır. Bu yüzden bütün kristalin özelliklerini belirlemek için K ve K' noktalarında sergilenen özelliklerin bilinmesi kâfidir.



Şekil 1.7. (a) Grafen birim hücresinin elektronik enerji dağılımı (b) Grafen kristalinin bölmeleri γ_0^1 , γ_0^2 ve γ_0^3 carbon atomunun sırasıyla birinci ikinci ve üçüncü derece en yakın komşu atomları arası sıçrama enerjisi

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{3a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right), \quad \mathbf{K}' = \frac{2\pi}{3a} \left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \quad (1.2)$$

Grafenin band enerjisi; her ilkel hücrede iki atomun her biri için sadece p_z orbitallerini hesaba katarak yapılan sıkı bağ yaklaşımını kullanarak (Wallace 1947; Slonczewski ve Weiss 1958.) yaklaşık olarak hesaplanabilir. Eşitlik 1.3' de grafenin enerji band dağılım ilişkisi verilmektedir.

$$E_{\pm}(k_x, k_y) = \pm\gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x\alpha}{2} \cos \frac{k_y\alpha}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y\alpha}{2}} \quad (1.3)$$

Burada $\alpha = 1,42\sqrt{3}\text{\AA} = 0,246 \text{ nm}$ büyüklüğündeki örgü sabiti (Chung 2002), γ_0 Şekil 1.7 de gösterildiği gibi en yakın komşuya sıçrama enerjisi olup 3,2 eV değerindedir ve k_x ile k_y sırasıyla k momentumun x ile y bileşenleridir (Brandt *et al.* 1988). $\mathbf{K} + \kappa$ ($|\mathbf{K}| \gg |\kappa|$) durumu için Dirac noktasındaki 1.3 eşitliği genişletilerek uygulanabilir ve küçük açı yaklaşımı ile

$$E_{\pi^*} = -E_{\pi} = E_k \approx \pm \hbar v_f |k|$$

şeklinde yazılır. Burada $v_f = \sqrt{3}\alpha_0\gamma_0/(2\hbar)$ Dirac fermiyonun (belirtilen zamanda sadece bir kuantum durumuna karşılık gelebilen parçacıklardır) Fermi hızıdır (sıfır kelvindeki bir maddede bulunabilecek en yüksek enerji seviyesine eşit kinetik enerjideki fermiyonun hızı) k ise momentum uzayında bir vektördür. Momentum ve enerji arasındaki bu liner ilişki sadece Dirac noktaları yakınlarında geçerlidir.

1.2.2. Grafenin optik özellikleri

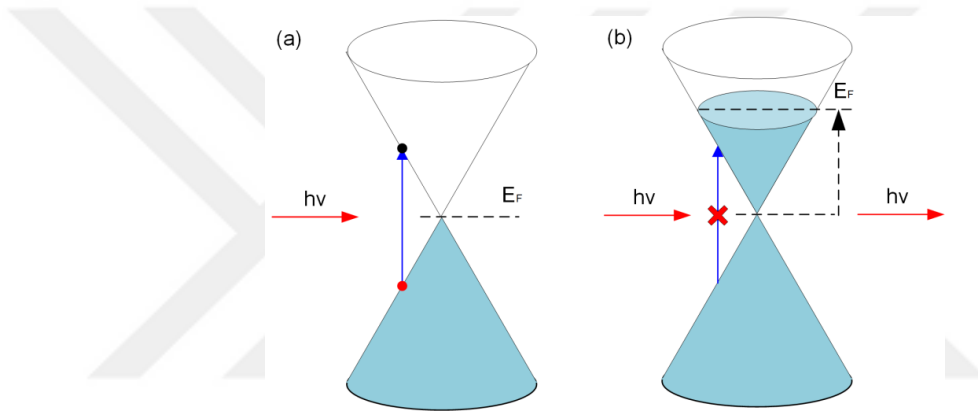
Grafenin muazzam elektronik ve optik özelliklerinden dolayı UV bölgeden mikrodalga frekansına kadar geniş bir optik aralıkta elektromanyetik dalga ile etkileşim sergilemektedir (Auston *et al.* 1984; Strachan *et al.* 2004; Chen *et al.* 2010; Vicarelli *et al.* 2012). Grafenin optik absorpsiyonu (soğurma) intraband ve interband optik geçişleri ile oluşan iki ayrı katkıdan kaynaklanmaktadır. Interband elektronik geçişleri elektromanyetik spektrumun görünür ve yakın infrared bölgesinde, yüksek foton enerjilerinde baskındır. Bu geçişler hemen hemen frekansdan bağımsız olup ince yapı sabiti ($e^2/\hbar c$) tarafından belirlenen evrensel değere denktir (Kuzmenko *et al.* 2008).

İkinci mekanizma ise band içerisinde elektromanyetik dalganın serbesttaşıyıcı absorpsiyonudur. Düşük enerjiye sahip fotonlar fononlar ya da kirlilikler tarafından saçılır. Bu durum Drude modeli sayesinde oldukça iyi bir yaklaşımla tanımlanabilir (Horng *et al.* 2011). Soğurma interband geçişlerinin sonucudur ve elektrostatik doping ile kontrol edilebilir.

1.2.2.a. İnterband (Bantlar arası) geçişler

İnterband taşıyıcı geçişleri; yeteri kadar enerjiye sahip bir fotonun sahip olduğu enerjiyi valans bandında bulunan bir elektrona verip onun valans bandından iletkenlik bandına geçişine sebep olduğu madde ile elektromanyetik dalganın etkileştiği zaman meydana gelir. Bu geçiş sonucunda valans bandında bir boşluk ve iletkenlik bandında bir elektrondan oluşan elektron hol çifti oluşur. Bu durum interband absorpsiyonu olarak bilinir. Bu durumun oluşması için gerekli şart gelen fotonun enerjisinin grafenin Fermi

enerjisinin iki katından daha büyük olmalıdır ($2E_F \leq h\nu$). Bu enerji değerine sahip fotonlar absorbe olurken, diğerleri geçer. Bu geçişler Şekil 1.8 (a) da gösterildiği gibi fotonların absorpsiyonu fermi enerji seviyesinin değişmesine daha yüksek enerji seviyelerine kaymasına neden olur. Artık gelen fotonun enerjisi Fermi enerji seviyesinden daha fazla olmadığı için Pauli dışarlama ilkesinden dolayı interband geçişleri bloke olur. Gelen fotonun enerjisinde herhangi bir değişme olmaksızın grafenden geçiş yapar. Fermi seviyesi elektrostatik veya elektrolit gating (kapılama) ile değiştirilebilir. Grafenin optik iletkenliği grafenin Fermi enerji seviyesine bağlıdır.



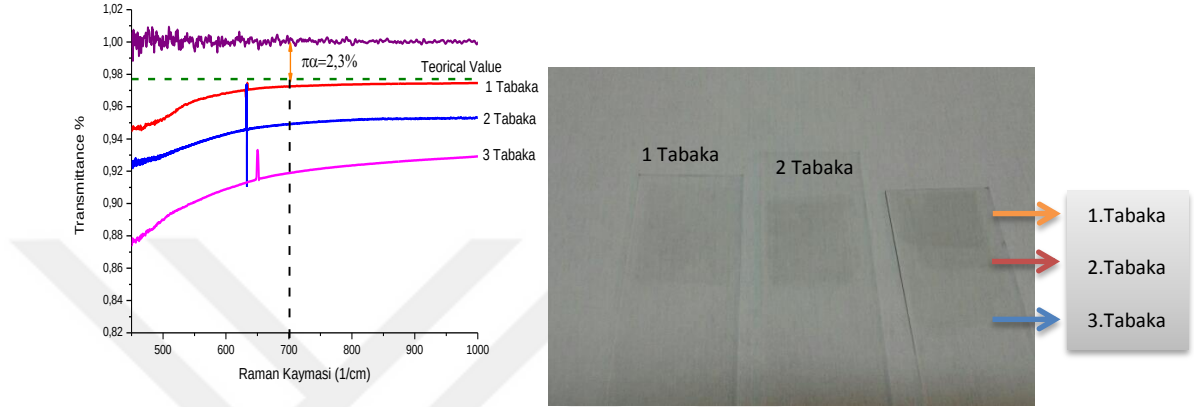
Şekil 1.8. Pauli ilkesi. (a) Interband elektronik geçişler $2E_F$ değerinden daha fazla enerji değerine sahip bir fotonun soğrulması ile valans bandındaki bir elektronun iletkenlik bandına geçmesi ile oluşur. (b) Bu soğrulma grafenin enerjisi fotonun enerjisinden daha fazla olduğunda vuku bulmaz

Tek tabaka grafen ışık ile etkileştiği zaman yaklaşık olarak %2,3 lük bir kısmını absorbe eder ve yansıma hiç yok denecek kadar azdır. $R = \pi^2 \alpha^2 T / 4$ değerinde olup grafendeki absorpsiyon direk transmission ölçümlerinden hesaplanabilir. Tek tabaka grafende absorpsiyon Fresnel eşitliği ile belirlenir (Stauber *et al.* 2008):

$$T = \left(1 + \frac{\pi\alpha}{2}\right)^{-2} \approx 1 - \pi\alpha = 97.7\%$$

Burada $\alpha = e^2 / (4\pi\hbar c \epsilon_0) \approx 1/137$ ince yapı sabitidir. Şekil 1.9(a)'da Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile 1050 °C derece de bakır üzerine büyütülüp daha sonra cam üzerine transfer edilen grafenin değişen tabaka sayılarına bağlı olarak tek tabaka, iki

tabaka ve üç tabaka transmission spektrumları ve (b) de optik görüntüleri verilmiştir. 700 nm dalga boyunda bir, iki ve üç tabaka grafen için optik geçirgenlik sırasıyla $\approx$ %97,4, %95 ve %92'dir.

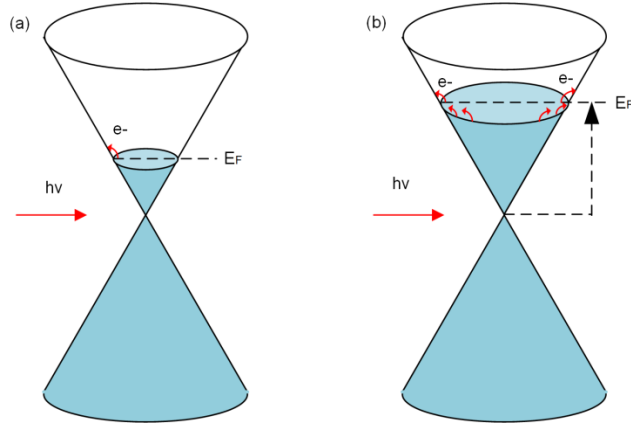


Şekil 1.9. Bir, iki ve üç tabaka grafene ait transmission spektrumu ve optik görüntü

1.2.2.b. Intraband (band içi) geçişler

Düşük frekanslarda grafendeki elektromagnetik absorbsiyon daha belirgindir. İletkenlik bandında serbest taşıyıcıların bulunması absorbsiyonun şiddetini oldukça fazla etkiler. Band içi taşıyıcı geçişleri, elektromagnetik dalgalarının absorbsiyonu sonucu iletim bandındaki sıcak elektronların veya valans bandındaki sıcak boşlukların üretilmesidir. Bu serbest taşıyıcılar daha sonra kristal örgü içinde termal olarak dağılırlar. Absorbsiyon, taşıyıcı konsantrasyonu ile artırılır. Enerji ve momentum geçerli kuralları nedeniyle fotonların doğrudan absorpsiyonu aynı bantta gerçekleşemez. Bu nedenle, foton soğrulmalarına, kusurlar veya fononlar aracılık etmektedir.

Işığın hızı grafenin fermi hızından çok büyük olduğu için ($c/v_f \sim 300$), intraband optik geçiş vasıtasıyla bir fononun direk soğrulması momentum korunumu için yeterli değildir (Zhang *et al.* 2005). Momentumun korunması için Şekil 1.10 (a)'da gösterildiği gibi fonon veya kusurlar ile ekstra saçılmalar gereklidir.



Şekil 1.10. Bant içi elektronik geçişler (a) fotonlar iletkenlik bandında bulunan yük taşıyıcıları tarafından absorbe edilir. (b) Absorbsiyon daha fazla taşıyıcı oluşmasına neden olur ve iletim bandındaki absorpsiyonu artırır

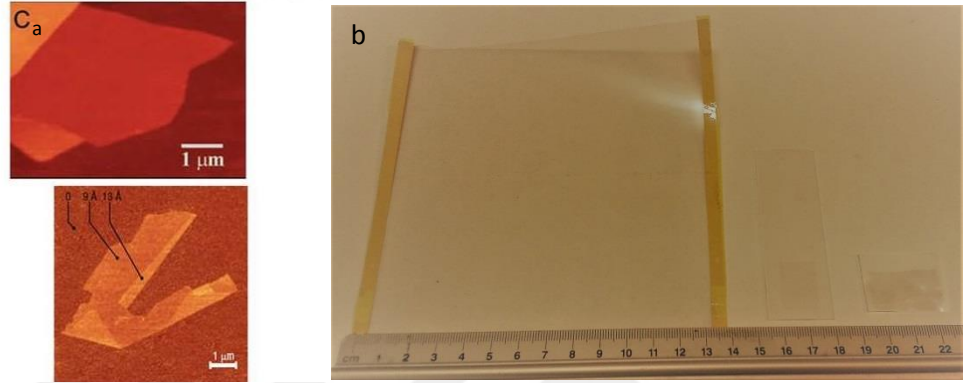
1.3. Grafenin Elde Edilmesi İçin Kullanılan Yöntemler

Herhangi bir büyütme, sentezleme veya kaplama sisteminin çalışmasındaki ilk adım uygun maliyet ve kalite kontrolü ile malzemenin büyük ölçekte elde edilebilmesine olanak sağlayacak sistemlerin kurulmasıdır. Grafitin tabakalı yapısından dolayı günümüzde 2D karbon yapısını elde etmek için kullanılan birçok yöntem mevcuttur.

Monolayer grafitin sentezlenmesi ilk olarak 1975 yılında B.Lamg ve çalışma arkadaşları tarafından tek kristal Pt yüzeyinde karbon atomlarının termal yolla biriktirilmesi ile mono ve çok katmanlı grafit yapıları oluşturulmuştur (Lamg *et al.* 1975). Ancak pilatinyumun farklı kristal düzlemleri üzerinde oluşturulan böyle tabakaların özellikleri arasındaki uygunluğun yeterli olmayışı ve elde edilen bu ürünün faydalı uygulamalarını tanımlamadaki yetersizlikten dolayı uzun bir süre çalışılmadı. Uzun bir aradan sonra grafen üretmek için yürütülen çalışmalar 1999 yılı itibarıyla tekrar göze çarpmaya başladı (Rokuta *et al.* 1999; Shioyama 2001).

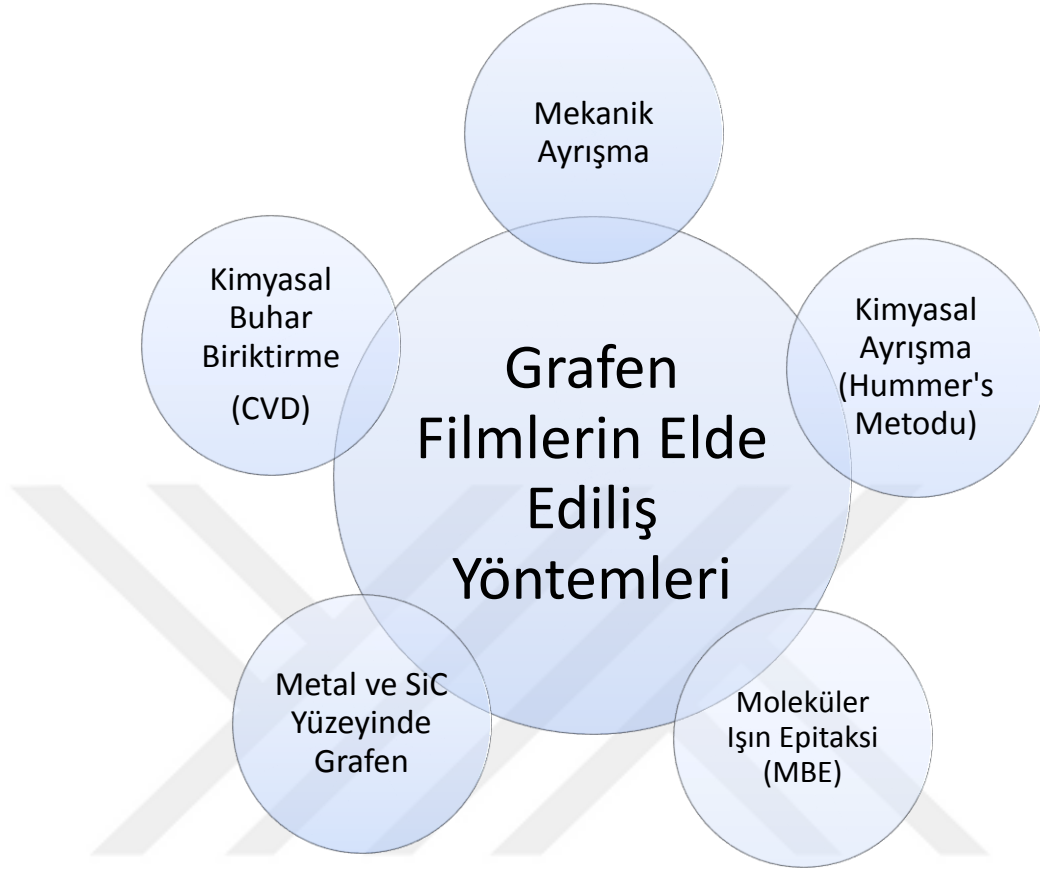
Grafenin ilk olarak mikro boyutta tekrarlanabilir bir şekilde bildiğimiz bir izolasyon bandı ile mekaniksel ayrışma yöntemi şeklinde elde edildiği 2004 yılından beri geliştirilen birçok yöntemle hem elde edilen grafenin kalitesi artırılmış hem de boyutları

gittikçe büyütülmüştür. Şekil 1.11 (a)' da Novoselov ve arkadaşları tarafından ilk kez sentezlenen mikro boyuttaki grafen tabakaların AFM görüntüsü Şekil 1.11 (b)' de tez çalışması kapsamında büyütülen PVC, cam ve gözenekli polietilen üzerine transfer edilen single layer grafenin görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 1.11. (a) Mekaniksel ayrışma yöntemi ile elde edilen grafen filmin AFM görüntüsü (Novoselov *et al.* 2004 306,666 Science' ın izni ile) (b) Tez çalışması kapsamında farklı boyutlarda sentezlenen ve PVC, cam ve polietilen üzerine transfer edilen tek tabaka grafenin görüntüsü

Diğer taraftan başka herhangi bir materyal ile 2D karbon hem fiziksel hemde kimyasal sentezleme yöntemleri ile büyütülebilir. Şu ana kadar grafen oluşturmak için birçok yöntem geliştirilmiştir. Şekil 1.12'de grafen filmler oluşturmak için kullanılan yöntemlerin bazıları şematize edilmiştir. Bu yöntemlerin hiçbiri yeni yöntem olmayıp, uzun yıllardır kullanılmaktadırlar. Sistemlerin birbirlerine karşı bazı avantajları ve dezavantajları olmasına karşın, ortak noktaları kaliteli ve uygun maliyetle grafen tabakaları elde etmek için geliştirilmiş olmalarıdır.



Şekil 1.12. Grafen filmlerin elde ediliş yöntemlerinin şematik gösterimi

1.3.1. Mekanik ayrıştırma

Grafit; birçok grafen tabakanın oldukça zayıf yaklaşık olarak 2eV/nm^2 Van der Waals etkileşim kuvveti ile bağlanması sonucu üst üste istiflendiği tabakalı yapıya denir. Grafen tabakalar arası bu zayıf bağları kırmak kaydıyla tek tabaka grafen elde edilmesi mümkün olabilir. Tabakalar arası bu zayıf bağları kırmak için yaklaşık olarak $300\text{nN}/\mu\text{m}^2$ lik büyüklüğe sahip oldukça zayıf bir kuvvet gerekmektedir. Bu bağlar dışardan mekaniksel bir kuvvet uygulayarak koparılır ise mekaniksel ayrışma adını alır (Zhang *et al.* 2005). Bu amaçla yürütülen ilk çalışmalarda izole yapıştırıcı bant ile grafit kristali yüzeyinden grafen tabakalar izole edilmiştir (Lu *et al.* 1999). Bu yöntemle yapılan ilk etkili çalışmalar Novoselov ve Geim tarafından yürütülmüş olup mikro boyutta grafen elde edilip farklı yüzeyler üzerine transfer edilerek ambipolar alan

özelliği incelenmiştir (Novoselov *et al.* 2005). Bu çalışmalarından dolayı 2010 yılında Nobel ödülüne layık görülmüşlerdir.

1.3.2. Kimyasal ayrıştırma (Hummers metodu)

Mekanik ayrışma gibi kimyasal ayrışma da grafen filmleri elde etmek için oldukça sıklıkla kullanılan eski yöntemlerden biridir. Mekaniksel ayrışma ile karşılaştırıldığında zaman kararlılık ve verim açısından avantaja sahiptir. Kimyasal ayrışma iki aşamadan oluşmaktadır.

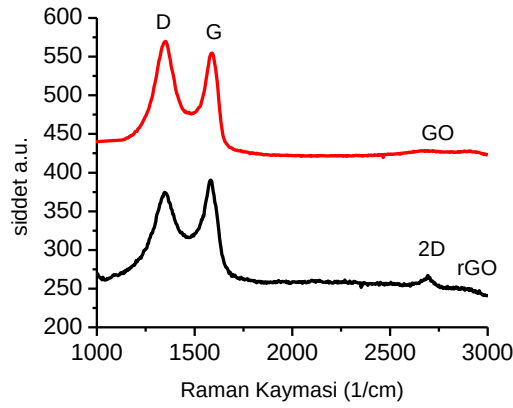
İlk etapta grafit intercalation (araya eklenen) bileşiklerin yardımıyla grafen tabakalar arasındaki mesafe genişletilmektedir. Bu intercalation bileşikleri türlerine göre farklı şekillerde oluşturulabilir. Grafit ara-eklemeli bileşikleri oluşturmak için kullanılan en yaygın yöntemlerden biri, sülfirik ve nitrik asit karışımından oluşan bir çözelti içerisinde grafitin belli bir süre kadar bekletilmesidir. Bu süre içerisinde asit molekülleri grafit tabakaların arasına yerleşerek grafen tabakaların arasındaki mesafenin genişlemesine yol açmaktadır. Bu işlem sonucunda birkaç tabakadan oluşan grafen tabakalı yapılar oluşur. İkinci etapta ise tabakalar arasına eklenen yabancı maddeler yüksek sıcaklıkta termal buharlaştırma yöntemi ile buharlaştırılır. Bu yöntem oldukça basit olmasına rağmen, ancak birkaç nanometre kalınlığında grafen nanodüzlemler elde edilmiştir. (Greinke *et al.* 1990; Chen *et al.* 2010).

Tek tabaka grafeni elde etmek için birçok farklı araya ekleme malzemesi ve kimyasal ayrıştırma prosesi geliştirilmiştir. Takibinde termal, kimyasal ve elektrokimyasal indirgenme işlemleri ile grafen oksit tabakalar indirgenmiş grafen tabakalara dönüştürülür (Viculis *et al.* 2005). Bu çalışmalardan biride grafitin tamamen okside edilerek çok ince grafen oksit (GO) tabakaların elde edilmesidir. Bu doğrultuda ilk olarak 1858 yılında Brodie tarafından potasyum klorayt ($KClO_3$) nitrik asit ortamında grafitin oksidasyonu gerçekleştirildi. 1898 yılında Staudenmaier Brodie metodununa sülfirik asit ekleyerek çalışmalarını gerçekleştirdi. Fakat her iki metotta hem zaman alıyor hemde CO_2 gazı ürettiği için zehirli gaz salınımına neden oluyordu. Grafit oksit

tabakaların ilk geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri 1948 yılında Ruess ve Vogt tarafından tek tabaka grafen oksitin varlığını sergilenmiş oldu (Ruess and Vogt 1948; Geim 2012).

Daha sonra 1958 yılında Hummers tarafından grafit parçacıkları H_2SO_4 , $NaNO_3$ ve $KMnO_4$ maddelerinin oluşturduğu çözelti içerisine daldırılarak grafen oksit elde edildi. Saf grafen hidrofobik (suda ve çoğu çözücülerde çözünmeyen) olmasına karşın grafen oksit temel düzlemlerinde yer alan epoksil ve hidroksil ve kenarlarda bulunan karbonil ve karboksil gruplardan dolayı hidrofilik (suyu emebilen, suyu tutan) dir. Bu yüzden oksijen ile kovalent ve su molekülleri ile kovalent olmayan bağlar yapar. Takibinde su moleküllerinin hızlı termal buharlaştırılması ile ayrışımı halde bulunan grafen oksit elde edilir. Daha sonra hidrazin veya hidrazin buharında indirgenerek indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde edilir.

Yöntemin oldukça ekonomik olması kullanım açısından tercih edilmesine neden olmaktadır. Buna karşın elde edilen indirgenmiş grafen oksitin elektriksel iletkenliği grafen oksit tabakalardan daha iyi olmasına rağmen bulk grafit ile karşılaştırıldığında katı haldeki grafitin yaklaşık %10'u kadardır. Buda indirgenme işlemine rağmen yapı içerisinde hala daha oksijen yapılarının olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca oldukça farklı kimyasallardan oluşan asidik çözeltiler ile etkileşim içinde olması yapıda istenmeyen kusur ve kirlilik oranının oldukça yüksek olmasına sebep olmaktadır. Şekil 1.13'te geliştirilmiş hummers metodu ile elde edilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksite ait örneklerin raman spektrumu verilmiştir. Raman spektrumu incelendiği zaman hem grafen oksitte hem de indirgenmiş grafen oksitte kusurları temsil eden D pikinin baskınlığı göze çarpmaktadır.



Şekil 1.13. Geliştirilmiş Hummers metodu ile elde edilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksite ait Raman spektrumu

1.3.3. Moleküler Işın Epitaksi (Molecular Beam Epitaxy (MBE))

MBE tek tabaka kontrolü ile oldukça kaliteli epitaksiyel yapıları üretmek için yüksek vakum (ultrahigh vacuum (UHV)) esaslı bir teknolojidir. Yüksek saflık derecesine sahip yarıiletken filmleri üretmek amacıyla 1970 yılında geliştirilmiştir. MBE yöntemi kullanılarak Si(111) yüzeyine direk olarak karbon filmler üretilmiştir (Cho and Arthur 1975). Teknolojik uygulamalar için vakum şartlarının kontrolü ve kaliteli karbon kaynaklarının kullanımından dolayı oldukça yüksek verimde üretimin sağlandığı bir sistemdir. 2-6 inç boyutunda alttaşları üretmek için oldukça uygundur. 20-400 nm kristal grain (tanecik) büyüklüğüne sahip multi-kristal grafen üretilmiştir. MBE yöntemi ile elde edilen grafen filmler endüstriyel uygulamalarda sıklıkla tercih edilir. Tüm bu avantajlarını yanında maliyet açısından oldukça pahalı bir sistemdir.

1.3.4. Metal ve SiC yüzeyinde grafen

Tek tabaka ve çok tabakalı grafen, temel (basal) düzleminin düşük yüzey enerjisinden dolayı seçili metal yüzeyinde ya karbon atomlarının yüzey ayrışmaları ya da karbon içeren moleküllerin termal olarak çözünmesi vasıtasıyla düzgün bir şekilde oluşturulabilir (Wintterlin and Bocquet 2009). Birinci yöntemde grafit ile temas halinde

veya CO atmosferinde metalin ısıtılarak istemli olarak karbonun üretilmesi veya oldukça küçük miktarda karbon kirlilikleri karbon kaynağı olabilir. Yüksek sıcaklıkta karbon içeren metallerin tavlama (ısıya maruz kalma) yüzeyden karbon atomlarının ayrışmasına neden olur. Bu ayrışan karbon atomları ya yüzeyde ya da farklı bir alttaş üzerinde birikir. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak ayrılan karbon atomlarının sayısı tek tabaka veya çok tabakalı grafen oluşturacak şekilde değişir.

İkinci yöntemde metal yüzeyi oda sıcaklığında etilen, propan, metan ve benzen gibi karbon içeren moleküller ile kaplanır. Takibinde yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak maruz kaldıklarında hidrojenin yüzeyden salınması sonucu metal yüzeyinde grafen tabakaların oluşmasına yol açar. Yapılan çalışmalarda Co(0001), Ru(0001), Ni(111), Ir(111), Rh(111), Pt(111) ve Cu yaygınca kullanılan metaller arasında yer almaktadır (Ueta *et al.* 2004; Klusek *et al.* 2005; Coraux *et al.* 2009; Li *et al.* 2009). Kullanılan metalin karbon filmler üzerinde iki temel etkisi vardır. Bunlar yüzeyin (atomların) elektronik yapısı (atomik yapı) ve örgü sabitleridir. Özellikle tek tabaka grafen durumunda alttaşın yüzey karbon atomları ile karbonun π orbitalleri arasında oluşan etkileşimden dolayı oldukça önemlidir. Grafenin, Ni(111), Rh(111), Ru(0001), Ir(111) ve Pt(111) örgü sabitleri sırasıyla 2,46-2,49-2,69-2,71-2,72 ve 2,77Å olup grafen ile alttaşlar arasındaki örgü uyumu %1,2, %8,5, %9,2, %9,6 ve %11,2 dir (Winterlin ve Bocquet 2009).

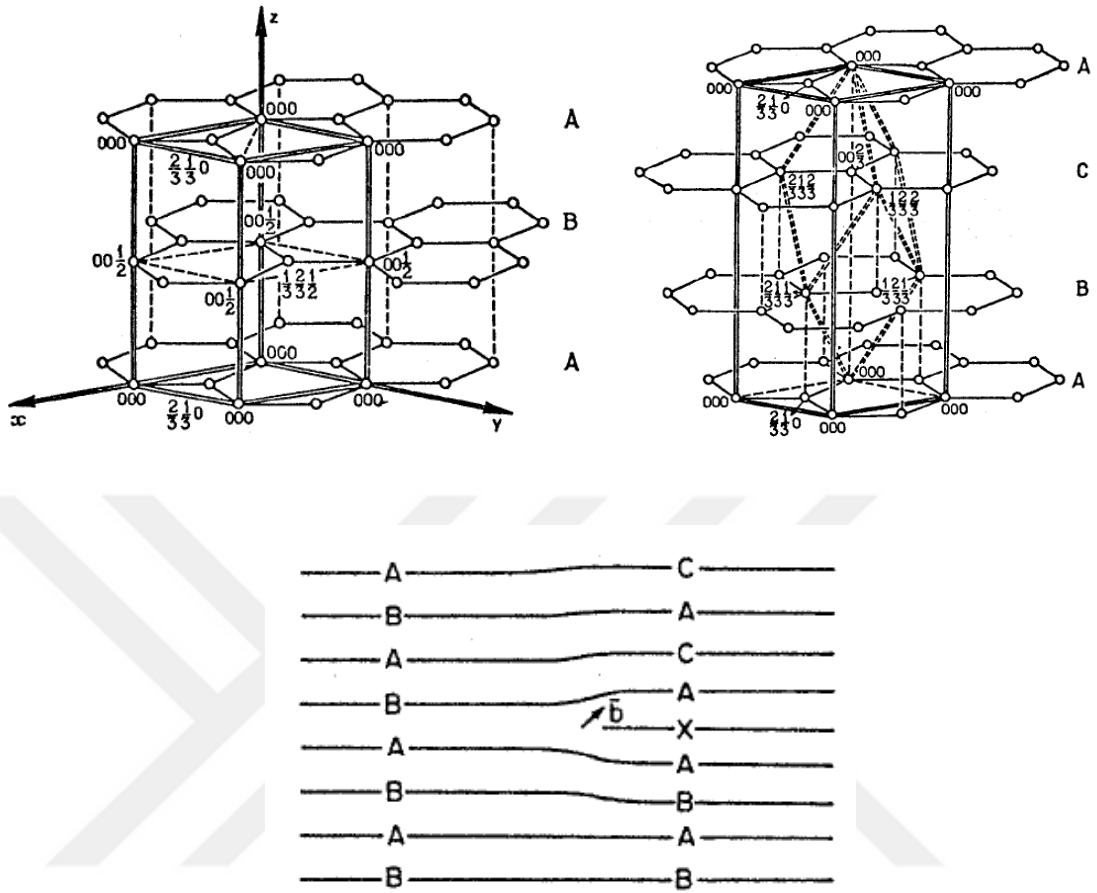
1.3.5. Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapour deposition (CVD))

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi oldukça büyük boyutlarda ve yüksek kalitede tek tabaka ve çok tabakalı yapılarda grafen üretmek için kullanılan oldukça popüler bir yöntemdir. CVD yönteminin ilk icat edildiği dönemlerde tek kristal metal üzerine tek tabaka grafenin elde edildiği bazı çalışmalar literatürde mevcuttur (Shelton *et al.* 1974; Eizenberg and Blakely 1979). Ancak ilk başarılı ürünler karbon kaynağı olarak kafur (camphor ($C_{10}H_{16}O$)) ve folyo olarak nikelin kullanıldığı Samoni tarafından yürütülen çalışmalar sonucu elde edilmiştir (Somani *et al.* 2006). Birçok araştırmacı grup CVD yöntemi ile farklı metal folyo yüzeyleri kullanılarak değişen tabaka sayısına sahip

grafen filmleri elde etmeyi başarmışlardır (Stankovich *et al.* 2007; Kim *et al.* 2009; Bhaviripudi *et al.* 2010; Cao *et al.* 2010).

1.4. Grafenin intercalation (Araya ekleme)

Grafen interkalant bileşiklerin hazırlanması ve özellikleri son yıllarda birçok araştırmacı tarafından yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. çok katmanlı grafen elektrot yapısı bir nevi grafit yapısıdır. Grafit Şekil 1.14’de verildiği gibi istifleme diziliminin iki temel türü vardır. Saf grafitin hekzagonal istiflenmesi ABAB şeklindedir. Buna karşın rombohedral grafit ABCABC istiflenme düzenine sahiptir. Grafit tabakalarının kendileri intercalation bileşikleri içerisinde de belirli istifleme dizinimleri sergilerler. Bunlardan ilki A|A dizilimidir (‘A’ grafen tabakanın dizilimi, ‘|’ ise interkalant tabaka). Bu dizilimde intercalant tabaka yakınında bulunan grafen tabakalar aynı şekilde dizilirler. İkinci dizilim ise A|B dizilimidir (‘A ve B’ grafen tabakanın farklı dizilimi, ‘|’ ise intercalant tabaka). Bu dizilimde interkalant tabaka yakınında bulunan grafen tabakalar A ve B ile gösterilen farklı dizilim düzenine sahiptirler. Bazı durumlarda bu istiflenme düzeni sıcaklığa bağlıdır ve aynı sıcaklıkta birden fazla istiflenme durumu oluşabilir (Heerschap *et al.* 1964; Heerschap and Delavignette 1967).

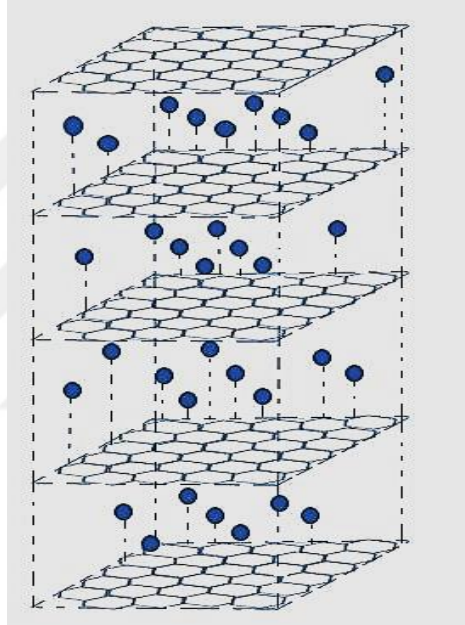


Şekil 1.14. Grafitin hekzagonal ve rombohedral istiflenme dizilimi

Grafit intercalation bileşiklerin oluşturduğu hekzagonal dizilime eş olan A|A istiflenme diziliminin burgers vektörü ile saf hekzagonal grafitin kısmi dislikasyonlardan dolayı oluşan burgers vektörü eşittir. Bu durum araya eklenen intercalant tabakadan dolayı grafene bağlı iç tabakaların kısmi olarak kayması ile grafitin hekzagonal yapısının oluşturmak için meydana gelen kaymaya denk olduğu şeklinde yorumlanabilir (Rüdorff 1941). Buna karşın AB|AB istiflenme düzenin görüldüğü grafit- FeCl_3 interkalant bileşiğinde burgers vektörü kristal düzleme diktir. Yani intercalant tabaka yakınındaki grafit tabakalar kendi içerisinde hekzagonal istiflenmesini muhafaza eder (Rüdorff and Schulz 1940). Birinci tür istiflenme yapısı K, Rb ve Cs gibi alkali metal bileşikleriyle aşama 1 durumunda A|A|A şeklinde elde edilmesine karşın, düzey 2 durumunda istiflenme dizilimi AB|BC|CA|AB segilemektedirler. Daha yüksek aşama değerine sahip

interkalant bileşiklerinde iki interkalant tabaka arasına ABAB veya ACAC yada BCBC dizilimine sahip tabakalar arka arkaya gelebilir.

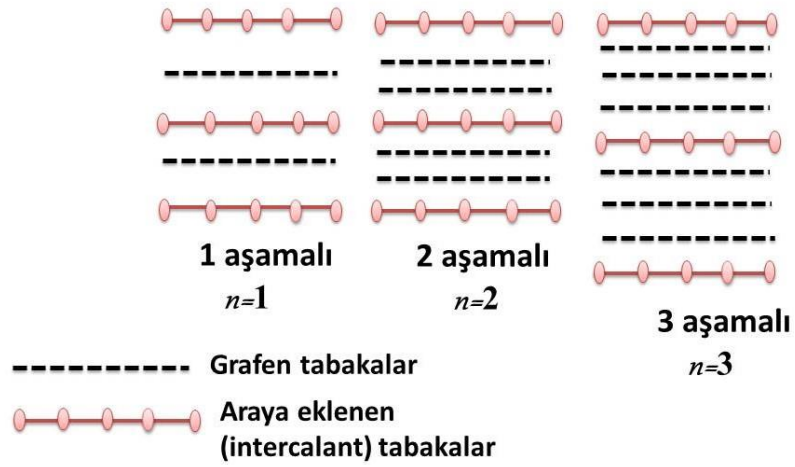
Grafen intercalation bileşikler; interkalant veya intercalate (araya eklenen) olarak adlandırılan farklı kimyasal türlerin atomik veya molekül boyuttaki yapılarının ev sahibi konumunda olan grafen tabakalar arasına yerleşerek Şekil 1.15’de gösterildiği gibi ilave ara tabakaların oluşması ile sonuçlanan yapıdır.



Şekil 1.15. Grafen intercalation bileşiklerin şematik gösterimi

İntercalation bileşikler, düzlem içi bağlanma kuvvetinin düzlemler arası bağlanma kuvvetinden daha fazla olduğu büyük ölçüde anizotropik olan tabakalı yapılarda olur. Grafitin dışında geçiş metal dichalcogenide (MX_2 türünde bir geçiş metalı (Mo, W..vb) ve bir halojen atomundan oluşan ince bir yarıiletken) yaygınca kullanılan ev sahibi konumunda bulunan materyallerdir. İntercalation bileşik yapıları için sahip olduğu ayrıcalıklı yapısal dizilimden dolayı grafitin ayrı bir yeri vardır. Grafen intercalation bileşikleri için en önemli ve karakteristik dizilim özelliği göstergesi, periyodik olarak grafen tabakalar arasına yerleşen ara tabakaları sembolize eden aşama sayısıdır. Grafen intercalation bileşikler Şekil 1.16’da gösterildiği gibi birbirlerine en yakın ara

tabakaların arasında bulunan grafen tabakaların sayısını gösteren aşama göstergesi (stage index) ile sınıflandırılır. Aşama indisi “ n ” ile gösterilmekte olup çok seyrek yapılarda ($n \sim 10$) bile genel bir kabuldür (Dresselhaus ve Dresselhaus 2002). $n=1$ durumu için N tane grafen tabakadan oluşan bir yapıda $(N+1)$ tane interkalant tabaka mevcuttur (Melios *et al.* 2015).



Şekil 1.16. Farklı aşama evreleri ile grafit intercalation

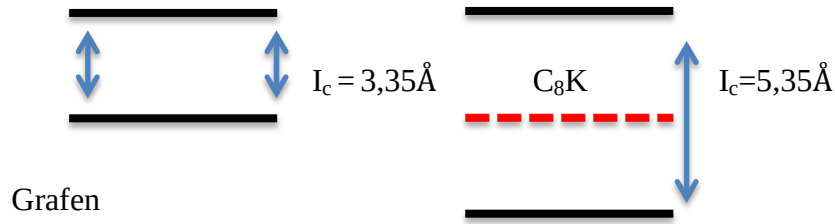
Ev sahibi konumunda bulunan tabakalı materyalin tabakaları arasında yabancı maddelerin yerleşmesi sonucu ev sahibi materyalin birçok fiziksel özelliği geniş bir aralıkta değişim göstermektedir. Grafitin serbest taşıyıcı konsantrasyonu çok düşük ($\sim 10^{-4}$ serbest taşıyıcı/atom oda sıcaklığında) olduğu için, farklı kimyasal tür ve konsantrasyon ile intercalation edilmesi, serbest taşıyıcı konsantrasyonunun geniş bir aralıkta değişimine izin verir. Bu ise elektriksel termal ve manyetik özelliklerinin değişimine yol açar (Dresselhaus and Dresselhaus 2002). İntercalation işlemi ile grafitteki elektriksel iletkenlikte meydana gelen bu muazzam iyileşme düşük mobilite değerine sahip taşıyıcıların bulunduğu araya eklenen tabakadan mobilitenin yüksek olduğu grafen tabakalara yük transferi ile gerçekleşir. En önemli değişim araya eklenen tabakalara yakın grafen tabakalarda meydana gelir.

Grafen intercalation bileşiklerinin sentezi ilk olarak 1841 yılında Schaffautl tarafından rapor edilmiştir. Ancak sistematik olarak ilk çalışmalar 1930 yılında aşama etaplarının

belirlenebilmesi için X-ışını kırınımı teknolojisinin tanıtılmasıyla başlamıştır (Hoffmann and Frenzel 1931; Schleede ve Wellmann 1932)

Çok sayıda ($\gg 100$) reaktif grafen tabakaların aralarına yerleşebilir. Kullanılan bu interkalant maddeler genellikle donör veya akseptör bileşik oluşturma durumlarına göre sınıflandırılırlar. Oldukça sıklıkla kullanılan donör bileşikleri potasyum (K), Rubidyum (Rb) , Sezyum (Cs) ve Lityum (Li) ile alkali metal bileşikleridir. Bunların dışında toprak alkali metaller, Lantanitler, ya da bunların birbirleriyle veya alkali metaller ile yaptıkları metal alaşımları donör interkalant olarak karşımıza çıkmaktadır. Üçlü donör interkalant molekülleri, hidrojen veya amonyak gibi polar ve benzen gibi aromatik moleküller ile alkali metalleri kullanarak hazırlanabilir. Akseptör interkalant molekülleri olarak genelde halojen Br_2 veya halojen karışımları, metal klorat, bromat N_2O_5 ve SO_3 gibi asidik oksit ve H_2SO_4 ve HNO_3 gibi güçlü asitlerin kullanıldığı Lewis asit tabanlı yapılar hazırlayabiliriz.

İnterkalant Şekil 1.17’de görüldüğü gibi araya ilave tabakaların eklenmesi ile grafen kristal yapısı tabakalar arası mesafenin artmasından dolayı c-ekseni yönünde genişlemeye uğrar. Aynı aşama durumunda büyük moleküller küçük moleküller ile karşılaştırıldığı zaman daha büyük genişlemeye neden olur (Lagrange ve Herold 1978). Bir malzemenin intercalation amaçla kullanılabilmesi için o malzemenin büyüklüğü ve bağlanma mesafesi ile ilgili olan kimyasal yatkınlık ve geometrik kısıtlamalara bakılır. Bu bileşiklerden donör bileşiklerinin kolaylıkla okside olması ve akseptör bileşiklerin ayrışmasından dolayı birçoğu hava ortamında kararlı değildirler. Bu yüzden bir çok işlem vakum ortamı gerektirir. Bunun yanısıra grafit- FeCl_3 ve grafit- SbCl_3 gibi hava ortamında oldukça kararlı yapılarda mevcuttur. (Dresselhaus ve Dresselhaus 2002).



Şekil 1.17. Grafitin C₈K alkali metal bileşiği ile intercalation

Grafen intercalation bileşiklerinin hazırlanabilmesi için iki bölmeli buhar taşıma teknolojisi, sıvı intercalation ve elektrokimyasal metod gibi birçok farklı yöntem geliştirildi (Ebert 1976; Herold 1979). Bütün bu işlemler için en önemli parametreler sıcaklık, buhar basıncı, araya eklenen malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliği ve grafitin karakteristik özellikleridir. Küçük moleküller büyük moleküllere nazaran daha hızlı, kolay ve daha homojen olarak oldukça iyi intercale olmaktadır.

Grafit intercalation bileşiklerinin karakterizasyonu için kimyasal analiz, optik analiz, kristal yapı analizi gibi birçok yöntem kullanılabilir. Bu yöntemler içerisinde aşama indeksi 'n' ni yüksek doğrulukta tahmin etmek için kırınım çalışmaları ve mikro ve nanoboyuttaki yapıları gözlemlemek için elektron mikroskopları önemli bir yer tutmaktadır.

Bunun yanı sıra numunenin rengini gözlemleyerek aşama hakkında nitel bilgiler elde edilmeye çalışılan bazı basit karakterizasyon yöntemleri de kullanılmıştır. Örneğin alkali metal bileşikleri için sarı, altın rengi veya kırmızı renk aşama 1 durumundaki yapılar için, çelik mavisi aşama 2 için, lacivert aşama 3 ve daha yüksek aşama değerine sahip yapılar için grafit-metalik karakteristiktir (Henning1952; Herold 1979). Akseptör bileşikleri için aşama 1 durumunda mavi ve daha yüksek aşama durumunda grafit-metalik renk değişimleri gözlemlenir. Kimyasal analiz ile intercalation bileşikleri için direk kimyasal formülü elde edilebilir. Eğer kimyasal formülü biliniyor ise ağırlık artışı ile numunenin aşaması hakkında bilgi sahibi olunabilir. Fakat elde edilen bu bilgiler

nitel bilgilerdir. Çünkü numune homojen değildir, interkalate boşlukları mevcuttur ve interkalant kristal yapıda kristal kusurların civarında toplanmaya meyillidir.

1.5. Elektrokromik Aygıtlar ve Uygulamaları

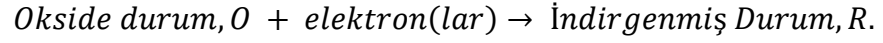
Herhangi bir dış uyarıma tepki olarak bir malzemenin renginde meydana gelen değişimine kromizm denir. Bu tür değişiklikler uygulanan dış etkinin türüne göre isimlendirilmektedir. Uygulanan dış etki sıcaklık(Termokromik), elektriksel alan (Elektrokromik), ışığın absorpsiyonu (Fotokromik), Basınç (Piezokromik) gazın kimyasal reaksiyonu (Gaskromik) ve kimyasal çözücü (Solvatokromik) ile gerçekleştirilebilir. Şekil 1.18’de içerisine sıcak bir madde konduğunda renk değişimi sergileyen bir kupa görülmektedir. Dış yüzeyinin termokromik malzeme ile kaplı olmasından dolayı sıcaklığın etkisi ile saydam hale gelmekte ve kupa üzerinde bulunan mevcut resim belirginleşerek gözükmeye başlamaktadır.



Şekil 1.18. Termokromik malzeme ile kaplı kupa

Aygıt yapısında elektroaktif bir materyali barındıran elektrokromik aygıtlar, yakın geçmişte ve günümüzde yoğun olarak çalışılan araştırma alanlarından biridir. Özellikle gizlenme (kamuflej) amaçlı optik çalışmalarda sıklıkla karşımıza çıkmakta ve gelişen teknolojik süreçte oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Elektroaktif türler bir elektrotta

meydana gelen bir redoks reaksiyonunda bir elektron serbest bırakarak yani oksidasyon veya bir elektron alarak yani indirgenmeye tabi tutulabilir (Somani ve Radhakrishnan 2003; Sonmez *et al.* 2005; Monk *et al.* 2007).



Bir elektrot temelde metal elektroaktif bir materyalin okside (O) ve indirgenmiş (R) halleri ile bağlantılı halde bulunan bir iletkenidir. Elektroaktif bir materyal bir atom veya iyon, bir molekül yada radikal, bazen kompleks yapıya sahip katı bir film yapısında bulunabilir. Başarılı bir elektron transferi için elektrot yüzeyine yeteri kadar yakın mesafede veya temas halinde bulunan bir çözetli, çözücü veya kompleks içerisinde olması gerekmektedir.

Moleküler sistemin tek renk gösteren veya sergileyen kısmı bir kromofor olarak adlandırılır. Beyaz ışık renklerin bütün dalga boylarını kapsar ve spektrumun bir kısmından gelen fotonlar kromoforlar tarafından soğrulduğunda renk belirginleşir. Görülen renk aslında absorbe edilen tamamlayıcı renktir. Işık absorpsiyonu elektronların temel durum ve uyarılmış durum olarak tanımlanan enerji seviyeleri arasında geçişlerine olanak sağlar. Planck eşitliğine göre soğrulan ışığın dalga boyu bu seviyeler arası enerji farkının büyüklüğü ile orantılıdır.

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

Burada ν frekans h Planck sabiti ve c ise ışığın hızıdır. Elektroaktif türler elektron-transfer reaksiyonları öncesi ve sonrası farklı elektron sayılarına sahiptir. Bu yüzden farklı spektroskopik geçişler sergilerler ve bu ise temel ve uyarılmış durum arasındaki elektron geçişi için farklı enerji gerektirir. Ayrıca elektroaktif türlerin renk değişimleri ultraviyole (UV) ve yakın infrared (NIR) gibi görünür bölgenin dışına düşebilir. Özel ekipman detektörler olmadan bu bölgelerdeki değişimleri gözlemlemek imkansızdır. Bu

yüzden elektrokromik aygıtlar için görünür bölgede meydana gelen renk değişimleri ayrı bir önem arz etmektedir.

Harici bir potansiyel uygulaması veya akım geçişi sonucu soğurma veya iletim özelliklerinde meydana gelen dönüşümler ise elektrokromizm olarak adlandırılır. Elektrokromizm konjuge polimerlere ek olarak inorganik oksitler ve metal komplekslerin de görülmektedir (Rowley *et al.* 2002).

Elektrokromik aygıtta renklenmeye sebep olan reaksiyonların meydana geldiği yer elektrokromik tabakadır. Cihazı bir bütün olarak ele alsakta aslında renk değişimi sadece bu tabakada meydana gelir. Karşıdan bakmakta olan kişi, tüm sistem renkleniyor gibi görür. Elektrokromik tabaka, kaplamada tercih edilen kimyasal malzemenin türüne göre anodik veya katodik olabilir. Anodik malzemeler iyon aldığı durumda renk değişimi sergilemesine karşın katodik malzemeler iyon verdikleri durumlarda renk değişimi gösterirler (Granqvist 2006).

Birden fazla renk dönüşümüne sahip olan elektrokromik malzemeler, ikiden fazla redoks durumuna sahip olup, bu tür malzemeler polielektrokromik malzeme olarak adlandırılmaktadır. Elektrokromik malzemelerde meydana gelen renk değişiminin tersinir ve tekrarlanabilir olması malzeme tercihinde önemli bir etkidir. Elektrokromik alanda yapılan çalışmalar ilk olarak 18.yy' da karşımıza çıkmaktadır. 1961 yılında Platt tarafından yürütülen çalışmalar bu alandaki ilk yayınlar arasındaki yerini aldı (Platt 1961). Altmışlı yılların ortalarında MoO_3 ve WO_3 maddelerinin fotokromik etkisinin gözlenmesi ile elektrokromik filmlerin geleceğinin temelleri atılmıştır. Birkaç yıl içinde çalışmalar ilk sonuçlarını vermiş ve ilk MoO_3 ve WO_3 tabanlı elektrokromik yapılar oluşturulmuştur

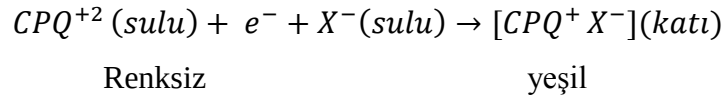
Elektrokromik aygıt dizaynı ve uygulamaları için bazı önemli kriterler bulunmaktadır. Bunlar;

1. Elektrokromun türü; elektrokromik aygıt gelişmelerinin ilk günlerinden itibaren elektrokromları sınıflandırmak için renk değişim kinetiği, kimyasal yapısı gibi özellikleri kullanılmıştır. Elektrokromları üç kısımda sınıflandırabiliriz.

➤ Elektrokrom bir çözücü içerisinde çözülür ve elektrokromik kullanım sırasında bir çözelti içerisinde yer alır. Bu duruma en iyi örneklerden biri sulu metil viologen (1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridilium) dir. İndirgenme reaksiyonu sonrası meydana gelen renk değişimi ile renksiz durumdan koyu maviye (Lacivert) dönüşür.



➤ Elektrokromlar renksiz durumlarında çözünürler ancak elektron transferi takibinde elektrot yüzeyinde renkli katı madde halini alırlar. Bu faz değişikliği sayesinde elektrokromik renk değişim hızı artar. Bu duruma örnek yine suda çözünen “siyanobifenil parakuat” dır.



Burada katı materyal radikal katyon ürününün tuzu, X^{-} katı ürün içerisinde elektron nötrallığını sağlayan anyonik yükün birleşimidir. İndirgenme reaksiyonu sonrası renksiz durumdan yeşil duruma geçiş olur.

➤ Aygıtın çalışması boyunca katı olarak kalan elektrokromların birçoğu metal oksitler gibi inorganik elektrokromlardır (MoO , WO_3).

2. Kontrast oranı; elektrokimyasal olarak oluşturulmuş rengin yoğunluğunu belirten ve yaygın bir şekilde kullanılan ölçüttür.

$$CR = \left(\frac{R_0}{R_x} \right)$$

Burada R_x renkli durumda ışığın yansımaları, R_0 ise renksiz durumda yansımaları.

3. Tepki süresi (τ); Elektrokimyasal bir aygıt için renksiz durumdan renkli duruma veya farklı bir renk durumuna geçmek için gerekli olan süre olarak tanımlanır. Bu sürenin oldukça kısa olması arzu edilen bir durumdur. Çünkü aygıtın hızlı renk değişimi sergiliyor olması özellikle kamuflaj amaçlı kullanımlarda gerekli bir durumdur. Aygıtlar için oldukça önemli ve gerekli bir parametredir.
4. Yaşam süresi; Elektrokromik aygıtınızın kullanılabilir ömrü olarak tanımlanabilir.
5. Güç Tüketimi; bir elektrokromik display aygıt renk değişimleri esnasında güç harcamaz. Bu renk tutma tutum-bellek etkisi olarak adlandırılır. Bununla birlikte henüz hiç kimse sonsuz raf ömrüne sahip bir pil icat edemedi ve elektrokromik aygıtlar kullanıldıkça daha fazla şarjla yenilenir ve sonunda yok olur. Renklendirme ve renksizlendirme esnasında tüketilen şarj oluşturulan rengin miktarının bir fonksiyonudur.
6. Renklendirme etkisi (η); Tüketilen yük tarafından oluşturulan elektrokromik rengin miktarı elektrokromun karakteristiğidir. Onun değeri çalışmak için seçilen dalga boyuna bağlıdır. Optimum değer birim yük başına oluşan emilimdir. Aşağıdaki denkleme göre tanımlanır.

$$A = \eta Q$$

Burada A , soğrulma, Q ise yüküdür.

Elektrokromik renk modülasyonunu kullanan tüm cihazlar örtüşen iki çalışma moduna göre sınıflandırılır. Bunlar elektrokromik aygıtların optik geçirgenliği veya optik yansıtmasıdır.

Elektrokromizm uygulama alanları her geçen gün artmaktadır. Bu amaç doğrultusunda çok ciddi bütçeler araştırma çalışmaları için kullanılmaktadır. Elektrokromik aygıtların en yaygın kullanımı elektrokromik aynalar ve özellikle araçlarda kullanılan pencereler güneş gözlüklerinde kullanılan aktif filtreler elastik tabanlı ticari elektrokromik

aygıtların ticari üretimi olan smart window, görüntü ve dataları görüntülemek için display, askeri alanlarda kamuflaj, elektrokromik kağıt ve sensörlerdir.

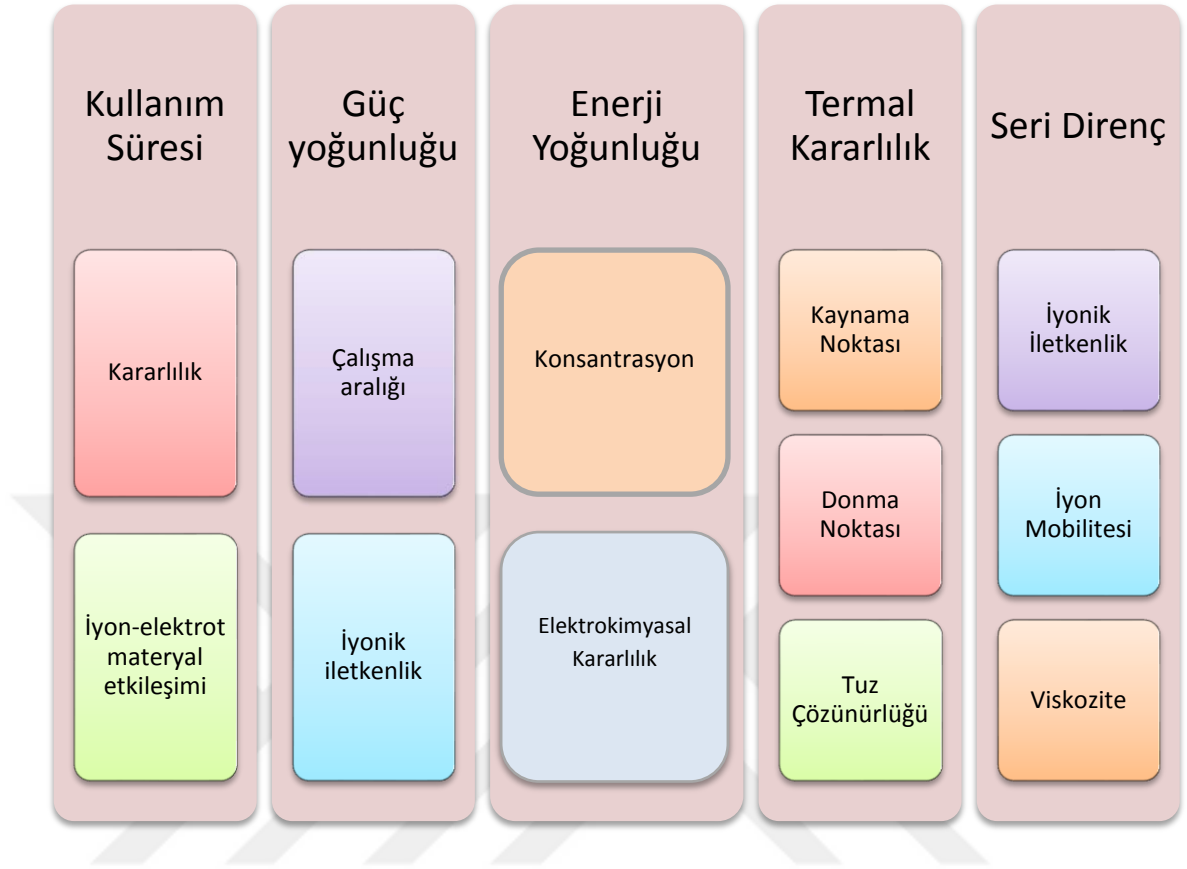
Elektrokromik aygıt dizaynı için birçok uygun yapı oluşturulmuştur. Genel olarak bir elektrokromik aygıtın dizaynı Şekil 1.19 gösterildiği gibidir. Burada kullanılan saydam ve iletken tabakaların direncinin oldukça küçük olması gerekmektedir. Ayrıca elektrokromik aygıtın toplam geçirgenliğine her hangi bir etki yapmamalıdır. Bu yüzden tabakanın iletken olmasının yanısıra şeffaf olması gerekmektedir. Saydam, iletken tabakalar arasına büyüklüğü belli olan ve elektrokromik aygıtın renk değiştirmesine neden olan gerilim uygulandığı zaman sistem içerisinde elektrik alan meydana gelecek ve iyonlar karşıt elektrottan elektrokromik filmlerin içine elektrik alanının yönüne bağlı olarak düzenli şekilde girip çıkabileceklerdir. İyonlar ve elektronlar için iletkenliğin yeterli olması gerekmektedir. Bu sayede optik geçişin çok hızlı olması sağlanacaktır. Eğer iyon depolayıcı tabaka, elektrokromik özellik gösteren bir yapıya sahip ise, bu durumda aygıt iki elektrokromik tabakadan meydana gelmiş olur. Böyle bir aygıt yapısında bu tabakalardan biri iyon aldığı için renklenirken diğeri de iyon verdiği için renklenirken elektrokromik tabaka olmalıdır. Böylece, bir elektrokromik tabaka iyon aldığı için renklenirken diğeri elektrokromik tabaka da iyon verdiği için renklenecek ve böylelikle daha şiddetli bir renklenme elde edilecektir. İyon girişinin uygulandığı potansiyelin zıttı yönde bir potansiyel uygulanır ise bu durumda iyonlar elektrokromik tabakadan çıkış yapacaktır. Elektrokromik film iyon giriş/çıkışına izin veren bir yapıya sahiptir. İyon depolayıcı film elektrokromik özelliğe sahip ise, elektrokromik film iyon girişi ile renklenirken, iyon depolayıcı film tersine iyon çıkışıyla renklenmelidir.



Şekil 1.19. Elektrokromik cihazın şematik gösterimi

1.6. İyonik Sıvılar (Elektrolit) ve Özellikleri

Elektrokromik materyaller ve elektrotlar arasında bulunan iyonik iletken ortam elektrolit olarak adlandırılır. Bu ortam elektrokromik aygıtın veya süper kapasitörlerin olmasa olmaz kısımlarından biri olup, katı veya bir çözücü içerisinde çözünmüş olan sıvı (iyonik sıvı (IL)) halde bulunabilir. Eğer kullanılan elektrotlar uygulama potansiyeli değişimi altında kararlı ise elektrolitin kimyasal kararlılığı aygıtın maksimum çalışma potansiyel aralığını belirler ve bu da aygıtın enerji ve güç yoğunluklarını etkiler. Örneğin, sulu elektrolit esaslı süper kapasitörlerin çalışma potansiyeli penceresi genel olarak yaklaşık 1,0-1,3 V iken organik elektrolit esaslı ve iyonik sıvı (IL) bazlı süper kapasitörlerin çalışma potansiyelleri sırasıyla 2,5-2,7 ve 3,5-4V dur (Zhong 2015). Ayrıca, Şekil 1.20’ de şematize edildiği gibi elektrolitler optik aygıtların eşdeğer seri direnci, güç yoğunluğu, hız kapasitesi, çalışma sıcaklığı aralığı, döngü kararlılığı, ömür ve kendinden boşalma oranı gibi diğer kritik özelliklerini de büyük ölçüde etkiler. Bu özellikler süperkapasitör, elektrokromik aygıt gibi birçok optik aygıt yapılarının pratik kullanımı için oldukça önemlidir. Kullanılan elektrolit dâhil olmak üzere aygıtı oluşturan bütün birimler birbirleri ile bağlantılı ve etkileşim içinde oldukları için elektrolitin diğer bileşenler ile uyumu ve etkileşimi aygıtın performansı üzerinde oldukça etkilidir. Örneğin, yüksek kapasitans ve / veya yüksek güç yoğunluğunu elde etmek için, elektrolit iyonu boyutunu ve elektrot malzemelerinin, özellikle karbon esaslı malzemelerin gözenek boyutunu (boyut dağılımı ve gözenek yapısı dâhil) eşleştirmek son derece önemlidir.

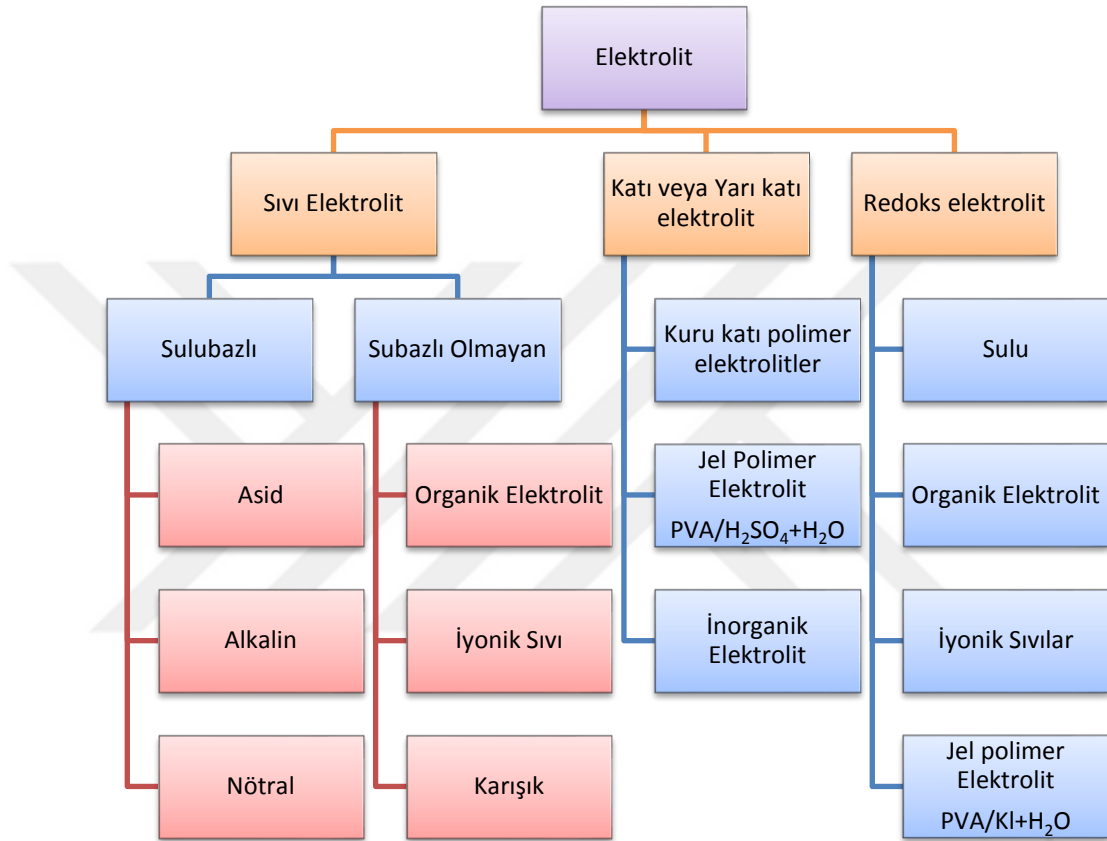


Şekil 1.20. Optik aygıtların performansı üzerinde iyonik sıvıların etkisi

Genel olarak ideal bir elektrolit için genel gereklilikler arasında yüksek iyonik iletkenlik, yüksek kimyasal ve elektrokimyasal stabilite, elektrotlar ve optik aygıtın diğer bileşenlerine kimyasal ve elektrokimyasal olarak inertlik, iyi termal kararlılık, düşük uçuculuk ve yanabilirlik, çevre dostu ve düşük maliyet yer almaktadır. Pratik anlamda, yukarıdaki gereksinimlerin tamamını karşılamak herhangi bir elektrolit için son derece zordur ve her elektrolitin avantajları ve dezavantajları vardır. Bu nedenle, belirli bir elektrolitin genel performansının geliştirilmesine ve dolayısıyla ilgili optik aygıtların performansına katkıda bulunmak için yeni elektrolitlerin araştırılması ve geliştirilmesi için çok büyük gayret sarf edilmiştir.

İyon tipi ve büyüklüğü, iyon konsantrasyonu ve çözücü türü, iyon ve çözücü arasındaki etkileşim ve elektrolit ile elektrot malzemeleri arasındaki etkileşim gibi elektrolitin özellikleri aygıtlar üzerinde kritik bir etkiye sahiptir. Elektrolitin iyonik iletkenliği

aygıtın güç yoğunluğunu büyük ölçüde etkileyen dengeleyici seri direnci üzerinde etkin rol oynamaktadır. Şu ana kadar birçok elektrolit geliştirildi. Bu elektrolitler Şekil 1.21 de şematize edildiği gibi sıvı, katı ya da yarı katı (Jel) yapıda olabilirler.



Şekil 1.21. Elektrolitlerin Sınıflandırılması (Zhong 2015)

Mevcut elektrolitlerin hiç biri tam olarak bütün gereksinimlere cevap verememektedir. Herbiri diğerlerine karşın bazı avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Örneğin, sulu elektrolit esaslı kapasitörler yüksek iletkenlik ve kapasitansa sahiptir, ancak çalışma voltajı, sulu elektrolitlerin düşük ayrışma gerilimi ile sınırlandırılmıştır. Buna karşın organik elektrolitler ve iyonik sıvıların kullanıldığı kapasitörler, daha yüksek hücre voltajlarını destekleyebilir, ancak çok daha düşük iyonik iletkenlikten dolayı muzdariptirler. Şu ana kadar bu alanda yapılan araştırmalar ve gelişmeler kısaca aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- (a) Elektrolitin çalışma potansiyeli penceresi, iyonik iletkenlik, viskozite, çalışma sıcaklığı aralığı açısından performansını arttırmak için yeni elektrolitler geliştirmek (örneğin IL) veya geleneksel sulu ve organik elektrolitleri optimize edilmesi;
- (b) elektrolitin kapasitans, enerji ve güç yoğunlukları, termal kararlılık ve kendi kendini boşaltma süreci gibi optik aygıtların özelliklerine etkisini araştırmak;
- (c) elektrolitin optik aygıtların performansı üzerindeki etkisinin temellerini karakterizasyon, modelleme ve simülasyon modelleri vasıtasıyla anlamak.

1.6.1. Sulu elektrolitler

Sulu elektrolitlerin sınırlı bir hücre gerilimi penceresine sahip olmasından dolayı çoğu ticari optik aygıtların yapısında sulu elektrolitler yerine organik elektrolit kullanılmaktadır. Bu esasen, sulu elektrolitlerin ucuz olması ve özel koşullara ihtiyaç duymadan laboratuarda kolayca ele alınabilmesinden kaynaklanırken, organik elektrolitler ve IL'ler genel olarak nemi önlemek için katı kontrollü bir atmosfer altında karmaşık arıtma yöntemleri gerektirir. Sulu elektrolitlerin bu özelliği, optik aygıtların imalatını ve montajını büyük ölçüde basitleştirir. Ayrıca sulu elektrolitlerdeki karbon elektrotların spesifik kapasitansı, sulu elektrolitlerin daha düşük çözücü iyonları ve daha yüksek dielektrik sabiti nedeniyle sulu olmayan elektrolitlerden elde edilenden daha yüksektir. Sulu elektrolitler için seçim kriterleri, genellikle, hidratlı ve çıplak iyonların (katyonlar ve anyonlar dahil) boyutları, iyonların hareketliliği ve iyonik iletkenlik boyutlarını hesaba katar. Ayrıca, elektrokimyasal kararlılık ve aşındırıcı derecesi de dikkate alınmalıdır. Önceki kısımlarda ifade edildiği gibi sulu elektrolitlerin temel dezavantajı nispeten dar gerilim penceresidir. Bu durum suyun ayrışması sonucu oluşan düşük hücre potansiyelinde hidrojen oluşumu ve yüksek potansiyel (1,23V) aralığında oksijen oluşumundan kaynaklanmaktadır (Pandolfo *et al.* 2006; Yu *et al.* 2013). Çünkü gaz çıkışı kapasitör hücrelerinin patlamasına neden olabilir, bu da personelin güvenliğini tehdit eder ve performansı düşürür. Bu nedenle, sulu elektrolit ile yapılan aygıt uygulamalarında hücre voltajı genellikle 1 V ile sınırlandırılmıştır. Buda aygıtların maksimum çalışma voltaj sınırını sınırlar ve böylece enerji ve güç yoğunluklarını kısıtlar. Ayrıca, düşük sıcaklıkta elektrolitlerin dondurulması ve artan sıcaklık ile buhar

basıncının yükselmesi nedeniyle, aygıtların sulu elektrolit ile çalışma sıcaklık aralığı sınırlandırılmıştır. Bu eksiklikler, sulu elektrolitlerin tümünü en iyi şekilde kullanmak için kapsamlı çalışmalara yol açmıştır. Şekil 1.20’de gösterildiği gibi, sulu elektrolitler asit, alkalın ve nötr çözeltiler halinde gruplandırılabilir, burada H_2SO_4 , KOH ve Na_2SO_4 en sık kullanılan elektrolitlerdir.

1.6.1.a. Güçlü asit elektrolitler

H_2SO_4 , çok yüksek iyonik iletkenliğine ($25^\circ C$ 'de 1 M H_2SO_4 için $0.8 S cm^{-1}$) sahip olması nedeniyle aygıt yapısında kullanılan sulu bazlı asit elektrolittir. Belli bir sıcaklıkta elektrolitin azami iyonik iletkenliğini elde etmek için optimum bir konsantrasyonun bulunduğu bilinmektedir. Konsantrasyon çok düşük veya çok yüksek olduğunda, elektrolitin iyonik iletkenliği azalır.

1.6.1.b. Alkali elektrolitler

Güçlü asit elektrolit ile karşılaştırıldığında, Ni gibi bazı daha ucuz metalik malzemeler optik aygıtların akım toparlayıcı elektrotu olarak kullanılabilir. Buda maliyetten tasarruf sağlar. Çeşitli alkali elektrolitler arasında, $25^\circ C$ 'de 6 M için $0.6 S cm^{-1}$ değerinde yüksek iyonik iletkenliği nedeniyle KOH en yaygın şekilde kullanılmıştır. NaOH ve LiOH gibi baz elektrolitlerin diğer türleri de araştırılmıştır. Bu alkalın elektrolitler, karbon esaslı süper kapasitörler ve elektrokromik aygıt gibi optik aygıt yapılarında sıklıkla kullanılabilir.

1.6.1.c. Nötral elektrolitler

Nötr elektrolitler, bu aşırı pH değerine sahip elektrolitlere (yüksek konsantre asit veya alkalın elektrolitler) karşın, daha büyük bir çalışma potansiyeli penceresi, daha az korozyon ve güvenlik avantajları nedeniyle alternatif olarak araştırılmıştır. Nötr elektrolitlerdeki tipik iletken tuzlar arasında LiCl, Li_2SO_4 ve $LiClO_4$ gibi lityum tuzları,

NaCl, Na₂SO₄ ve NaNO₃ gibi sodyum tuzları, KCl, K₂SO₄ ve KNO₃, Ca(NO₃)₂ gibi kalsiyum tuzları ve MgSO₄ gibi magnezyum tuzları bulunur.

1.6.2. Organik elektrolitler

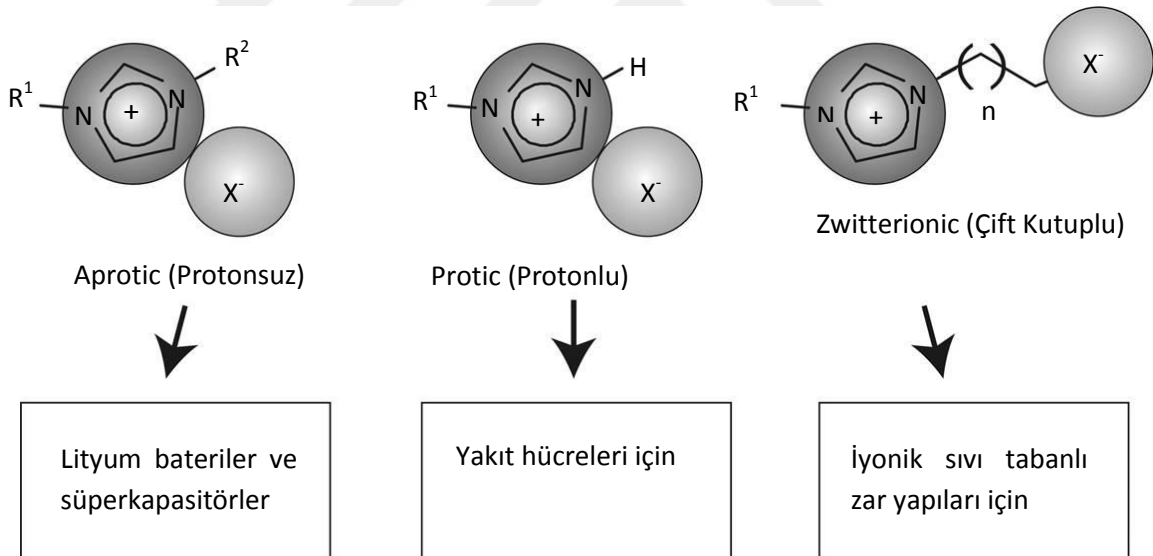
Akademik araştırmalarda sulu elektrolitler yaygın olarak incelenmiş olsa da, yüksek operatif hücre voltajı (tipik olarak 2.5-2.8 V) nedeniyle organik elektrolitler şu anda ticari elektrolit pazarına hakimdir. Tipik ticari organik elektrolitler organik çözücü içinde çözünmüş tetraetilamonyum tetrafluoroborat (TEABF₄) gibi iletken tuzdan oluşur. Elde edilen organik elektrolit esaslı optik aygıtların çalışma hücre voltajı genellikle asimetrik olanların çoğunu içeren sulu elektrolit esaslı aygıtlar için bildirilenlerden daha yüksektir. Bununla birlikte, yüksek maliyet, daha küçük spesifik kapasitans, düşük iletkenlik, güç performansını sınırlayan, yanıcılıkla ilgili güvenlik endişeleri, uçuculuk ve sulu elektrolit ile karşılaştırıldığında toksiklik gibi organik elektrolitlerin kullanımı ile ilgili diğerkonuları da dikkate almak gerekir.

Ayrıca, organik elektrolitlerin kullanımı, performans düşüşüne yol açan su gibi kirliliklerin önlenmesi için katı kontrollü bir atmosfer altında karmaşık arındırma ve montaj işlemleri gerektirir (Conway 1999). İyon boyutu, iyonlar ve çözücüler arasındaki etkileşim, iletkenlik, viskozite ve elektrokimyasal stabilite gibi tuzların ve çözücülerin doğası, organik elektrolitleri kullanan aygıtların performansında önemli bir rol oynamaktadır.

1.6.3. İyonik sıvı (IL) tabanlı elektrolitler

Düşük sıcaklık veya oda sıcaklığında ergimiş tuzlar olarak da bilinen iyonik sıvılar genellikle sadece 100°C'nin altında erime noktalı iyonlardan oluşan tuzlar olarak tanımlanır (Rogers ve Voth 2007). Tamamen iyonlardan oluşan IL'ler genellikle büyük bir asimetrik organik katyon ve bir inorganik veya organik anyondan meydana gelir. Belirli bir katyon ve anyonun bu özel kombinasyonu düşük bir erime noktasına neden olur IL'ler son zamanlarda yüksek kimyasal, elektrokimyasal ve termal kararlılık, göz

ardı edilebilir uçuculuk ve yanmazlık (katyonların ve anyonların türüne bağlı olarak) gibi farklı potansiyel avantajlarından ötürü elektrolit içeren optik aygıt yapıları için yaygınca kullanılan elektrolitler olarak dikkat çekmiştir (Marsh *et al.* 2004; Armand *et al.* 2009). Dahası, katyonların ve anyonların çok çeşitli (neredeyse sınırsız) kombinasyonları, IL'lerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini ayarlanabilir kılmaktadır (Wasserscheid ve Welton 2002; Plechkova ve Seddon 2008). Bu nedenle IL'ler "tasarımcı çözücüler" olarak da kabul edilmektedir (Freemantle 1998). Bu özellik IL'leri optik aygıt yapılarında elektrolit olarak kullanılmaları için çok cazip hale getirir. Çünkü bunlar aygıtların çalışma hücre voltajı, çalışma sıcaklığı aralığı gibi belirli gereksinimlerini karşılamak için optimize edilebilir veya özelleştirilebilirler. Bileşimlere göre, IL'ler Şekil 1.22'de gösterildiği gibi kısaca aprotik, protik ve zwitterionik gruplara ayrılabilir (Armand *et al.* 2009).

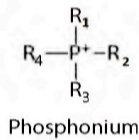
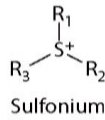
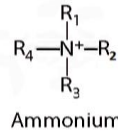
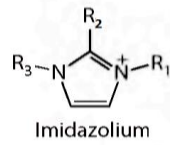


Şekil 1.22. İyonik sıvıların temel türleri

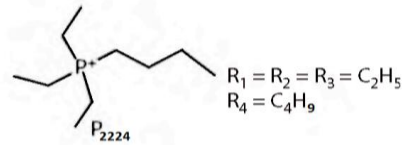
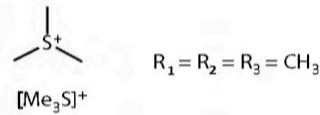
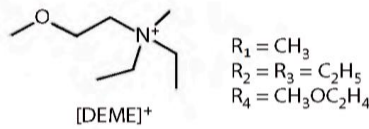
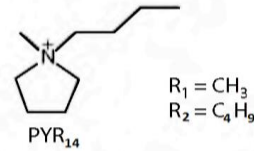
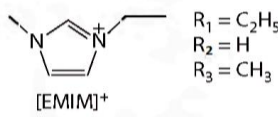
Aygıtlar için araştırılan IL'ler yaygın olarak Şekil 1.23'de verildiği gibi imidazolium, pirolidinyum ve amonyum, sülfonyum, fosfonyum katyonları üzerine kurulmuştur. IL'lerin tipik anyonları arasında Tetrafluoroborat (BF_4^-), heksaflorofosfat (PF_6^-), bis (triflorometansülfonil) imid (TFSI^-), bis (florosülfonil) imid (FSI^-) ve disiyanamid (DCA^-). Imidazolium bazlı IL'ler genellikle daha yüksek iyonik iletkenlik sağlarken, pirolidinyum bazlı IL'ler daha büyük elektrokimyasal stabilite sergiler. İyonik iletkenlik

ve elektrokimyasal stabilite arasında bağlantı vardır. Ticari organik elektrolit esaslı elektriksel çift tabakalı kapasitörlerin operatif hücre voltajları genellikle 2.5-2.8 V ile sınırlandırılmıştır ve hücre voltajı bu sınırın üzerine çıkarsa organik solventlerin ciddi elektrokimyasal ayrışması meydana gelecektir.

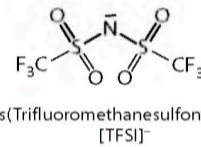
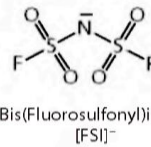
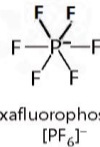
Genellikle kullanılan katyonlar



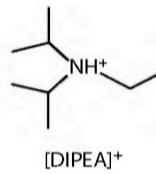
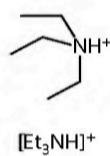
Tipik örnekler



Genellikle kullanılan anyonlar



Protik iyonik sıvılar için genellikle kullanılan katyonlar



Şekil 1.23. İyonik sıvılarda yaygınca kullanılan anyon ve katyon türleri (Zhong 2015)

1.6.4. Katı veya yarı katı elektrolitler

Son zamanlarda, taşınabilir, giyilebilir, yazdırılabilir, mikro elektronik ve özellikle esnek elektromik cihazların gelişimi için katı hal veya yarı katı hal elektrolitler artan bir ilgi görmüştür. Katı elektrolitlerin kullanılması sıvı elektrolitler için geçerli olan sızıntı kaygısını bertaraf etmektedir. Ayrıca katı hal elektrolitleri ayırıcı olarak da kullanılabilir ve katı hal elektrolitler kullanılarak aygıtların imalat ve ambalajlama işlemleri basitleştirilebilir. Çoğu polimer esaslı elektrolitlerdir ve seramik elektrolitler gibi inorganik katı maddeler araştırmacıları çok az ilgi çekmiştir (Yoon *et al.* 2001; Kim *et al.* 2009; Francisco *et al.* 2012; Ulihin *et al.* 2013). Ayrıca aygıt yapıları için kullanılan polimer esaslı elektrolitler, katı polimer elektrolit, jel polimer elektrolit ve polielektrolit olarak sınıflandırılabilir. Jel polimer elektrolitler kendi içerisinde

- Hidrojel polimer elektrolit
- Organojel elektrolit
- IL-tabanlı katı hal elektrolitler
- Çevre dostu jel polimer elektrolitler
- Yapısal elektrolitler

olmak üzere alt gruplara ayrılır. Ayrıca katı elektrolitlerin diğer bir türü de, inorganik esaslı katı elektrolitlerdir.

1.6.5. Redoks aktif elektrolitler

Yakın zamanda, yükü depolamak için elektrolitten kaynaklanan faradik reaksiyonları kullanan optik aygıt yapıları için redoks-aktif elektrolitlerin kullanılması önerilmiştir (Fic *et al.* 2012; Senthilkumar *et al.* 2013). Bu nedenle, hem elektrot malzemeleri hem de elektrolitler toplam kapasitansa katkıda bulunur (Ma *et al.* 2014). Redoks aktif tabanlı elektrolitler

- Sulu
- Susuz
- Katıhal

elektrolitler olarak içerik ve yapılarına bağlı olarak kendi içinde sınıflandırılabilir.



2. LİTERATÜR TARAMASI

Grafen ilk olarak 2004 yılında mekanik ayrıştırma yöntemi ile elde edildiğinden beri birçok farklı yöntemler kullanılarak elde edilmiş ve çok farklı aygıt uygulamaları ile günlük yaşamımızdaki yerini almıştır. Grafenin potansiyel uygulamalarından biri alan etkili transistör (Field Effect Transistor (FET)) dür. Grafenin mobilitesi suspended (çözeltili içerisinde askıda olan) grafen tabakalarda $250000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ büyüklüğüne kadar ulaşılmasına karşın, geniş boyutlarda grafen FET yapılarında sıfır bias voltajı (polarlama gerilimi) altında bile minimum iletkenlikten dolayı henüz bu değere ulaşamamıştır. Sıfır yasak enerji aralığına sahip yarıiletken oluşundan dolayı FET uygulamaları için doğrudan kullanılamamaktadır. Yapılan deneysel çalışmalarda dış bir potansiyel uygulaması ile oluşturulan elektriksel alan altında grafen tabanlı transistörlerin oda sıcaklığında sahip oldukları 10^{13} cm^2 elektron-hol konsantrasyonu ve yaklaşık olarak $10000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ulaşan mobilite değeri ile ambipolar karakteristik sergiledikleri görüldü (Choi *et al.* 2014).

ITO; dokunmatik ekranlarda, sıvı kristal ekranlarda, güneş pilleri gibi birçok cihaz uygulamasında saydam iletken elektrot olarak kullanılmaktadır. Fakat doğada sınırlı miktarda oluşu, yüksek maliyeti ve özellikle esnek tabanlı aygıt uygulamalarında sıkıntılara yol açan indiyumun kırılgen yapısından dolayı, oldukça iyi iletkenliğe ve şeffaflığa sahip ince film alternatifleri için arayışlar ortaya çıkmıştır. Monolayer grafenin yüksek hol mobilitesinden dolayı iyi iletken oluşu, termal, kimyasal ve mekaniksel olarak kararlı, oksijene karşı inört oluşu ve beyaz ışığın sadece %2,3 lük kısmını absorbe etmesinden dolayı grafeni fotovoltatik uygulamalar için umut verici bir aday yapmaktadır. Bu amaç doğrultusunda gerçekleştirilen araştırmalarda boya katkılı güneş pili, organik solar cell, ve LCD ekranlar için grafenin gelecekte şeffaf iletken elektrot olarak kullanılabileceği gösterilmiş oldu (Wu *et al.* 2008; Wang *et al.* 2009; Kim *et al.* 2009)

Lityum iyon (Li-iyon) bataryalar cep telefonları gibi elde taşınabilen cihazlar için yenilenebilir olması ve temiz doğasından dolayı temel bileşenlerden biridir. Li-iyon

bataryalarda grafit genellikle anot materyali olarak kullanılmaktadır. Ancak artan enerji talebinden dolayı li-iyon bataryaların yüksek enerji yoğunluklu ve dayanıklı, yüksek kapasite özelliğine sahip yeni elektrot materyali ile geliştirilerek bu talebi karşılaması için çalışmalar yürütülmektedir. Grafitten daha iyi elektriksel iletkenliğe sahip olması geniş yüzey alanı ve kimyasal olarak kararlı oluşu nedeniyle grafeni grafitin yerine anot materyali olarak kullanmak için çalışmalar gerçekleştirildi (Gilje *et al.* 2007; Meyer *et al.* 2007)

Grafenin umut verici uygulamalarından biride gaz ve bio elektronik sensörler gibi sensör uygulamalarında karşımıza çıkmaktadır. Grafen tabanlı gaz ve bio sensörlerin çalışma prensibi temelde grafenin yüzeyine moleküllerin absorpsiyonundan dolayı grafenin elektriksel iletkenliğinin değişmesine dayanır. Donor veya akseptör olarak görev yapan absorblanan gaz moleküllerinden dolayı grafenin taşıyıcı yoğunluğunda meydana gelen değişim grafenin iletkenliğinde bir değişime yol açacaktır. Ayrıca düşük Johnson gürültüsü, çok az kristal kusurlara ve 2D boyutlu grafenin bütün yüzeyinin ortamdaki gaz veya bio moleküllere maruz kalması grafeni sensör uygulamaları için daha da çekici yapmaktadır. İlk olarak 2007 yılında Schedin ve ekibi tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda grafenin NO₂, NH₃, H₂O ve CO gazlarına karşı oldukça iyi algı özelliği gösterdiği ifade edildi. Gaz sensör uygulamalarının yanı sıra biyosensör uygulamaları amaçlı çalışmalarda yürütülmektedir. Shan ve çalışma arkadaşları tarafından yürütülen deneysel araştırmalarda bir enzim modeli olarak glikoz oksidaz ile grafen/polyetilenimine içeren iyonik sıvı/glikoz oksidaz yapısına sahip elektrokimyasal biyosensör yapısı geliştirildi. (Shan *et al.* 2009). Ayrıca 2009 yılında Alwarappan ve çalışma grubu dopamin ve serotonin (mutluluk hormonu) dedeksiyonu için grafen tabanlı biyosensör yapılarını geliştirdiler ve grafen tabanlı biyosensörlerin karbon nanotüplerden oluşan biosensörlerden daha etkili olduğunu gösterdiler (Alwarappan *et al.* 2009).

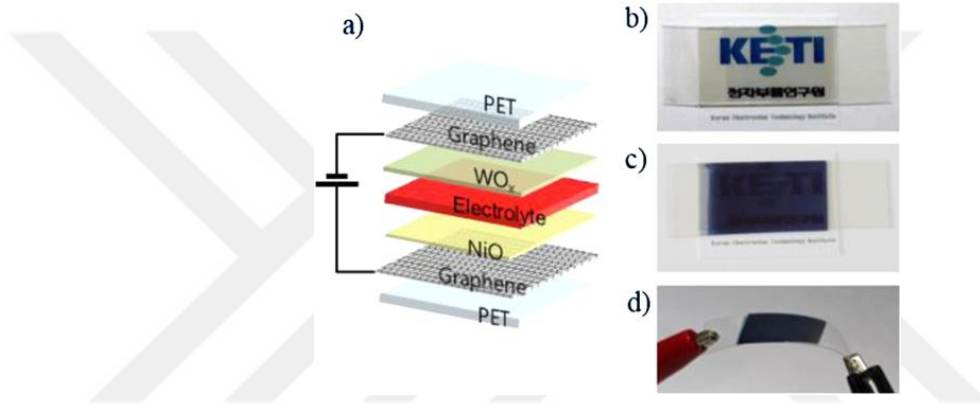
Elektrokimyasal kapasitör olarak da adlandırılan enerji depolamak amacıyla kullanılan süper kapasitörler, kısa şarj süreleri, yüksek güç yoğunluğu ve uzun yaşam sürelerinden dolayı son dönemlerde oldukça yoğun çalışılan konular arasında yer almaktadır. Acil

çıkış kapıları, elektrik aygıtları, jet uçakları ve dijital iletişim enstrümanları gibi birçok güç elektroniğinde sıklıkla kullanılmaktadır. Esnek taşınabilir ve gerilebilen eğilip bükülebilen süper kapasitörleri tasarlamak için grafen tabanlı materyaller süperkapasitörün elektrot materyali olarak kullanılmaktadır. Yürütülen bazı deneysel çalışmalar sonucu plastik PET (polyethylene terephthalate) yüzeyi üzerinde Polyaniline-indirgenmiş grafen oksit elektrotlar süperkapasitör uygulamaları için dizayn edilmiştir. Spesifik kapasitans değeri 3 A cm^{-3} akım yoğunluğunda 529 F cm^{-3} olarak bulundu. Esneklik özelliği için yapılan çalışmalarda elektriksel direnç değeri 2,2 mm bükülme açısı ile 200 eğilmeden sonra %20 lik bir oran içerisinde değiştiği görüldü. Bu sonuçlar esneklik açısından geleneksel ITO/PET elektrotlar ile karşılaştırıldığı zaman oldukça iyi bir performans sergilediğinin göstergesidir (Gao *et al.* 2013). Ayrıca oldukça kaliteli geniş yüzey alanına sahip grafen filmlerin elde edildiği yöntemlerden biri olan CVD yöntemi ile büyütülen ve 550 nm de %57 lik optik geçirgenlik değerine sahip multilayer grafen filmlerin yüzlerce gerilme bükülme işlemine tabi tutulmalarından sonra bile performanslarında herhangi bir değişim olmaksızın %40 gerilime maruz kalabildikleri sonucuna ulaşıldı (Chen *et al.* 2010).

Elektrokromizm' in keşfinden beri elektrokromik materyallerin büyütülmesi, özellikleri ve uygulamaları üzerinde yürütülen çalışmalar her geçen gün gelişerek devam etmektedir. Elektrokromik aygıt dizaynı için ilk tercih edilen malzemelerden biri metal oksitlerdir. Anodik ve katodik olarak katagorize edilen bu malzemeler arasında tungsten oksit yaygınca kullanılan katodik elektrokromik malzemedir. Yang ve ekibi tarafından yürütülen çalışmalarda WO_3 filmler termal buharlaştırma yöntemi ile elde edilmiş olup, yapılan elektrokromik aygıtın 0V ile -0,6V arası değişimi incelenmiştir. Şeffaf renk olan görüntü koyu maviye dönüşmüş ve kapasitans değeri $639,8\text{ F g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Yang *et al.* 2010).

İlk dönemlerde elektrokromik aygıt tasarımının da elektrot materyali olarak ITO veya metal nanotel (nanowire) yapıları kullanılmaktaydı. Son dönemlerde grafen tabanlı materyaller enerji depolama ve dönüştürme alanında yürütülen çalışmalarda sıklıkla kullanılmaya başlandı. Grafen elektrotlar hem tek başlarına hemde diğer elektrokromik

malzemeler ile birlikte elektrokromik aygıt yapılarında karşımıza çıkmaya başladı. Choi ve ekibi tarafından yapılan çalışmalarda ilk olarak CVD yöntemi ile grafen film daha sonra üzerine inorganik WO_x yapıları büyütülerek Şekil 2.1’de verilen elektrokromik aygıt yapısı geliştirilmiştir. -4V olarak uygulanan potansiyel değişimi altında grafenin saydam elektrot olarak kullanıldığı aygıt yapısında; grafenin ITO ya nazaran oldukça esnek oluşu ve mobilitesinin oldukça yüksek olmasından dolayı esnek aygıt yapılarında saydam elektrot olarak ITO karşı oldukça güçlü bir rakip olmaktadır (Choi *et al.* 2014).



Şekil 2.1. Choi ve ekibi tarafından oluşturulan grafen tabanlı elektrokromik aygıt şeması ve -4V altında aygıtta meydana gelen renk değişimi (Choi *et al.* 2014)

Grafen tabakaları elde etmenin oldukça ucuz ve kolay yollarından biri olan kimyasal indirgenme ile elde edilmiş indirgenmiş grafen oksitin ITO kaplı PET yüzeyine transfer edilmesi ile oluşturulan elektrokromik aygıtlarda yüksek voltajlarda yürütülen tekrarlı renklendirme-renksizlendirme deneylerinde ITO-PET yapılarına kıyasla daha düşük anahtarlama voltajı ve aynı voltaj değerinde grafensiz yapılar ile karşılaştırıldığı zaman daha fazla optik kontrast sergilediği sonucuna ulaşılmıştır (Palenzuela *et al.* 2014).

Uzun süreli açma kapama kararlılığı grafen tabanlı elektrokromik aygıtlarda çalışılan diğer bir konudur. Bu amaç doğrultusunda oda sıcaklığında indirgenme yöntemi ile metal şerit ve indirgenmiş grafen oksitten oluşan hibrit yapılar ile elektrokromik aygıtlar geliştirildi. Bu yapıların 60 ms den daha az bir sürede oldukça hızlı yanıt verdiği sonucuna ulaşıldı (Qiu *et al.* 2015)

CVD yöntemi ile elde edilen grafen tabanlı elektrokromik aygıtlarda grafen şeffaf elektrot hem anot hemde katot materyali olarak kullanılabilmektedir. Grafen tabakaların sayısını büyütme sırasında kontrol ederek yapılan çalışmalarda; bir, iki ve üç tabaka grafenden oluşan elektrokromik aygıtların kıyaslandığı çalışmalarda üç tabaka grafen tabanlı elektrokromik aygıtların diğerlerine kıyasla akım yoğunluğunun yanı sıra optik yoğunluk ve geçirgenliğin değişiminin daha fazla olduğu sonucu elde edilmiştir (Xu and Liu 2016).



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition (CVD))

Bazal düzlemin düşük yüzey enerjisinden dolayı SLG veya çok katmanlı grafen tabakalar, karbon atomlarının yüzey ayrışması ya da karbon içeren moleküllerin termal ayrışması ile istenilen metal yüzeyinde kolaylıkla oluşturulabilmektedir (Wintterlin and Bocquet 2009). Grafenin ilk olarak elde edildiği mekaniksel ayrıştırma yönteminden günümüze uzanan süreçte birçok farklı yöntem kullanılmıştır. Kimyasal buhar biriktirme (CVD); tek tabaka veya çok tabakalı grafen filmlerin oldukça kaliteli ve büyük skalada elde edilmesine olanak sağladığı için en çok tercih edilen yöntemlerden biridir.

CVD yöntemi ile grafen film elde etmek için yapılan büyütme prosesinde birkaç tane önemli aşama bulunmaktadır.

- Isıtma Etabı; Vakum odası içerisine yerleştirilen alttaş yüzey (Ni, Cu) büyütme işleminin başlayacağı sıcaklığa ulaşıncaya kadar ısıtılır. Bu sırada ortama H ve Ar gazı verilir. Bu sayede büyütme prosesi başlamadan önce ortam ve alttaş yüzeyi istenmeyen kirliliklerden temizlenmiş olur
- Tavlama Etabı; Büyütme sıcaklığına ulaşılan sistemde sabit gaz akışı ve sıcaklık altında alttaş bir süre tutularak büyütme öncesi yüzey büyütmeye hazırlanır. Bu işlem ile alttaşın kristal yönelimi, yüzey pürüzlülüğü, tane büyüklüğü ve yüzeyi aktif hale getirilmiş olur.
- Büyütme Etabı; Alttaş yüzeyi tavlama işlemi ile modifiye edildikten sonra büyütme prosesi başlar. Bu aşamada yapısında bulunan güçlü C-H bağları (440 kJ mol^{-1}) ve termal olarak (plazma ile aktive edilmemiş) ayrışması yüksek sıcaklıklarda olduğu için ortama karbon kaynağı olarak metan gazı verilir. Nikel yüzeyinde denklem 3.1’de tanımlanan kimyasal reaksiyon sonucu karbon oluşur.



Nikel içerisinde karbon atomlarının çözünürlüğü

$$S = S_0 \exp\left(\frac{H}{kT}\right) \quad (3.2)$$

şeklinde yazılır. Burada $S_0 = 5,33 \times 10^{22} \text{ atom cm}^{-3}$ değerine sahip çözünmüş atomların yerleşim düzen yoğunluğu ile ilgili entropik serbestlik faktörü, çökelme ısısı ($H=-0,42 \text{ eV}$), k ise Boltzmann sabiti ($k=8,6173324 \times 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$) dir.

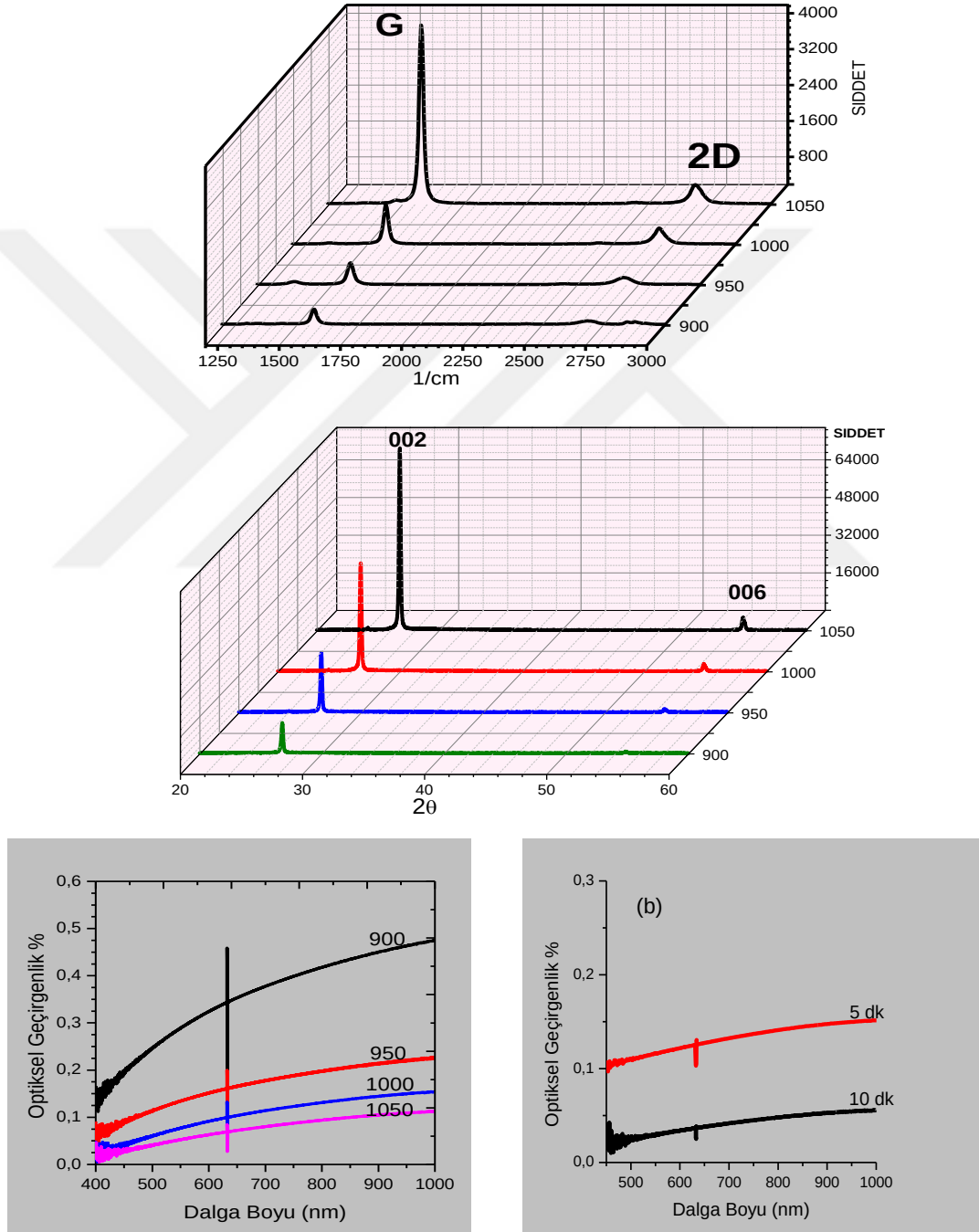
Nikel içerisinde karbon atomlarının difüzyon katsayısı

$$D = D_0 \exp(-E_D/kT) \quad (3.3)$$

denklemini ile ifade edilir. Burada $D_0=2,48 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ entropik serbestlik faktörü, $E_D = 1,74 \text{ eV}$ difüzyon aktivasyon enerjisi ve k Boltzmann faktörüdür (Baraton *et al.* 2011).

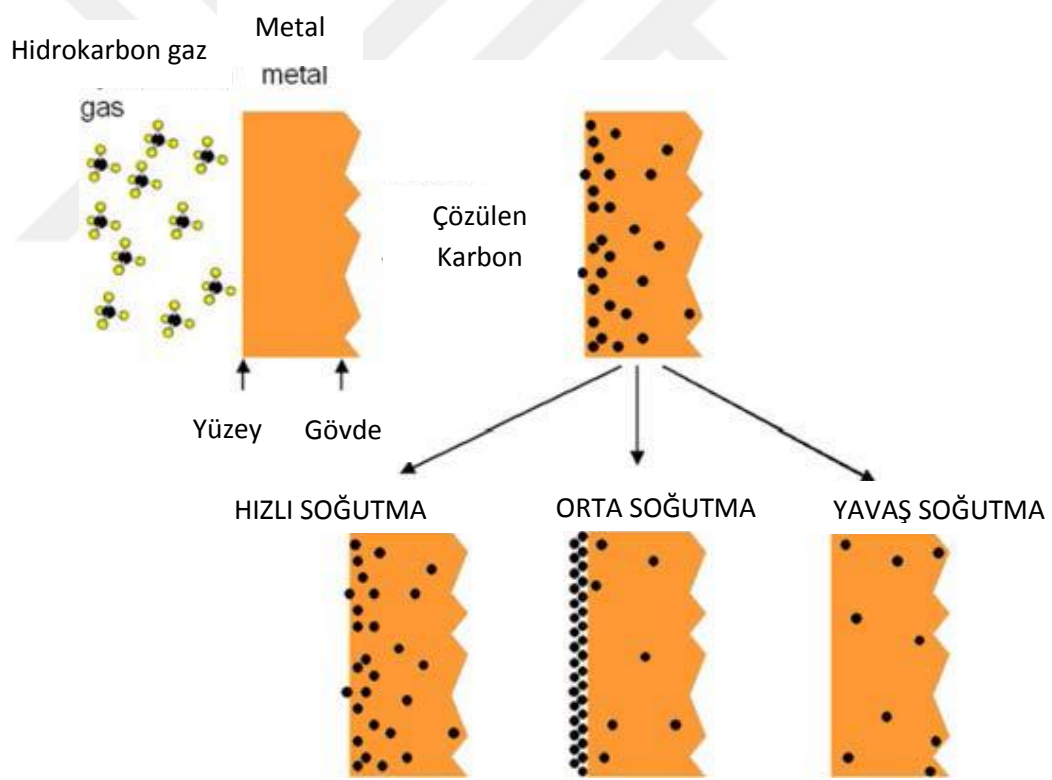
CVD ile büyütme işlemi yapılır iken büyütmenin yapıldığı sıcaklık, ortama verilen gaz karışımındaki gazların miktarının birbirine oranı, kullanılan nikelin kalınlığı ve karbon kaynağı olarak kullanılan gazın akış süresi filmin kalitesi ve kalınlığı üzerinde oldukça etkilidir. Şekil 3.1 (a)'da farklı sıcaklık değerlerinde nikel alttaş üzerine CVD yöntemi ile elde edilen grafen filmlerin cam üzerine transferi sonrası, Raman, XRD ve optik geçirgenlik spektrumları verilmektedir. Raman spektrumunda artan sıcaklığa bağlı olarak tabaka sayısında oluşan artışı temsil eden G pik şiddeti artar iken 2D pik şiddeti azalmaktadır. FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirilen optik geçirgenlik ölçümlerinde sıcaklık arttıkça daha kalın filmler oluşmakta ve optik geçirgenlik azalmaktadır. Grafik analiz edildiğinde büyüme sıcaklığı arttıkça daha kalın filmlerin oluştuğu ve bu yüzden optik geçirgenliğin 650 nm de yüzde 35 den %5 azaldığı görülür. (b)' de ise aynı sıcaklıkta farklı sürelerde elde edilen filmlerin optik geçirgenlik ölçümleri verilmektedir. Bütün büyütme parametreleri aynı olmasına rağmen ortama verilen metan gazının akış sürsinin değişmesi daha fazla karbon atomunun nikel içerisine difüze

olmasına ve soğuma etabında daha fazla karbon atomunun yüzeyde birikmesi ile daha kalın film oluşmasına neden olmaktadır. Bunun sonucunda optik geçirgenlik azalmaktadır.



Şekil 3.1. (a) Farklı sıcaklık değerlerinde nikel alttaş üzerine CVD yöntemi ile elde edilen grafen filmlerin cam üzerine transferi sonrası, Raman XRD ve Optik geçirgenlik (b) 950°C sıcaklıkta farklı sürelerde elde edilen filmlerin optik geçirgenlik ölçümleri

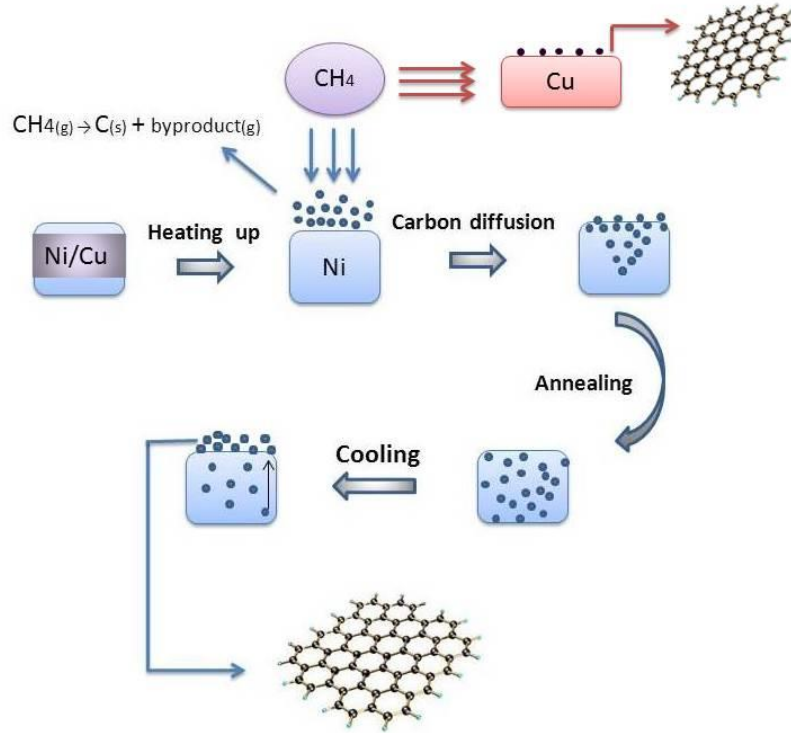
➤ Soğutma Etapı; Büyütme işlemi tamamlandıktan sonra ortama verilen metan gazı kesilerek sistem soğumaya bırakılır. Alttaşın ortamdaki oksijen grupları ile etkileşerek okside olmasını önlemek için vakum odası sıcaklığının yaklaşık olarak 70 °C nin altına inmesi sağlanır. Soğutma işlemi özellikle multi layer grafen filmlerin oluşmasında ve özelliklerinde oldukça etkilidir. Yu ve çalışma arkadaşları tarafından yürütülen çalışmalarda farklı soğutma oranlarında elde edilen grafenlerin özellikleri incelenmiştir. Yapılan araştırma sonucu çok hızlı soğutma oranında nikel içerisine difüze olan karbon atomlarının yavaş soğumadan dolayı yüzeye ulaşamadıkları görüldü (Yu *et al.* 2008). Şekil 3.2’de farklı soğutma hızları ile soğutulan grafen filmlerin oluşumu şematize edilmiştir.



Şekil 3.2. Farklı soğutma oranları ile metal yüzeyinde karbon atomlarının birikmesi (Yu *et al.* 2008)

Birçok durumda üzerine film büyütülen alttaş hem yüzey hem de kataliz olarak iki önemli role sahiptir. Karbon filmlerin oluşumu sırasında kullanılan alttaş, filmlerin yüzeyin elektronik yapısı ve örgü sabiti gibi önemli faktörleri üzerinde söz sahibidir.

İlkinde alttaşın yüzey atomları ile karbon π orbitalleri arasındaki etkileşimin doğasını ikincisi ise özellikle tek tabaka grafen tabakaların yapısını etkiler. Ayrıca yarıiletken materyallerin epitaksiyel büyümesinin aksine, basal düzlem ve dikey yön arasındaki mevcut kimyasal bağ kuvvetinde büyük anizotropiden dolayı grafen metal yüzeyinde kolay kolay gerilmez. CVD yöntemi ile karbon kaynağı olarak kamphorun ($C_{10}H_{16}O$) ve alttaş olarak nikel folyonun kullanıldığı büyütme işlemi ile nikel üzerine oluşturulan birkaç tabaka grafenden oluşan multi layer grafen yapısı ilk olarak Somani tarafından bildirildi (Somani *et al.*2006). Günümüze kadar uzanan süreçte birçok araştırma grubu farklı metaller üzerine grafen büyütme işlemini gerçekleştirmek için yoğun araştırmalar yürütmüşlerdir. Ayrıca önceki dönemlerde yapılan çalışmalarda nikel ve bakır alttaşlar üzerine büyütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen numunelerden alınan Raman ölçümleri sonrasında bakır folyo üzerine büyütülen filmlerde kusur yoğunluğunu ifade eden D-band pik yoğunluğunun daha fazla olduğu görüldü. Bu ise grafenin; bakır ve nikel folyolar üzerine büyüme mekanizmasının farklı oluşundan kaynaklanmaktadır.



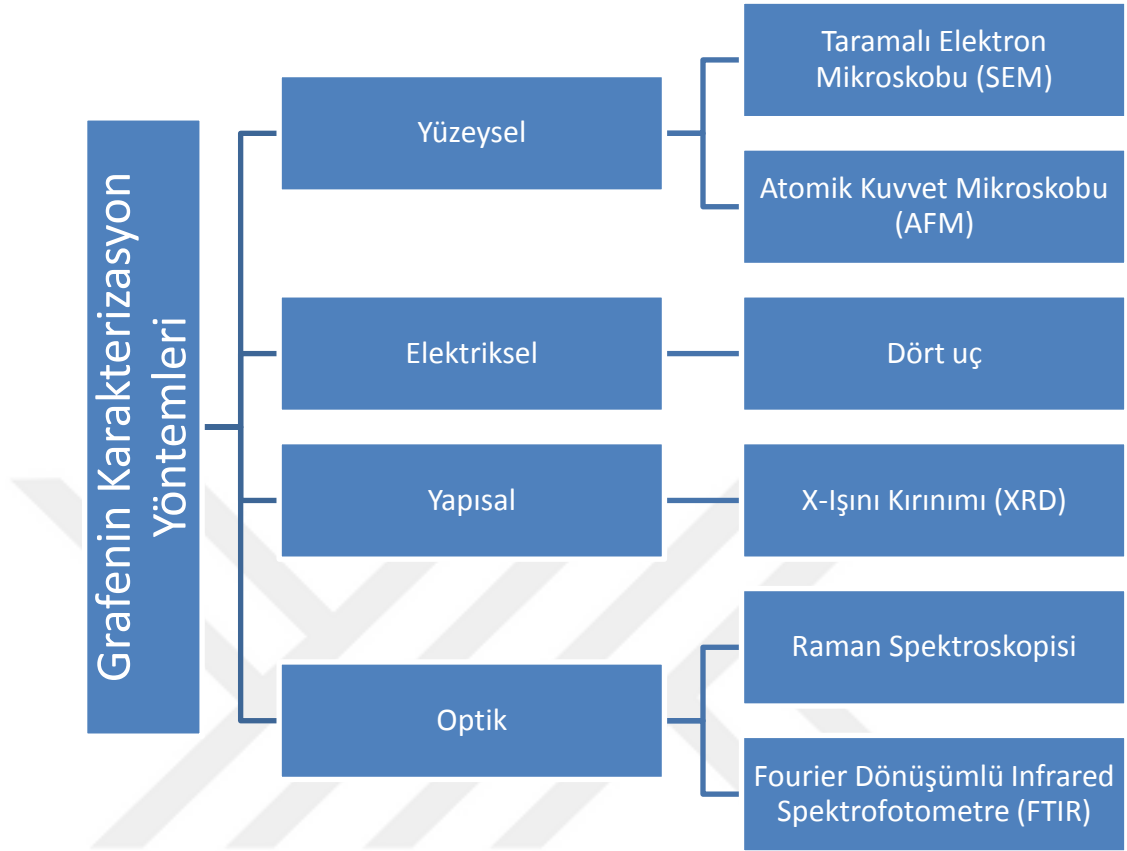
Şekil 3.3. Tek tabaka ve çok tabaka grafenin kimyasal buhar biriktirme yönteminde büyüme mekanizması

Tek tabaka grafen sentezlemek için bakır altlık kullanılmasına karşın multi layer grafen için nikel altlık tercih edilmektedir. Bunun sebebi farklı büyütme mekanizmalarının olmasından dolayıdır. Şekil 3.3’de şematize olarak gösterildiği gibi Kimyasal buhar biriktirme yönteminde iki büyütme mekanizması vardır.

- Tek tabaka grafen; büyütme işlemi belli basınç ve sıcaklık değeri altında tutulan kuartz vakum odası içerisine karbon kaynağı olarak kullanılan metan (CH_4) gazının verilmesi ile karbon atomlarının bakır attaş üzerine hekzagonal örgü şeklinde direk olarak birikmesi sonucu oluşur. Kullanılan bakırın yapısı metan gazının akış süresi, sıcaklık ve basınç grafen filmlerin kalitesinde oldukça etkilidir.
- Multi layer grafen; Büyüme belli sıcaklık altında kuartz vakum odası içerisinde tutulan alttaş olarak kullanılan nikel folyo içerisine sınırlı bir süre içinde akışı sağlanan metan gazı içerisindeki karbon atomların difüze olması ve daha sonra soğutma esnasında nikel içerisine difüze olan karbon atomlarının nikel yüzeyine doğru hareketlenerek yüzeyde birikmesi ile gerçekleşir. Büyütme sıcaklığı, metan gazının akış süresi kullanılan nikelin kalınlığı ve soğutma oranı elde edilen filmlerin özellikleri üzerinde oldukça etkilidir.

3.2. Grafenin karakterizasyon Yöntemleri

Karbon esaslı yapılar mikro boyuttan nanoboyuta kadar değişen bir aralıkta karşımıza çıkmaktadır. Bu yapıların kullanılarak oluşturulduğu birçok aygıt yüzeysel, yapısal, optik ve elektriksel olarak çalışma prensipleri birbirinden farklı çok sayıda başarılı yöntemler kullanılarak karakterize edilmişlerdir. Özellikle sadece bir atomik kalınlığa sahip grafenin karakterizasyonu başlı başına bir çalışma konusudur. Şekil 3.4 de bu tez çalışması kapsamında oluşturulan çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıtların karakterizasyonu için kullanılan karakterizasyon yöntemleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Grafen tabanlı elektrokromik aygıtların karakterizasyonu için kullanılan yöntemler

3.2.1. X-ışını kırınımı

Günümüzde birçok araştırma çalışmalarında kullanılan malzemelerin kristal yapısı ile ilgili merak edilen soruların cevabı X-ışını kırınımı (XRD) ile elde edilmektedir. X-ışınları ilk olarak 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Röntgen tarafından keşfedilmiştir. X-ışınları; görünmeyen, yüksek giriciliğe sahip, elektromanyetik spektrum aralığında görünür ışıktan daha kısa dalga boyundan dolayı gama ışınlarından sonra en yüksek enerjili ışınlardır (dalga boyu aralığı; 10^{-8} ile 10^{-11} Å ve 3×10^{16} ile 3×10^{19} Hz frekans aralığı). Ancak klasik X-ışınları 0,1–25 Å aralığındaki bölgeyi kapsar. X ışını kaynakları, ultraviyole ve görünür bölge emisyon kaynakları gibi hem sürekli, hem de çizgi spektrumu oluştururlar.

Elektron kaynağından (tabancasından) çıkan elektronlar bir anot üzerine düşürüldüğü zaman anotun elektronları ile etkileşmesi sonucu

1. Hedefteki atomlarla elastik bir şekilde çarpışır. Çarpışma elastik olduğu için elektron sahip olduğu kinetik enerjiyi kaybetmeden (veya çok az bir kısmını kaybederek) yoluna devam eder.

2. Hedefteki atomların dış orbital elektronlarıyla elastik olmayan bir şekilde çarpışır. Çarpışma sonucunda gelen elektron kinetik enerjisinin bir kısmını dış orbitaldeki elektrona aktarır. Kazanılan bu kinetik enerji dış orbital elektronunu atomdan koparmaya yetmez ancak elektronun kinetik enerjisi bir miktar artırır. Ancak, söz konusu elektron kazandığı kinetik enerjiyi kaybederek eski enerji konumuna geri döner ve çarpışma esnasında kazandığı enerjiyi ısı enerjisi olarak dışarıya verir. Elektronların toplam enerjisinin %99 u bu yolla ısı enerjisine, %1 lik bir enerji x- ışınlarına dönüşür.

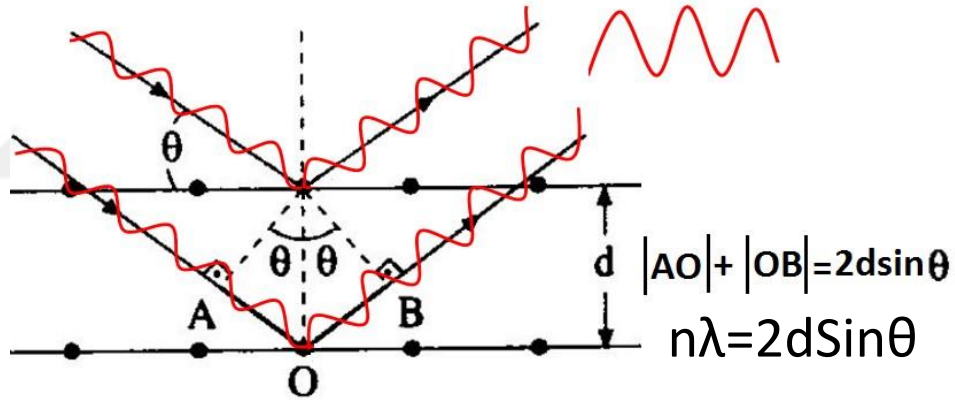
3. Hedefteki atomların çekirdekleriyle elastik olmayan bir şekilde çarpışır. Gelen elektronlar çekirdeğin etkisi altında sahip oldukları kinetik enerjinin bir kısmını kaybederler. Kaybedilen bu kinetik enerji X-ışınları olarak ortaya çıkar.

4. Hedefteki atomların iç orbital elektronlarıyla elastik olmayan bir şekilde çarpışır. Gelen elektronlar içteki orbitallerden elektron koparırsa atomlar kararlılıklarını kaybederler. Kararlı hale gelebilmek için dış orbitallerdeki elektronlar iç orbitallerdeki elektron boşluklarını doldururlar. Dış orbital elektronları iç orbitalleri doldururken belli bir miktar enerji kaybetmek zorundadırlar. Bu kaybedilen enerji X-ışını şeklinde ortaya çıkar. Ortaya çıkan X-ışının enerjisi elektron alışverişi yapan orbitallerdeki elektronların bağlanma enerjilerinin farkına eşittir.

X-ışını kırınım yöntemi, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik yüzey ve ara yüzeylerde bir düzlem içerisinde kırınımı esasına dayanır. Bu kırınım desenleri her bir faz için farklılık göstermekte olup bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlamaktadır. İngiliz fizikçi “Sir W.H. Bragg” ve oğlu “Sir

W.L. Bragg” 1913 yılında X-ışınlarının kristale belirli açılarda (θ) geldiğinde yansımaya uğradığını açıklayan bir ilişki geliştirdiler. Bu gözlem X-ışınlarının dalga girişimine bir örnektir.

Şekil 3.5 de gösterildiği gibi difraksiyon; X-ışını doğrudan bir madde üzerine gönderilir ve bunu sonucunda girişim oluşması olayına denir. Gönderilen X-ışını, kristal yapıdaki aralarında a kadar mesafe bulunan atom topluluğu ile karşılaştığı zaman her bir atom ikinci bir atom kaynağı olarak hareket eder. Difraksiyon teorisine göre belirli yönde gönderilen dalgalar kuvvetlenerek daha yüksek mertebeden kırınıma uğramış ışınlar yayarlar. Kristal örgüdeki komşu atomlara gelen ve buradan yansıyan ışınların kat ettiği yollar arasında dalga boylarının tam katları kadar bir yol farkı oluşur.



Şekil 3.5. Bir kristal tarafından oluşturulan X-ışınları kırınımı

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (n = 1, 2, 3, 4)$$

bu yasa Bragg kanunu olarak bilinir ve Bragg yansıması olabilmesi için

$$n\lambda \leq 2d$$

şartının sağlanması gerekir. Bu yüzden görünür ışıktaki kırınım meydana gelmez. Karbon tabanlı materyal ailesi elmasın sahip olduğu izotropik ve grafit, fulleren ve karbon

nanotüp gibi allotropların sahip olduğu anizotropik yapı olmak üzere iki farklı kristal yapı sergiler.

İntercalation bileşiklerinde yapılan ölçümler ile karakterize edilen birçok özellik aşama inde'ye bağlı olduğu için, aşama indisinin tam ve doğru bir şekilde belirlenmesi karakterizasyon için oldukça önemlidir.

Grafit intercalation bileşiklerinin karakterizasyonu (00l) yansımasını kullanarak X-ışını saçılması vasıtasıyla yapılabilir. Aşama indis “n” ve tekrar mesafesi “ I_c ” belirlemek amacıyla birçok çalışma yürütülmüştür (Dresselhaus and Dresselhaus 2006).

Çeşitli (00l) yansımaları için ilgili kırılma açısı θ_1 , Bragg's yasasını kullanarak

$$l\lambda = 2I_c \sin\theta_1 \quad (3.4)$$

şeklinde yazılabilir. Tekrar mesafesi I_c ile aşama göstergesi arasındaki ilişki

$$I_c = nc_o + d_i = (n-1)c_o + d_s \quad (3.5)$$

Biçiminde yazılabilir. Buradaki c_o komşu iki grafen arasındaki mesafe ($c_o = 3,35\text{\AA}$) ve iki grafit tabaka arasında bir intercalate tabaka bulunan sandivic yapı arasındaki mesafe

$$d_s = c_o + d_i \quad (3.6)$$

şeklinde yazılabilir. Temelde d_s ve c_o aşama den bağımsızdır.

Kristal yapının intercalation dan önceki c-ekseni yönündeki boyunu t_0 intercalation dan sonra meydana gelen uzama miktarına Δt ile sembolize eder isek meydana gelen c-ekseni yönündeki uzama miktarını

$$\frac{\Delta t}{t_0} = \frac{d_i}{nc_0}$$

ifadesinden hesaplayabiliriz.

3.2.2. Atomik kuvvet mikroskobu

Herhangi bir yapı veya malzemeyi göz önüne aldığımızda, malzeme ilk olarak yüzeyi aracılığı ile çevresi ile etkileşime geçer. Bu sebepten dolayı aygıt dizaynı için kullanılan malzemenin yüzey yapısı oldukça önemlidir. İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının merceklerle değiştirilerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Yüzey karakterizasyonu için kullanılan karakterizasyon yöntemlerinden biri Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscopy (AFM)) dur. Yüzey görüntüleme karakterizasyonu için cihaz geliştirme çalışmaları 1980'li yılların başında Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer tarafından IBM Research Zürih'te geliştirilen taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ile başladı. Devam eden süreçte STM in fonksiyonlarını geliştirmek için yaptıkları yeni aygıt dizaynı sayesinde 1986 yılında yeni bir görüntüleme cihazı olarak atomik kuvvet mikroskobunu geliştirdiler. Görüntüleme işleminin temeli çok ince nm boyutunda bir prob ile yüzey taraması esnasında probun uçundaki atom ile yüzey atomları arasında oluşan etkileşim kuvvetlerinin ölçülmesi esasına dayanır. Bu cihaz ile yüzey karakterizasyon işlemlerinde STM in aksine numunenin iletken olmasına gerek yoktur. Kontak (temas halinde), tapping (vurmalı) ve nonkontak (temassız) olmak üzere üç farklı çalışma modu bulunmaktadır.

3.2.3. Taramalı elektron mikroskobu

Elektrooptik (Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı) prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM), yüzey karakterizasyonu için kullanılan cihazlardan birisidir. Taramalı Elektron Mikroskobu,

birçok alanda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanılmasının yanında, mikro elektronikte sanayinin değişik çalışma alanlarında hata analizlerinde, biyolojik araştırmalarda, tıp ve kriminal uygulamalarda sıklıkla tercih edilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu ilk olarak 1965'de kullanılmaya başlanmış, bundan sonraki dönemde teknik gelişmeler birbirini izlemiştir.

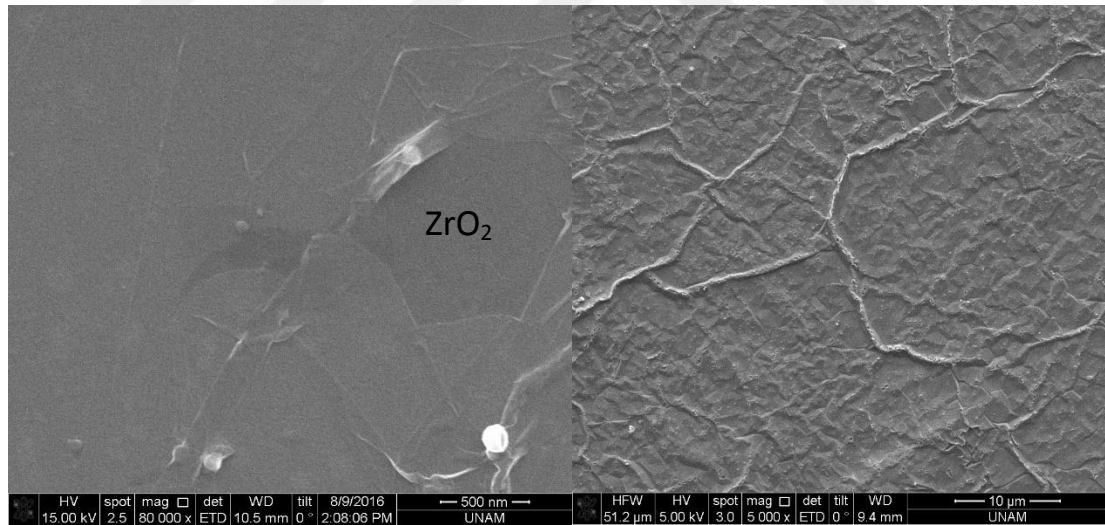
Taramalı elektron mikroskobu, optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Taramalı elektron mikroskobunda görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune etkileştiği zaman yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronlarını oluşturur. Auger elektronları numune yüzeyi hakkında bilgi verir ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (seconder electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.

Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde Auger elektronları numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak numune yüzeyinden geri saçılmaktadır. Bu elektronlar geri saçılmış (back scattered) elektronlar olarak tanımlanır ve objektif merceğin altında yer alan özel üç adet silikon dedektörde toplanarak görüntü

oluşumunda kullanılır. Böyle bir görüntü geri saçılmış (back scattered) elektron görüntüsü olarak tanımlanır. Geri saçılmış elektron miktarı, numunenin atom numarasıyla orantılıdır. Bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüsü özellikle çok fazlı sistemlerde atom numarası farkına dayanan kontrast içerir.

Ayrıca numune atomları ile elektron demeti arasında elastik olmayan girişimler sonucu numunede karakteristik X-ışınları ve sürekli ışımlar da meydana gelmektedir. Karakteristik ışımlar, dalga boyu veya enerji dağılımlı X-ışını analitik sistemlerde değerlendirildiğinde, numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Bu yöntem Elektron Mikroskop Analizi olarak bilinir. Şekil 3.6 (a)'da Kimyasal buhar büyütme yöntemi ile 1035°C'de bakır üzerine sentezlenen ve daha sonra ZrO₂ dielektrik üzerine transfer edilen tek tabaka grafenin (b)'de 950°C'de nikel üzerine sentezlenen çok katmanlı grafenin transfer öncesi nikel üzerinde SEM görüntüsü verilmiştir.



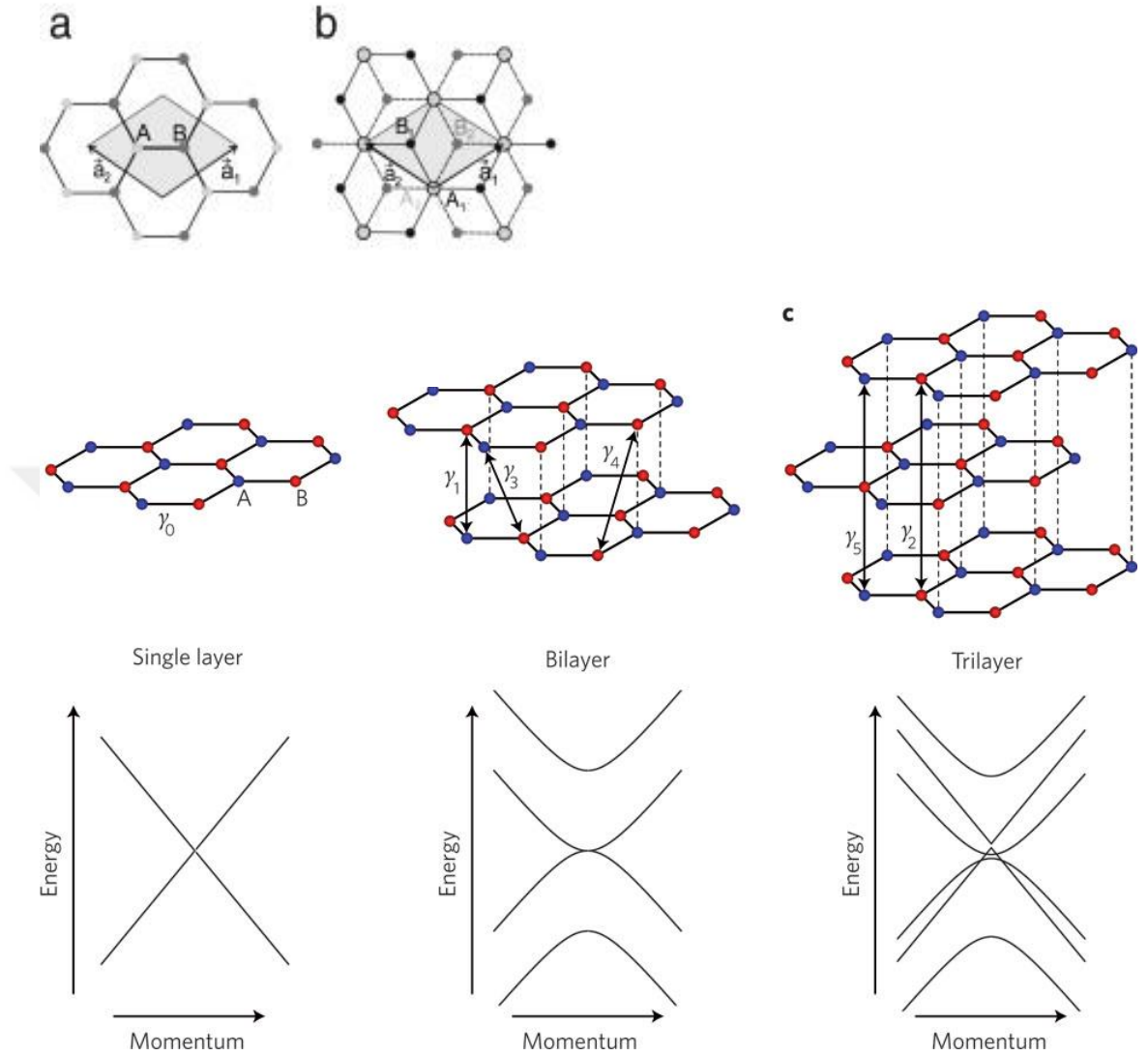
Şekil 3.6. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile (a) bakır üzerine sentezlenen ve daha sonra ZrO₂ üzerine transfer edilen tek tabaka grafenin (b) 950°C Nikel üzerine sentezlenen çok katmanlı grafenin transfer öncesi nikel üzerinde SEM görüntüsü

3.2.4. Raman mikroskobu

Işık demeti şeffaf bir ortamdan geçtiği zaman radyant gücün bir kısmı, demetin geliş yönüne göre çeşitli açılar ile her yönde saçılır. Eğer ortamdaki taneciklerin boyutu

moleküler boyutta ise saçılan ışın gözle görülemez; buna “ Rayleigh saçılması ” denir. Buna karşın ortamdaki tanecikler ışının dalga boyu ile kıyaslanabilecek boyutta ise saçılma bulanık bir şekilde görülebilir. 1928 yılında fizikçi C.V.Raman bazı moleküller tarafından saçılan az miktardaki ışının dalga boyunun gelen demetin dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyunda meydana gelen bu kaymanın saçılmaya neden moleküllerin kimyasal yapısı ile değiştiğini gözlemledi. Raman spektrumu bir örneğin kuvvetli bir görünür monokromik (tek dalga boyuna sahip ışık) ışın kaynağı ile ışınlandırılmasıyla elde edilir. İlk çalışmalarda civa arkı kullanılmıştır; günümüzde ise yüksek şiddetli gaz veya katı lazer kaynakları kullanılmaktadır.

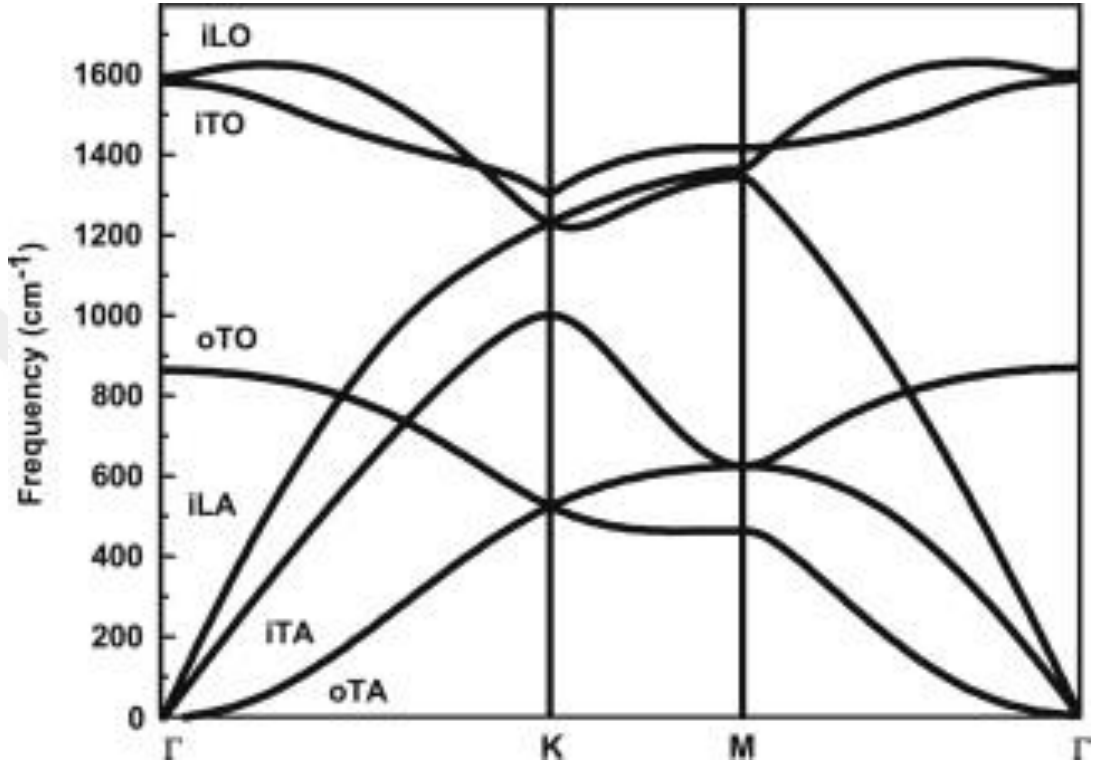
Grafenin raman spektrometre davranışını analiz edebilmemiz için ilk olarak onun fonon dağılımını analiz etmek gerekir. Tek tabaka grafenin birim hücresi Şekil 3.7.(a)’ da gösterildiği gibi A ve B olmak üzere iki tane atom içerir ve her biri üçgensel 2D örgüsü oluşturur. 3D grafit yapısı bireysel grafen tabakaların heksagonal örgü şeklinde tabaka düzlemine dik yönde (c-axis) istiflenmesi ile oluşur. Oluşan bu istiflenme yapısına AB (Bernal) istiflenmesi olarak tanımlanır. Bu yapıda iki en yakın iki grafen tabaka için üsteki heksagon tabakanın köşelerinde bulunan atomlar alttaki tabakanın merkezine gelir. (b) de gösterildiği gibi bu durumda oluşan 2L grafenin (bilayer) birim hücresi A_1, A_2, B_1 ve B_2 olmak üzere dört karbon atom içerir. 3L grafen bir tane bilayer grafen ve tek bir grafen tabakadan oluşur ve bu durumda toplam 6 tane atom içerir (Şekil 3.7.c)



Şekil 3.7. Bir, iki ve üç tabaka grafenin birim hücre görüntüleri ve enerji momentum grafikleri

İki atoma sahip olan tek tabaka grafenin birim hücresi altı tane fonon dispersiyon bandına sahiptir. Şekil 3.8’de gösterildiği gibi bu fonon dispersiyon bandlarının üç tanesi akustik (A) diğer üç tanesi optik (O) kolu oluşturur. Akustik ve optik kolların birer tanesi için atomik titreşimler grafen düzlemine diktir ve onlar düzlem dışı fonon modlarına (o) denk gelmektedir. Diğer iki akustik ve optik fonon kolu için atomik titreşimler düzlem içidir (i). Geleneksel olarak titreşimlerin yönü, en yakın komşu karbon-karbon atomlarının yönüne göre nitelendirilir. Sonuç olarak A-B karbon-karbon yönüne göre titreşimin paralel (L) ya da dik (T) oluşuna göre sınıflandırılır. Bu yüzden

oldukça iyi simetrik özelliğine sahip ΓM ve ΓK yönleri boyunca altı fonon dispersiyon eğrisi LO, iTO, oTO, LA, iTA ve oTA fonon modu olarak adlandırılır.

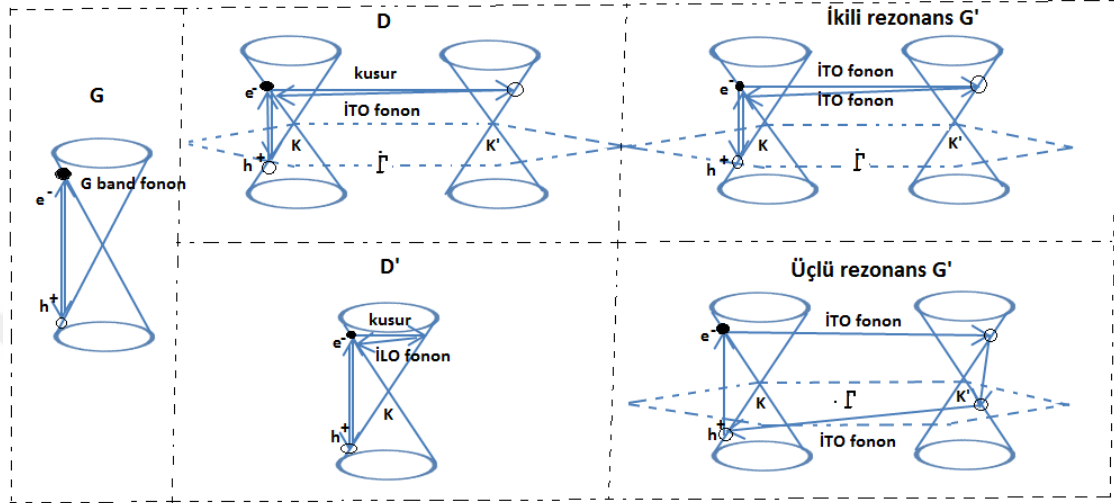


Şekil 3.8. Tek tabaka grafen birim hücresinin fonon modları (Malarda *et al.* 2009)

Bölge merkezi yakının da (Γ noktası) düzlem içi iTO ve LO optik modlar B örgüsüne karşı A örgüsünün titreşimine denk gelir ve bu modlar Γ noktasın da dejenere olurlar. Grup teorisine göre, dejenere bölge merkez LO ve İTO fonon modları iki-boyutlu E_{2g} bölge merkezine aittir ve bu yüzden raman spektrumunda aktif modlardır. LO ve iTO fononlarının dejenerasyonu grafenin birinci Brillouin bölge merkezinde ki noktalarda gözden kaybolur. D ve G' bandları K noktası civarındaki fonon modları ile ilgilidir ve K noktasında iTO kolundan gelen fononlar dejenere durumda değildirler.

Monolayer grafen için raman spektrumunda iki önemli baskın pik karşımıza çıkmaktadır. Bunlar brillouin bölge merkezinde iki kez dejenere olan fonon modları ile

ilgili olan G ve G' (2D) pikleridir. Raman spektrumunda karşımıza çıkabilecek spektrum piklerinin oluşumu Şekil 3.9'da şematize olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Raman piklerinin oluşumunun şematize gösterimi

G piki; Brillouin bölgesinin merkezinde çift dejenere (İTO ve LO) fonon modu (E_{2g} simetri) ile ilişkilidir. Diğer bir deyişle atomların düzlem içi titreşimi sonucu C-C bağlarının esneyip gerilmesi ile oluşur. İlave zorlanmadan dolayı yada grafen tabakaların birbirleriyle veya yüzey ile etkileşmesi ile oluşan gerilim sonucu grafenin bağ uzunluğunda meydana gelen değişim, grafenin hegzagonal simetrisinin bozulmasına neden olmaktadır (Ni *et al.* 2008; Malarda *et al.* 2009). Bu yüzden harici bir kuvvet ya da tabaka sayısındaki artış sonucu sp^2 yapılarda meydana gelen gerilim etkisine oldukça hassastır.

D piki; Valans bandında bulunan elektron dışarıdan gönderilen fononu absorbe ederek kazandığı enerji ile bir üst enerji seviyesi iletkenlik bandına geçer ve geride bir boşluk bırakır. Takibinde k dalga vektörlü bir kusur ile elektron elastik saçılarak K' noktasına gelir. Bu noktada toplam dalga vektörü $k+q$ olur. Daha sonra q dalga vektörlü bir fonon ile geri inelastik saçılarak K noktasına ve k dalga vektörlü durumuna geri gelir ve boşlukla birleşerek rekombine olur. Kusurların varlığı ile ilgili bilgi verir.

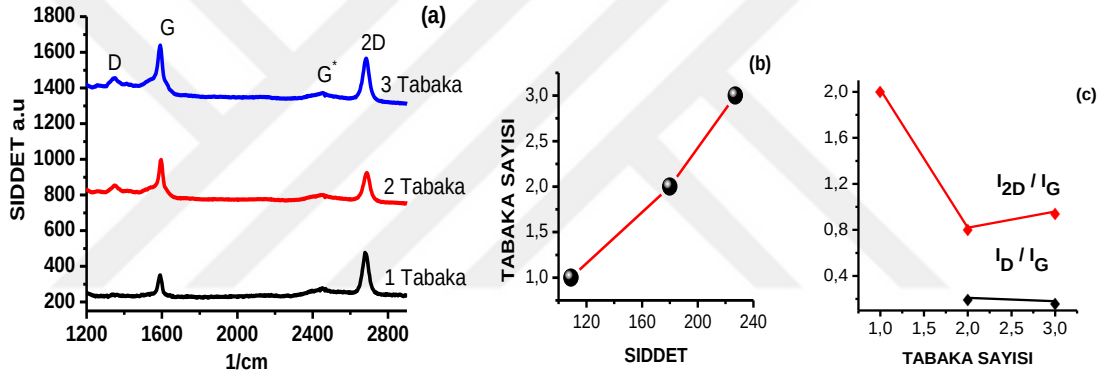
G' (2D) piki; Valans bandında bulunan elektron dışarıdan gönderilen fononu absorbe ederek kazandığı enerji ile bir üst enerji seviyesi iletkenlik bandına geçer ve geride bir boşluk bırakır. Burada elektron dalga vektörü q olan bir fonon yardımıyla inelastik olarak saçılır. Daha sonra dalga vektörü $-q$ olan ikinci bir fonon yardımıyla inelastik olarak tekrar saçılarak K noktasına geri döner. Burada boşluk ile birleşerek rekombine olur. Bu olay double rezonans veya intervalley prosesi olarak adlandırılır. G' bandına 2D bandı da denir. Çünkü G bandının oluşum frekansının hemen hemen iki katı frekans da oluşur. D ve G' piklerinin raman spektrumunda görülme frekansı E_{lazer} bağlı olarak değişir. Çünkü Dirac noktasına göre lazer enerjisi arttıkça da elektron için rezonans k vektörü K noktasından uzaklaşmaya başlar. Double rezonans işleminde fononla ilgili q vektörü artan k ile artar. Bu yüzden lazer enerjisini değiştirerek fonon enerjisini $\hbar\omega(q)$ fonon dispersiyon ilişkisi boyunca gözlemleyebiliriz.

D' piki; İntravalley saçılma prosesidir. İkinci dereceden kusur spektrumudur.

G' (üçlü rezonans); Raman spektrumunda her zaman elektron geri saçılmaz. Valans bandında bulunan elektron dışarıdan gönderilen fononu absorbe ederek kazandığı enerji ile bir üst enerji seviyesi iletkenlik bandına geçer ve geride bir boşluk bırakır. Burada elektron dalga vektörü q olan bir fonon yardımıyla inelastik olarak saçılır. Dalga vektörü, $-q$ olan bir fonon ile geri saçılmak yerine hole $-q$ dalga vektörüne sahip bir fonon yardımıyla K' noktasına saçılır. Sonuç ya elektron ve hol K noktasının karşısı K' noktasında birleşir.

Raman spektroskopisi grafen materyallerinin tabaka sayısını belirlemek ve tek tabaka grafeni tanımlamak için kullanılan oldukça faydalı ve pratik bir yöntemdir (Calizo *et al.* 2004). Grafen tabakalar AB istiflenme düzeninde üst üste gelir ise tabakalar arası etkileşmeden dolayı ilave kuvvetler oluşur. Bunun sonucunda grafen tabakaların sayısı arttıkça raman spektrumu tek tabaka grafenden farklılıklar sergilemeye başlar. Şekil 3.10(a)' da kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile bakır üzerine büyütülen tek tabaka grafenin ayrıca iki ve üç tabaka grafen yapısı oluşturmak için üst üste transfer edilen grafen yapılarının raman spektrumu (b) tabaka sayısına bağlı olarak G pik şiddetinin

büyüklüğü (c) I_{2D}/I_G ve I_D/I_G oranları verilmektedir. Spektrum incelendiği zaman tabaka sayısı arttıkça 2D pikinin azaldığı buna bağlı olarak G pikinin şiddetinin arttığı görülmektedir. Tabaka sayısı arttıkça 2680 cm^{-1} gözlemlenen 2D pikinin şiddeti azalır, genişler ve daha yüksek frekans değerlerinde görülmeye başlar. 1595 cm^{-1} görülen G piki ise kırmızıya doğru kayar ve şiddeti artar. Bu yüzden AB istiflenmesi yapısına sahip grafen tabakalarda I_{2D}/I_G pik şiddetleri oranından veya pik pozisyonlarından grafen tabakalarının sayısı türetilbilir. Grafende düzensizliğin seviyesini karakterize etmek için I_D/I_G oranına bakılır Tek tabaka grafenin raman spektrumunda kusur varlığını temsil eden D bandı gözlemlenmez.



Şekil 3.10. Tabaka sayısına bağlı olarak (a) Raman Spektrumu (b) G pik şiddeti (c) I_{2D}/I_G ve I_D/I_G oranları

3.2.5. Dört nokta probu (Four point prob)

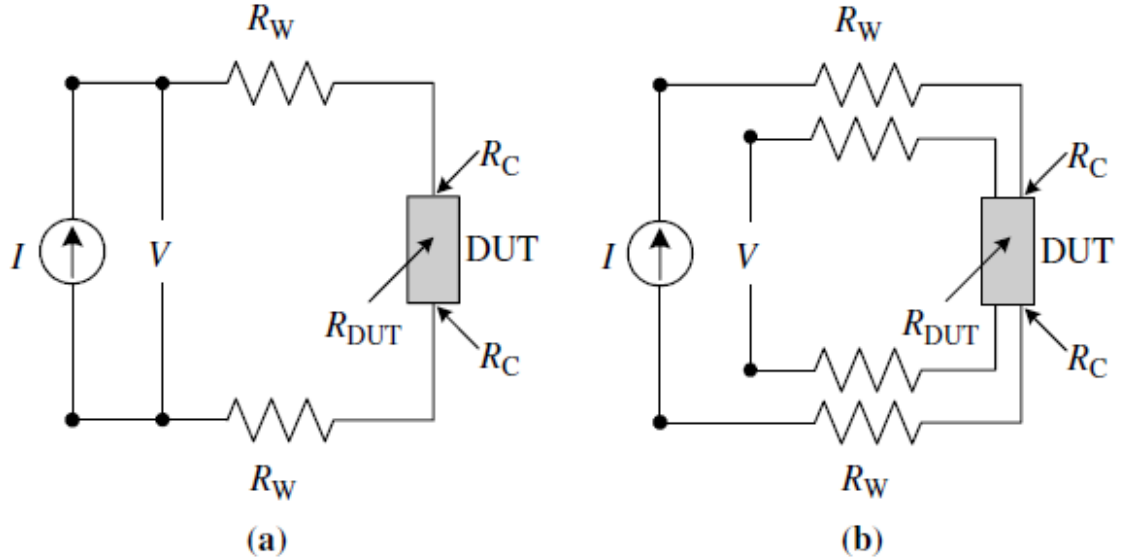
Bir yarıiletkenin öz direnci (ρ) yarıiletken aygıtların yanısıra başlangıç materyali içinde oldukça önemlidir. Epitaksiyel olarak büyüyen tabakaların öz direnci genellikle aynıdır. Öz direnç aygıtın seri direncine, kapasitans değerine, eşik voltajına metal oksit yarıiletken (MOS) aygıtların sıcak taşıyıcı bozumu ve CMOS devrelerini kilitleme parametrelerine katkısından dolayı öz direnç aygıtlar için oldukça önemlidir.

Öz direnç serbest elektron ve hol yoğunluğu (n ve p) ile elektron ve hol mobilitesine (μ_n ve μ_p) bağlıdır. Bu değişkenler arasındaki ilişki

$$\rho = 1 / q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (3.7)$$

şeklinde ifade edilir. Katkılı yarıiletkenlerde çoğunluk taşıyıcı oranı azınlık taşıyıcı oranından oldukça fazladır. Bu yüzden çoğunluk taşıyıcı yoğunluğunun ve mobilitésinin bilinmesi yeterli olacaktır. Fakat bu değerlerin tam olarak bilinmesi mümkün olmamaktadır. Bu yüzden alternatif ölçüm yöntemleri geliştirilmiştir.

Dört nokta prob (four point probe), ölçümleri yarıiletken materyallerin öz dirençlerini ölçmek için yaygınca kullanılmaktadır. İki uçlu prob ile ölçüm yöntemine göre uygulaması zor olmasına karşın veri analizlerinin yorumlanması daha kolaydır. Şekil 3.11(a)'da görüldüğü gibi iki prob ölçüm sisteminde her bir kontak bir akım ve bir voltaj probu olarak görev yapmaktadır.

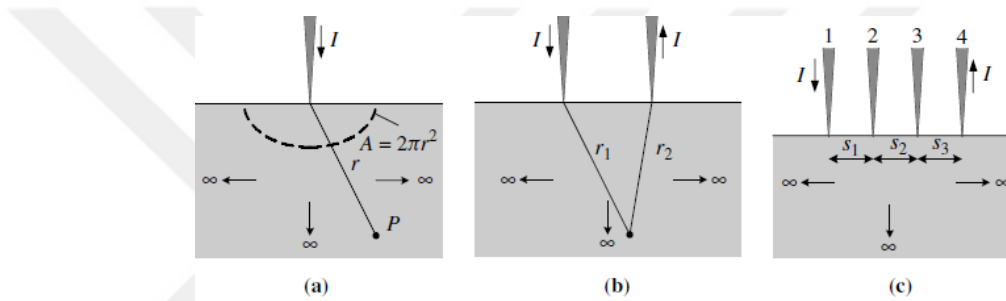


Şekil 3.11. (a) iki uçlu (b) dört uçlu direnç ölçüm sistemleri

Bu durumda aygıtın direnci R_A , prob direnci R_W ve kontak direnci R_C olmak üzere ölçülen toplam direnç R_T

$$R_T = V/I = 2R_W + 2R_C + R_A \quad (3.8)$$

biçimin de ifade edilir. Bu durumda direk aygıtın direncini belirlemek imkansızdır. Şekil 3.11(b)'de gösterildiği gibi dört nokta prob ölçümlerinde ilave iki uç daha bulunmaktadır. Voltajın yörüngesi R_W ve R_C içermesine rağmen voltmetrenin giriş impedansı çok yüksek olduğu için voltaj yörüngesinden geçen akım çok düşüktür. Bu yüzden R_W ve R_C boyunca oluşan voltaj düşmesi oldukça küçük olup ölçülen değer aygıtın uçları arasında oluşan voltaj düşmesine eşit olmaktadır. İki uçludan ziyade dört uçlu ölçüm sistemini kullanarak parazit voltaj düşüşlerini bertaraf edebiliriz. Dört kontak ölçümleri genellikle, Kelvin ölçümleri olarak adlandırılmaktadırlar.



Şekil 3.12. (a) bir (b) iki ve (c) dört nokta prob ile akım voltaj ölçümleri

Dört nokta probe ölçümlerinde öz direnç ifadesini türetmek için ilk olarak Şekil 3.12 (a)'da belirtilen geometri düzenini ele alalım. Bir noktadaki elektriksel alan uygulanan voltaj (V), öz direnç (ρ) ve akım yoğunluğu (J) ile ilgilidir.

$$E = JP = -\frac{dV}{dr}; \quad J = \frac{I}{2\pi r^2} \quad (3.9)$$

Probun ucundan r mesafe uzakta bulunan bir P noktasındaki voltaj değeri,

$$\int_0^V dV = -\frac{I\rho}{2\pi} \int_0^r \frac{dr}{r^2} \Rightarrow V = \frac{I\rho}{2\pi r} \quad (3.10)$$

Şekil 3.12 (b) verilen ölçüm dizaynı için voltaj voltaj değeri;

$$V = \frac{I\rho}{2\pi r_1} - \frac{I\rho}{2\pi r_2} = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.11)$$

şeklinde yazılır. Burada r_1 ve r_2 sırasıyla birinci ve ikinci probdan olan uzaklığı temsil etmektedir. Aradaki eksi işareti ikinci probdan sistemi terk eden akımın yönünün negatif oluşundan kaynaklanmaktadır. Bu denklem Şekil 3.12(c)'de verilen dört nokta prob sistemi için ele alınır ise, ikinci probda oluşan voltaj değeri

$$V_2 = \frac{I\rho}{2\pi r_1} - \frac{I\rho}{2\pi r_2} = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2+s_3} \right) \quad (3.12)$$

Ve üçüncü probda oluşan voltaj ise

$$V_3 = \frac{I\rho}{2\pi r_1} - \frac{I\rho}{2\pi r_2} = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{s_2+s_1} - \frac{1}{s_3} \right) \quad (3.13)$$

şeklinde yazılır. Toplam ölçülen voltaj $V = V_{23} = V_2 - V_3$ olur ve

$$V = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2+s_3} - \frac{1}{s_2+s_1} + \frac{1}{s_3} \right) \quad (3.14)$$

Buradan öz direnç

$$\rho = \frac{2\pi}{\left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_1+s_2} - \frac{1}{s_1+s_2} + \frac{1}{s_3} \right)} \frac{V}{I} \quad (3.15)$$

olarak yazılır. Voltajın biriminin Volt (V) akımın I (Amper) mesafenin santim (cm) birimi ile temsil edildiği birim sisteminde öz direncin birim ohm.cm (Ω .cm) dir. Burada problemler arası mesafelerin eşit olduğunu kabul edersek

$$s_1 = s_2 = s_3 = s \quad (3.16)$$

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} \quad (3.17)$$

İle ifade edilir. Yarıiletkenlerin geometrik boyutları yatay ve düşey olarak sınırlı büyüklüğe sahiptirler. Birbirlerinden farklı boyutlara ve rastgele geometrik şekillere sahip oldukları için öz direnç ifadesi ilaveten bir düzeltme faktörü (F) içermektedir. Bu durumda öz direnç ifadesi

$$\rho = 2\pi s F \frac{V}{I} \quad (3.18)$$

şeklinde yazılır. F düzeltme faktörü numunenin kalınlığına, çapına, probun yerleştirilmesine ve numune sıcaklığına bağlıdır. Düzeltme faktörünü üç ayrı düzeltme faktörünün birleşimi olarak yazılabilir.

$$F = F_1 F_2 F_3 \quad (3.19)$$

Buradaki düzeltme faktörleri sırasıyla numune kalınlığını, numune yatay boyutunu ve probların numune kenarlarına göre yerleştirilme konumlarının temsil etmektedir.

Düzeltme faktörü içerisinde numune kalınlığından dolayı oluşan etki önemli bir yere sahiptir. Weller tarafından kapsamlı bir şekilde ifade edilen bu durum numune kalınlığının problar arası mesafeden daha az olduğu durumlar için geçerlidir. Bu durumda numune kalınlığına bağlı olan düzeltme faktörü

$$F_1 = \frac{t/s}{2 \ln \left\{ \left(\sinh \left(\frac{t}{s} \right) \right) \div \left(\sinh \left(\frac{t}{2s} \right) \right) \right\}} = \frac{t/s}{2 \ln(2)} \quad (3.20)$$

şeklinde yazılabilir.

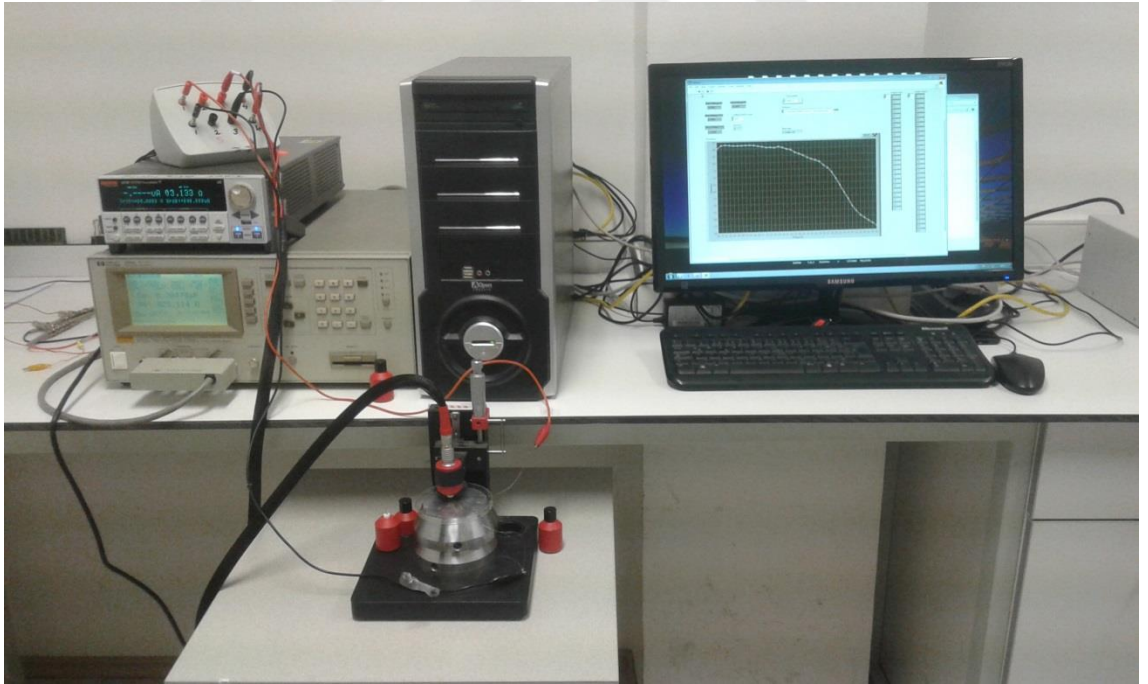
$t \leq s/2$ şartının geçerli olduğu durumda $\sinh(x) \approx x$; $x \ll 1$ olur. Çok ince numuneler için kenar ve numune boyutunun etkisinden kaynaklanan etki göz ardı edilebilir. Bu durumda öz direnç ifadesi

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} t \frac{V}{I} = 4,532 t \frac{V}{I} \quad (3.21)$$

biçiminde yazılır. Çok ince tabakalar tabaka direnci (sheet resistance (R_{sh})) ile ifade edilir. Birimi ohm per square (birim kare başına ohm) olup

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I} = 4,532 \frac{V}{I} \quad (3.22)$$

şeklinde yazılır. Şekil 3.13’de tez kapsamında grafen ince filmlerin ve grafen tabanlı elektrokromik aygıtların karakterizasyonu için kullanılan dört nokta prob sistemi verilmiştir.

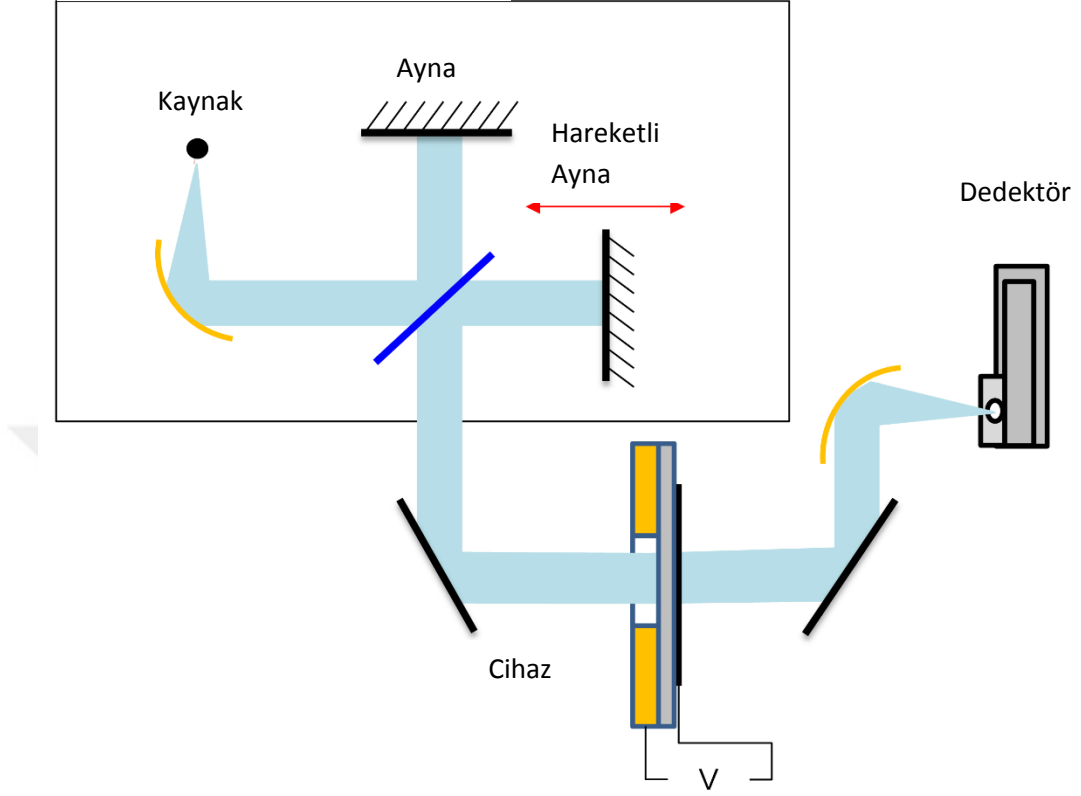


Şekil 3.13. Grafen ince filmlerin ve grafen tabanlı elektrokromik aygıtların karakterizasyonu için kullanılan bilgisayar kontrollü dört nokta prob sistemi

3.2.6. Fourier Transform Infrared (Kızılötesi) Spektroskopisi (FTIR)

FTIR matematiksel Fourier dönüşümü yöntemi ile ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen bir kimyasal analitik yöntemdir. Elektromanyetik ışık dizisinin kızıl ötesi bölgesi 14000 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} arasındadır ve yakın dalga boylu kızıl ötesi (NIR; $4000\sim14000\text{ cm}^{-1}$), orta dalga boylu kızıl ötesi (MIR; $400\sim4000\text{ cm}^{-1}$) ve uzak dalga boylu kızıl ötesi (FIR; $4\sim400\text{ cm}^{-1}$) olmak üzere üç ana bölgeden oluşmaktadır (Doğan *et al.* 2007). Orta dalga boyu MIR bölgesindeki bantlar ile hücre duvarı bileşenleri, proteinler ve nükleik asitler gibi bakteri hücrelerinin toplam bileşenleri belirlenebilir. İnfrared teknolojisinde molekülü oluşturan kimyasal bağların yapı içerisinde sergiledikleri titreme, eğilme ve bükülme hareketleri infrared ışınlarının absorblanması ile elde edilen elektromanyetik enerji sayesinde gerçekleşmektedir. Böylelikle her titreşim frekansına farklı bir absorpsiyon piki karşılık gelmektedir. Elde edilen IR spektrumları yapı içerisinde bulunan mevcut fonksiyonel grupları temsil eder. Her maddenin kendine has bir spektrumu vardır ve bu durumun tek istisnası optik izomerlerdir. Bu yüzden bu pikler malzemeler için parmak izi niteliğindedir. İnfrared spektrumlar genellikle dalga numarası ile tanımlanır. Burada ölçülen absorbans, konsantrasyona ve numune kalınlığına doğrudan bağlıdır. FTIR spektroskopisi katı, sıvı ve gaz örneklerin analizinde kullanılmaktadır. FTIR sadece mikrobiyal hücrelerin tanımlanmasında değil, aynı zamanda makromoleküllerin yapısal analizinde de kullanılmaktadır. Ölçüm esnasında örneğe herhangi bir zarar vermeden hızlı bir şekilde sonuç elde edilmesi FTIR kullanımını cazip hale getirmektedir. Şekil 3.14’de FTIR spektroskopisinin şematik gösterimi verilmiştir.

FT-Infrared Spektroskopisi



Şekil 3.14. FTIR spektroskopisinin şematik gösterimi

4. ARAŞTIRMA BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında çok katmanlı grafen (MLG) elektrotların nikel folyolar üzerine kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile büyütülerek, elde edilen filmlerin esnek grafen tabanlı elektrokromik aygıt dizaynı için kullanılması amaç edilmiştir. M çok katmanlı grafen LG elektrotlar elektrot kalınlığının aygıt üzerinde oluşturduğu etkiyi incelemek amacıyla dört farklı büyütme sıcaklığında elde edilmiştir. Elektrokromik aygıt dizaynı için ilk olarak uygun esnek alttaş belirleme çalışmaları yürütüldü. Önceki dönemlerde yürütülen çalışmalarda alttaş olarak cam ve PVC nin kullanıldığı çalışmalar literatürde mevcut olmaktadır. Biz bu çalışmamızda cam ve PVC nin aksine iki farklı optik ve yapısal özelliğe sahip polietilen alttaş kullanılarak oluşturulan çok katmanlı grafen elektrotlar kullandık. Belirlenen alttaş ile tasarlanan grafen tabanlı elektrokromik aygıtın; kristal yapı karakterizasyonu için XRD, optik karakterizasyon için Raman ve FTIR spektroskopisi, yüzey karakterizasyonu için AFM, SEM, elektriksel karakterizasyon için dört nokta prob ve aygıtın kullanım ömrünü belirlemek için şarj ve deşarj anahtarlama performans ölçümleri görünür bölge dedektörü ve 635 nm dalga boyuna sahip lazer kaynağı kullanılarak gerçekleştirildi.

Tez çalışmasının ikinci kısmında ise; elektrokromik aygıtlarda kullandığımız katı veya sıvı elektrotlar kullanılan elektrokromik malzemeye elektron kaynağı olarak görev yaptığı için aygıt performansı üzerinde oldukça etkilidir. Farklı anyon ve katyon içeriğine sahip, elektriksel iletkenliği ve moleküler ağırlığı farklı elektrolit sıvılar ile oluşturulan grafen tabanlı elektrokromik aygıtların performans çalışmalarının yürütüldüğü bu kısımda aygıtların optik, elektriksel, yapısal ve dayanıklılık açısından anahtarlama performansları karakterize edildi.

4.1. Esnek Grafen Tabanlı Elektrokromik Aygıt

4.1.1. Grafen filmlerin sentezlenmesi

Bütün büyütme sistemlerinde temel amaç maksimum kalitede minimum zaman ve maliyette bir, iki veya üç boyutlu yapılar oluşturabilmektir. Çalışmalarımız da çok katmanlı grafen elektrotlar kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile nikel folyolar üzerine büyütüldü. Farklı kalınlıkta multi layer grafen elektrotlar elde etmek amacıyla Çizelge 4.1'de özetlendiği gibi $25\mu m$ kalınlığında nikel folyolar üzerine $900^{\circ}C$ den başlayarak 50° lik artışlar ile $900^{\circ}C$ - $1050^{\circ}C$ aralığının da dört farklı sıcaklık değerinde büyütme işlemi gerçekleştirildi. Proses kapsamında karbon kaynağı olarak kullanılan CH_4 (metan) gazı sadece büyütme esnasında olmak üzere büyütme sürecinde H_2 , CH_4 ve Ar gazı kullanıldı. Gazların ortama akış hızı sırasıyla 100, 30 ve 100 sccm (standard cubic centimeters per minute (dakika başına santimetre küpte gaz akışı)) olarak ayarlandı. 4 inç kuartz vakum odası içerisine nikel folyolar yerleştirilerek ilk olarak ortama yaklaşık olarak 5 dk boyunca argon gazı gönderildi. Böylelikle ortamın istenmeyen kirliliklerden ve su buharından temizlenmesi sağlandı. H_2 ve Ar gazı yukarıda verilen akış değerlerine set edilerek sistem istenilen büyütme sıcaklık değerine ulaşması için ısınmaya bırakıldı. Büyütme sıcaklığına ulaşıldığı zaman 30 sccm değerine set edilmiş CH_4 gazı diğer gazlarla birlikte kuartz vakum odası içerisine gönderilerek büyütme süreci başlatıldı. Daha kısa sürede daha ince, homojen ve sürekli film elde etmek amacıyla yürüttüğümüz çalışmalarda farklı sıcaklıklarda farklı büyütme sürelerinde büyütme işlemleri gerçekleştirildi. Yürütülen bu çalışmalar sonucunda bütün sıcaklık değerleri için minimum büyütme süresi 5 dk olarak belirlendi. Büyütme işlemi tamamlandıktan sonra CH_4 gazının ortama akışı durdurularak sıcaklığın tekrardan oda sıcaklığına düşmesi için sistem H_2 ve Ar gazı akışında soğumaya bırakıldı.

Çizelge 4.1. CVD yöntemi ile büyütülen multi layer grafen filmlerin büyütme parametreleri

Numune Adı	Büyütme Süresi (dk)	Büyütme Sıcaklığı (°C)	Gaz Akış Değerleri
1	5	1050	H=Ar=100sccm CH ₄ =30 sccm
2	5	1000	H=Ar=100sccm CH ₄ =30 sccm
3	5	950	H=Ar=100sccm CH ₄ =30 sccm
4	5	900	H=Ar=100sccm CH ₄ =30 sccm

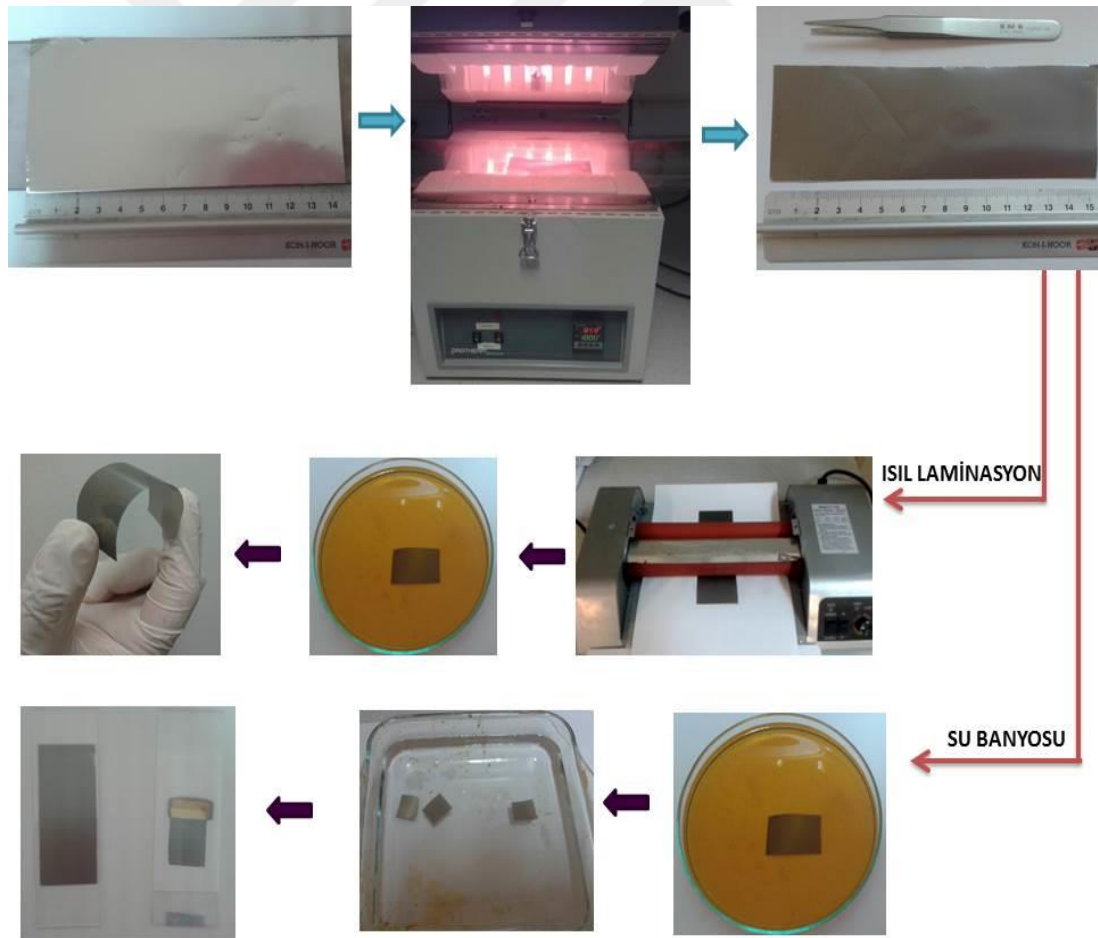
4.1.2. Multi layer grafenin transfer prosesi

Tez çalışmamızın bu kısmında ilk olarak esnek elektrokromik aygıt tasarımı için uygun alttaş belirleme çalışmaları yürütüldü. Bunun için kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile elde edilen multi layer grafen filmler Şekil 4.1’de gösterildiği gibi PVC ve polietilen yüzeylere iki farklı transfer yöntemi kullanılarak transfer edildi.

İlk olarak PVC alttaş uygulaması için nikel üzerindeki filmler ısıl laminasyon yöntemi ile 120°C’de 75 µm kalınlığında PVC üzerine tranfer edildi. Transfer işleminden sonra nikel folyo üzerinde bulunan ve üzeri PVC ile kaplı olan grafen elektrotlar nikel folyoyu yapıdan uzaklaştırmak amacıyla 1 molarlık (1M) demir klorür (FeCl₃) çözeltisi içerisinde 2 saat bekletildi. Nikelin yapıdan ayrılmasından sonra yapı içerisinde bulunabilecek demir ve diğer istenmeyen kirliliklerden kurtulmak amacıyla deiyonize su ile yıkanarak azot ile kurutuldu.

İkincil olarak bir diğer esnek alttaş olarak kullanılmak istenen polietilen üzerine iki farklı şekilde transfer işlemi gerçekleştirildi. İlk PVC’ de olduğu gibi ısıl laminasyon yöntemi ile 200°C’de çok katmanlı grafen elektrotlar hem infrared (IR) hem görünür bölgede optik olarak geçirgen olan, şeffaf ve gözeneksiz yapıya sahip polietilen üzerine transfer edildi ve daha sonra nikel demir klorür çözeltisi içerisinde çözülerek yapıdan

uzaklaştırıldı. İkinci yöntemde ise nikel üzerinde bulunan multilayer grafen filmler ilk olarak demir klorür çözeltisi içerisinde 5 dk bekletildi. Bu sayede demir atomlarının grafen ile nikel arasına yerleşmesi sonucu grafen ile nikel arasındaki tutunmayı sağlayan kuvvetler zayıflamış oldu. Bu sayede su banyosuna bırakılan grafen filmlerin nikel yüzeyinden ayrılarak su üzerinde kalması sağlanmış oldu. Takip eden süreçte gözenekli ve sadece IR bölgede optik geçirgenliğe sahip polietilen üzerine transfer edildi. Polietilen ile grafen arasında su kalıntısı olmasın diye örnekler bir gün süre ile oda sıcaklığı koşullarında kurumaya bırakıldı. Takibinde 1 saat boyunca 60°C ısıya sahip fırında bekletildi. Kullanılan her iki transfer yöntemide, elde edilen tek tabaka veya çok tabakalı grafen filmlerin istenilen yüzeye transferine imkân sağladığı için oldukça kullanışlıdır.



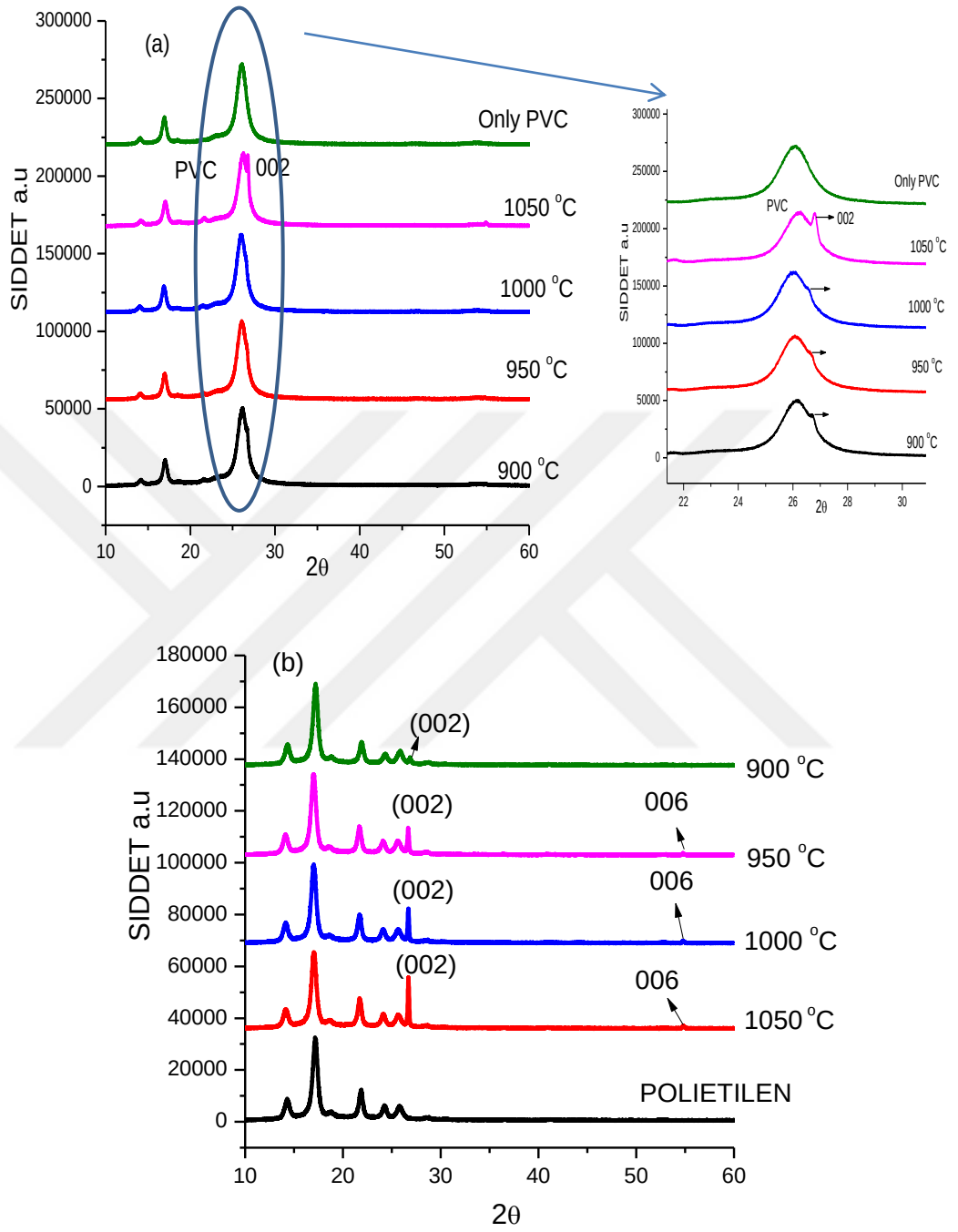
Şekil 4.1. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile elde edilen çok tabakalı grafen filmlerin ısı laminasyon ve su banyosu ile transfer prosesleri

4.1.3. Çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıt tasarımı için uygun alttaşın belirlenmesi

Çok katmanlı grafen yapısında grafen tabakalar arasında bulunan zayıf etkileşim kuvvetinden ve tabaka içerisindeki σ bağlarının %20 esneme kabiliyetinden dolayı oldukça esnek bir yapıya sahiptir. Esnek çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıt tasarımı için ilk olarak alttaş belirleme çalışmaları gerçekleştirildi. PVC ve polietilen üzerine transfer edilen grafen filmlerin yapısal ve optik karakterizasyonu XRD, FTIR ve Raman spektroskopisi ile gerçekleştirildi.

4.1.3.a X-ışını karakterizasyonu

Farklı sıcaklıklarda elde edilen çok katmanlı grafen elektrotlar, PVC ve polietilen üzerine transfer edildikten sonra kristal yapı karakterizasyonu XRD karakterizasyon yöntemi ile gerçekleştirildi. Şekil 4.2 (a) PVC (b) Polietilen üzerine transfer edilen çok katmanlı grafen filmlerin XRD desenleri yer almaktadır.

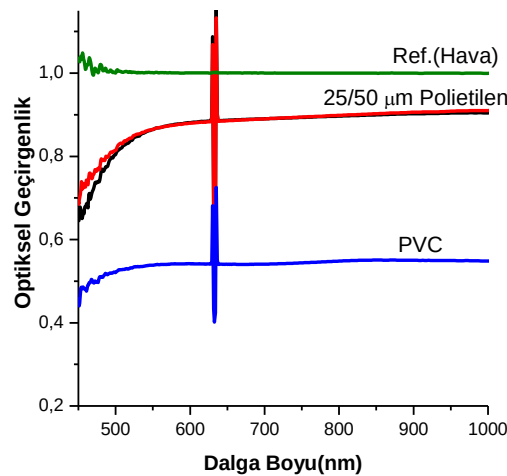


Şekil 4.2. (a) PVC (b) Polietilen üzerine transfer edilen çok katmanlı grafen filmlerin XRD spektrumları

Tabakalı elektrokromik aygıt yapılarında intercalation etkisini karakterize etmek için kullanılan X-ışını analizi oldukça büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle uygulanan voltaj ile elektrokromik materyalin kristal yapısında meydana gelen değişimin analizi oldukça önemlidir. Dört farklı sıcaklıkta elde edilen grafen filmlerin XRD spektrumları incelendiği zaman alttaş olarak kullanılmak istenen hem PVC nin hem de polietilen kendisine ait XRD pikleri mevcuttur (Kawaguchi *et al.* 2010). Alttaş olarak kullanılmak istenen PVC nin, grafenin paralel düzlemlerini temsil eden (002) düzlem pikinin görüldüğü $\sim 26,7^\circ$ pik pozisyonunda pike sahip olduğu ve grafenin (002) düzlem piki ile çakıştığı sonucuna ulaşıldı. Diğer taraftan dört farklı sıcaklıkta büyütülen ve polietilen üzerine transfer edilen çok katmanlı grafen elektrotların 0,339-0,339-0,338-0,340 nm büyüklüğünde tabakalar arası mesafe (d) değeri ile $\sim 26,7^\circ$ de (002) düzlem yöneliminde olduğu görülmektedir. Elektrotların kalınlıklarında meydana gelen artış paralelinde pik şiddetinde de artış olduğu ve ayrıca grafen ile polietilenin pik pozisyonlarında herhangi bir çakışmanın söz konusu olmadığı sonucuna ulaşıldı.

4.1.3.b. Optik karakterizasyonu

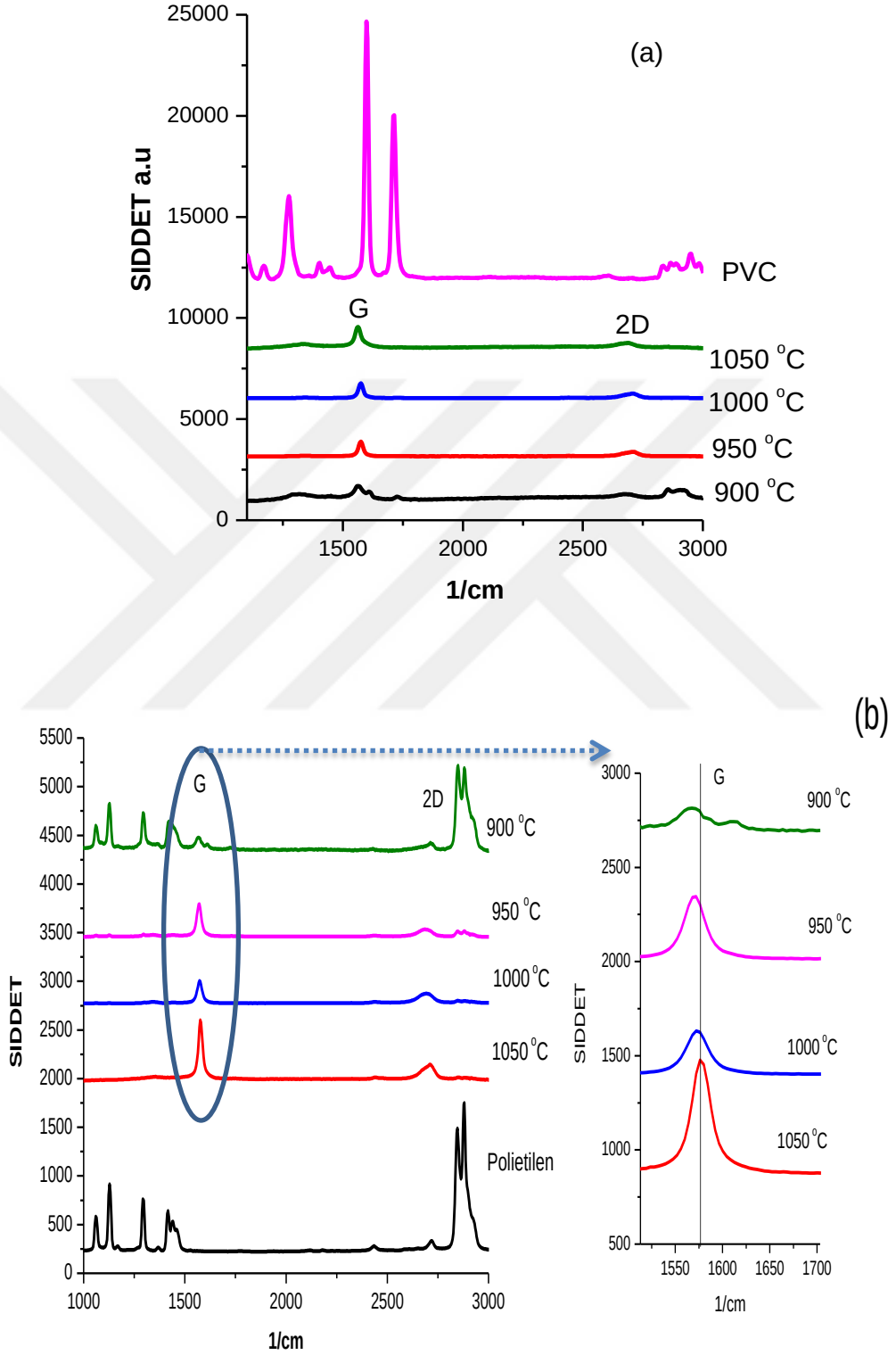
PVC ve polietilen alttaşların karşılaştırılması amaçlı yürütülen diğer bir karakterizasyon yöntemi optik karakterizasyonudur. İlk olarak FTIR spektroskopisi ile optik geçirgenlik ölçümleri gerçekleştirildi.



Şekil 4.3. PVC ve 25-50 µm kalınlığına sahip polietilen alttaşların FTIR spektrumları

Şekil 4.3’de verildiği gibi hava ortamının referans olarak alındığı ölçüm işlemlerinde 25 ve 50 μm kalınlığına sahip şeffaf polietilen alttaşların optik geçirgenlikleri aynı olup, 600 nm dalga boyunda yaklaşık olarak %90 civarında olmasına karşın, PVC alttaşın optik geçirgenlik değeri %50 civarındadır. PVC de görülen bu kaybın sadece absorpsiyondan değil aynı zamanda oldukça yüksek bir değerde oluşan saçılmadan kaynaklanmaktadır.

Raman spektroskopisi; karbon nanotüp, fulleren, grafit ve grafen gibi karbon esaslı yapıların karakterizasyonu için kullanılan oldukça faydalı ve yapıya herhangi bir zararı olmayan karakterizasyon yöntemidir. Şekil 4.4’de (a) PVC (b) polietilen üzerine transfer edilen çok katmanlı grafen filmlerin raman spektrumları ve polietilen üzerine transfer edilen çok katmanlı grafen elektrotun G pik pozisyonlarının sıcaklığa bağlı değişimi verilmektedir.



Şekil 4.4. (a) PVC (b) polietilen üzerine transfer edilen grafen filmlerin Raman spektrumları ve G pik pozisyonunun büyütme sıcaklığına bağlı olarak değişimi

PVC ve polietilen üzerine transfer edilen multi layer grafen filmlerin raman spektrumu incelendiği zaman; PVC ve polietilen alttaşların her ikisinin de kendine has raman piklerinin olduğu gözükmetedir. PVC alttaşın sırasıyla 1173, 1274, 1598 ve 1713 cm^{-1} de karakteristik pikler sergilemesine karşın polietilen alttaşın 1059, 1128, 1417, 2846 ve 2880 cm^{-1} de karakteristik pikleri karşımıza çıkmaktadır. Üzerlerine 900 °C de büyütülmüş grafen filmlerin transfer edildiği yapılarda PVC ve polietilene ait karakteristik bu piklerin hala gözükmeekte olduğu ve artan büyütme sıcaklığı paralelinde meydana gelen film kalınlığındaki artıştan dolayı pik şiddetlerinin azalarak 950°C itibaren büyütülen grafen filmlerin olduğu yapılarda artık gözükmediği görüldü. Raman spektrumunda grafene ait iki temel pikden biri olan ve düzlem içi titreşimi karakterize eden G piki ile PVC alttaşa ait ve 1598 cm^{-1} de gözükken karakteristik pikin 900 derecede neredeyse üst üste bindiği görüldü. Bu durum intercalation prosesi sonrası çok katmanlı grafen elektrotların optik özelliklerinde oluşan değişimi karakterize etmek için yapılan karakterizasyon işlemleri açısından ayırt etmede zorluklara neden olacağı için istenmeyen bir durumdur.

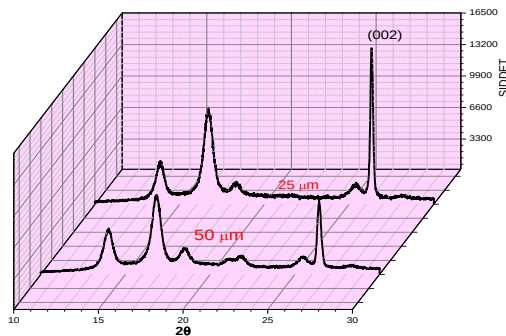
G piki pozisyonu, polietilen üzerinde bulunan grafen için artan sıcaklığa bağlı olarak tabaka sayısında meydana gelen artış paralelin de 1567 cm^{-1} den 1576 cm^{-1} maviye doğru bir kayma sergilemiştir. Ayrıca pik şiddetinde artan tabaka sayısına (film kalınlığına) bağlı olarak artış görülmektedir. Tabaka sayısında oluşan artışa bu denli hassas olduğu için G pikinin şiddeti ve pozisyonu tabaka sayısını belirlemek için kullanılmaktadır (Ferrari *et al.* 2006; Yoon *et al.* 2009). Grafen tabakaların sayısı arttıkça band yapısı değişir ve grafitin elektronik bant yapısına benzer (Thomsen ve Reich 2000; Maultzch *et al.* 2004; Graf *et al.* 2007; Yoon *et al.* 2008). İkili rezonans raman prosesi ile açıklanan ve grafen esaslı yapıların elektronik bant yapısı ile yakından ilgili olan 2D piki 2710 cm^{-1} görülmektedir. Artan sıcaklık ile tabaka sayısının artmasına karşın pik pozisyonunda herhangi dikkate değer bir değişimin olmadığı ve buna karşın pik şiddetinin azaldığı görüldü. PVC üzerine transfer edilen grafen filmler içinde hemen hemen aynı durum söz konusudur. Grafen içerisinde mevcut kusur ve karbon atomlarının düzensizliğini temsil eden D pikinin her iki yapıda da mevcut

olmadığı görüldü. Buda hem büyütme prosesi esnasında hem de transfer prosesi sonrasında yapıda her hangi bir kusur oluşumuna izin verilmediğinin göstergesidir.

XRD spektrumunda grafenin (002) düzlem piki ile PVC nin yapısal pikinin ve raman spektrumunda grafenin karakteristik piki olan G piki ile PVC alttaşı karakteristik piklerinin çakışması, bunun yanısıra; polietilenin hem görünür hem de IR bölgede optik geçirgenliğe sahip olması, gözenekli ve gözeneksiz olmak üzere iki farklı yapısının mevcut oluşu ve ayrıca optik geçirgenliğinin daha iyi olmasından dolayı elektrokromik aygıt tasarımının da yapılacak olan karakterizasyon işlemlerinin ayırt ediciliği ve polietilenin kullanım kolaylığından dolayı polietilen alttaşı daha uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Tez çalışmasının bundan sonraki kısmı polietilen üzerine transfer edilen multi layer grafen filmler üzerinde gerçekleştirilmiştir.

4.1.4. Polietilen alttaşı üzerinde bulunan çok katmanlı grafen elektrotların karakterizasyonu

Elektrokromik aygıt dizaynının da aygıtınızın tüm yüzeyleri kavraya bilecek kadar esnek oluşunun yanısıra olabildiğince ince olması arzu edilen diğer bir durumdur. Bu amaçla 950 derecede büyütülen çok katmanlı grafen elektrotlar 25 ve 50 μm kalınlık değerine sahip iki farklı şeffaf polietilen üzerine ısıl laminasyon yöntemi ile transfer edildi. Farklı kalınlık değerine sahip polietilen üzerinde bulunan çok katmanlı grafen elektrotlar Şekil 4.5 de verildiği gibi XRD ölçümleri ile karakterize edildi.



Şekil 4.5. 25 ve 50 μm kalınlığa sahip polietilen üzerine transfer edilen çok katmanlı grafen elektrotların XRD spektrumu

Şekil 4.3’de gösterilen FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirilen ölçümlerde optik geçirgenlik değerlerinin aynı olmasına karşın, XRD analizlerine göre ince polietilen üzerinde bulunan çok katmanlı grafen elektrotun kristal yapı analizi, grafenin kristal düzlemleri karakterize eden piklerin daha belirgin ve yüksek yoğunluğa sahip olması nedeniyle daha kolay olmaktadır. Ayrıca ince polietilenin ısıl laminasyon yöntemi ile kalın polietilene kıyasla daha düşük sıcaklık değerinde yüzeye daha iyi yapıştığı görüldü. Bütün bu durumlar elektrokromik aygıtın olabildiğince ince ve esnek olması gerekliliği ile birleşince çok katmanlı grafen elektrotlar 25 µm kalınlığa sahip polietilen üzerine transfer edilerek aygıt tasarımı gerçekleştirildi.

Büyütme sıcaklığına bağlı olarak elde edilen grafen filmlerin tabaka sayısı

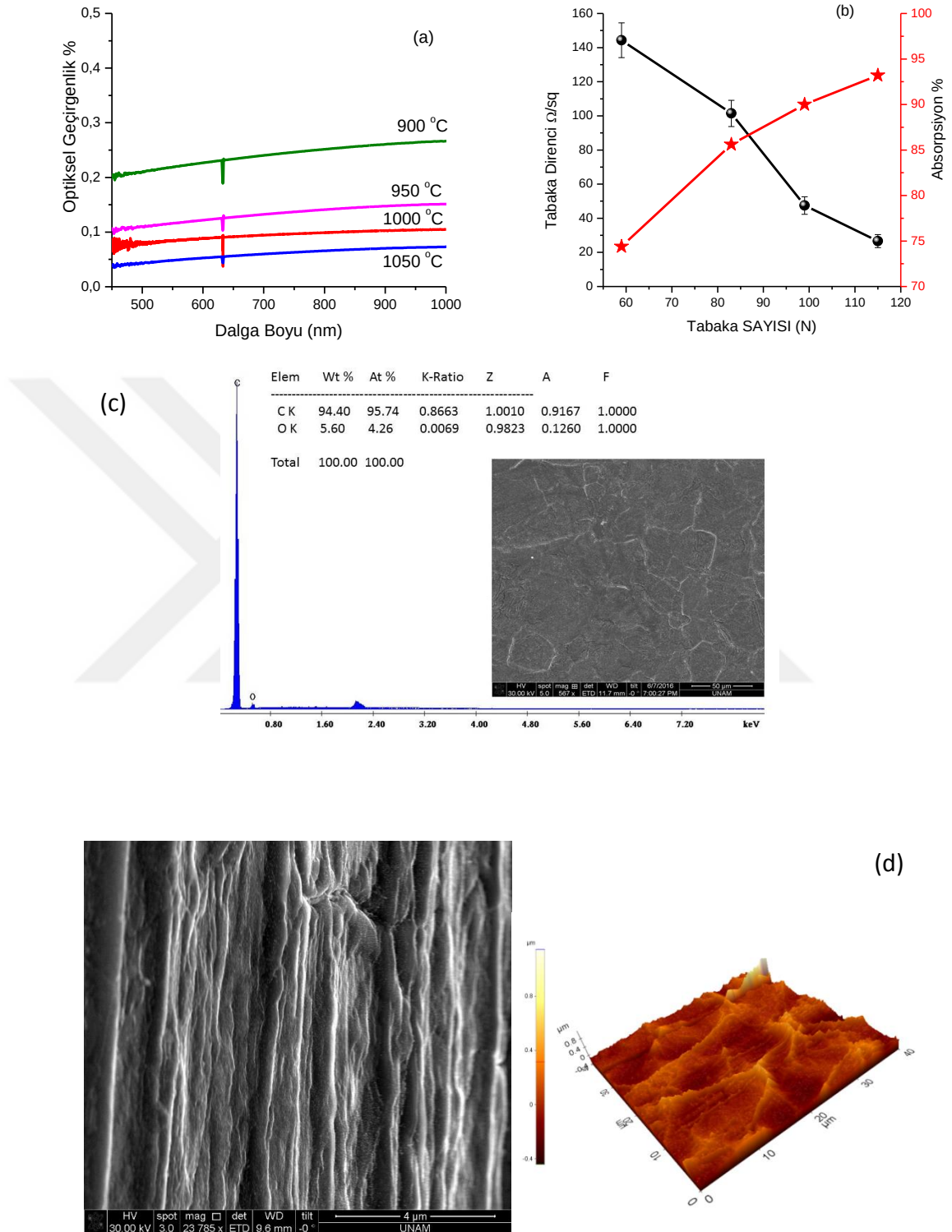
$$T = (1 - \alpha)^N \quad (4.1)$$

eşitliği ile hesaplanır. Burada T optik geçirgenlik, α tek tabaka grafenin yaklaşık olarak %2,3 civarında olan absorpsiyonu ve N ise tabaka sayısıdır. Grafen π -konjuge (bağlı) sistem olduğu için, grafenin optik geçirgenliği ultraviyole – görünür bölgede daha fazladır. Bu nedenle dört farklı sıcaklıkta elde edilen multi layer grafen elektrotların optik geçirgenlik ölçümleri Şekil 4.6 (a) verildiği gibi büyütme sıcaklığına bağlı olarak FTIR spektroskopisi ile 400-1100 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir.

Tabaka sayısı arttıkça optik geçirgenliğin azaldığı buna karşın absorpsiyonun arttığı sonucuna ulaşıldı. Denklem 4.1 kullanılarak 850 nm dalga boyunda yapılan tabaka sayısı hesaplamalarında 900-1050°C arasında değişen büyütme sıcaklığında elde edilen çok katmanlı grafen elektrotların tabaka sayısı (N) sırası ile 59, 83, 99 ve 115 olarak hesaplandı. Elektriksel karakterizasyon için dört nokta probe ölçüm sistemi ile gerçekleştirilen tabaka direnci ve absorpsiyonun tabaka sayısına bağlı olarak değişimi Şekil 4.6 (b)’ de verilmektedir. Yapıya dâhil olan her bir tabakayı elektrik devresine paralel bağlanan bir direnç gibi düşünür isek tabaka sayısının arttıkça toplam direncin azaldığı görülmektedir.

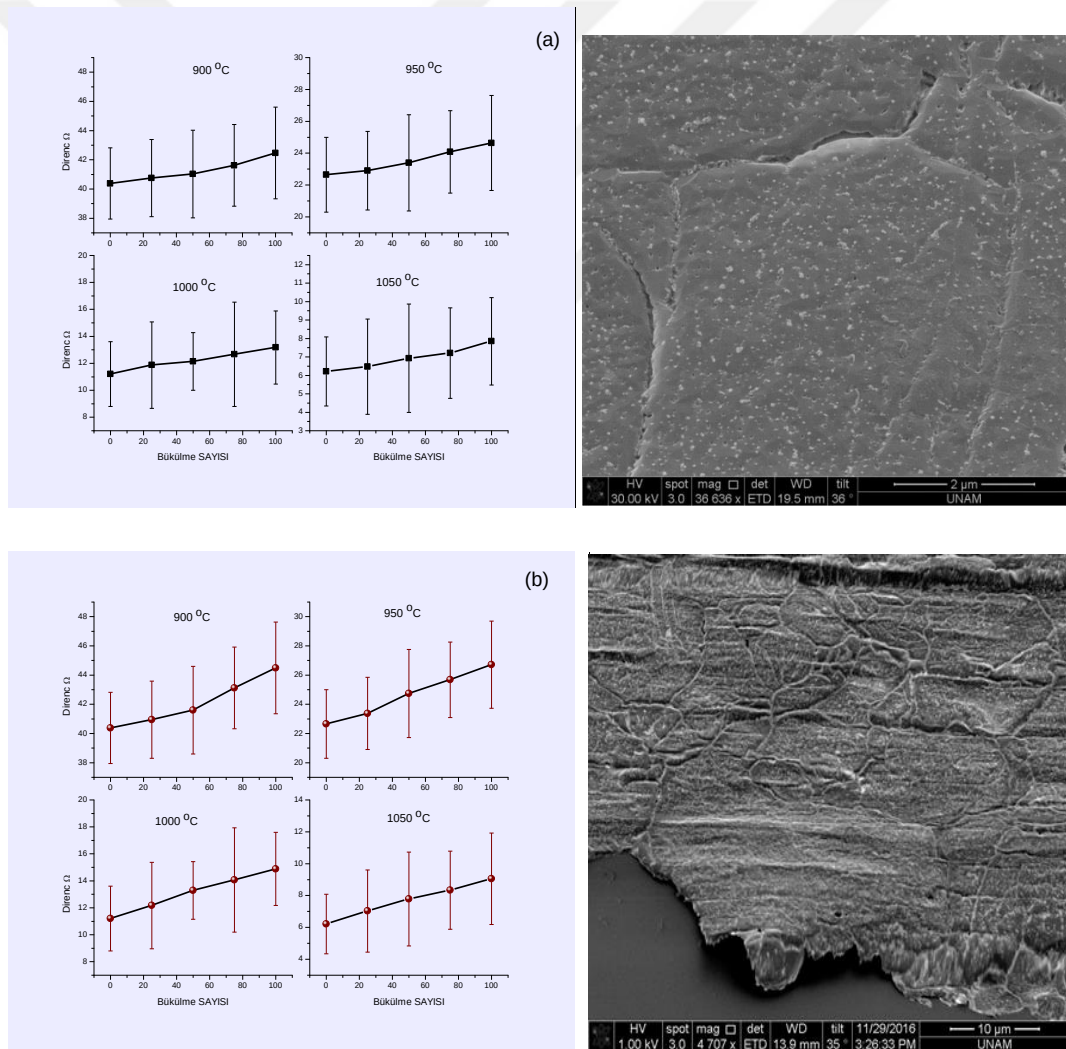
Birkaç tabaka grafenden oluşan çok katmanlı grafen elektrotlar FeCl_3 moleküllerinin absorpsiyonu veya intercalation prosesi ile katkılındığı ve bunun sonucunda oluşan hol dopingi ile grafenin fermi enerjisinin ve taşıyıcı konsantrasyonunun değiştiği çalışmalar literatürde mevcuttur (Zhao *et al.* 2011). (c) polietilen üzerine ısıl laminasyon yöntemi ile transfer edilen çok katmanlı grafen elektrotun nikelin demir klorür çözeltisi ile uzaklaştırılmasından sonra SEM ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) verisi yer almaktadır. EDX ile yapılan analizde yapı içerisinde demir klorür ve nikel a ait herhangi bir kirliliğin olmadığı görülmektedir. Buda grafen filmlerin demirklorür moleküllerinden tamamen temizlendiği ve yapıda demirklorüre a ait herhangi bir kalıntının kalmadığının göstergesidir. Ayrıca SEM görüntülerine göre grafen filmlerin sürekli olduğu ve film yüzeylerinin beyaz çizgiler ile gösterilen kırışıklıklara sahip olduğunu söyleyebiliriz.

Şekil 4.6 (d)'de 950 büyütülen ve polietilen üzerine transfer edilen grafen ince filmin $40 \times 40 \mu\text{m}$ AFM görüntüsü ve enine kesit SEM görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 4.6. (a) Büyütme sıcaklığına bağlı olarak optik geçirgenlik (b) tabaka sayısına bağlı olarak tabaka direnci ve absorpsiyon (c) Yüzey SEM görüntüsü ve EDX analizi (d) 950°C’de büyütülen grafen filmin AFM ve enine kesit görüntüsü

Transfer prosesinde kullanılan ısıl laminasyon ve su banyosu yönteminin dayanıklılık durumunu karşılaştırmak amacıyla, şeffaf polietilen üzerine ısıl laminasyon ve beyaz gözenekli polietilen üzerine su banyosu yöntemi ile transfer edilen çok katmanlı grafen elektrotların mekaniksel esnekliği, bükülme sayısına bağlı olarak direnç değerinde meydana gelen değişim ile incelendi. Şekil 4.7 (a) Isıl laminasyon yöntemi ile (b) su banyosu yöntemi ile transfer edilen çok katmanlı grafen elektrotların bükülme sayısına bağlı olarak direnç değişimleri ve bükülme sonrası 950 derece büyütülen çok katmanlı grafen elektrotun yüzey SEM görüntüsü yer almaktadır.

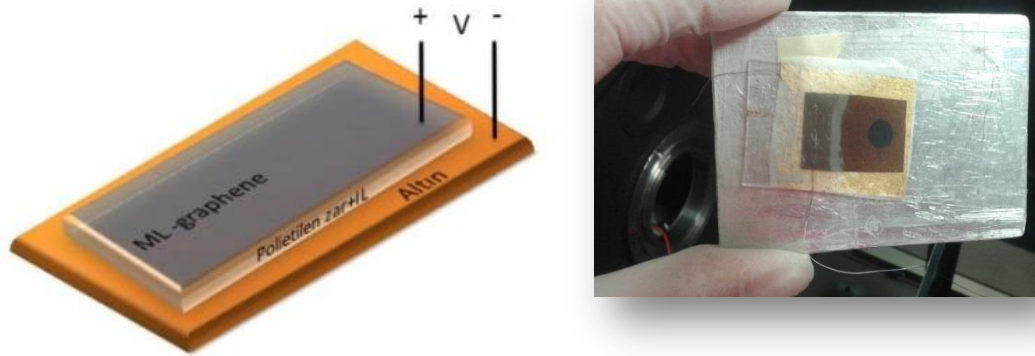


Şekil 4.7. Bükülme sayısına bağlı olarak farklı sıcaklıklarda büyütülen ve (a) ısıl laminasyon yöntemi ile transfer edilen çok katmanlı grafen elektrotların bükülme sonrası direnç değerinde meydana gelen değişim ve yüzey SEM görüntüsü (b) su banyosu yöntemi ile transfer edilen çok katmanlı grafen elektrotların direnç değerinde meydana gelen değişim bükülme sonrası yüzey SEM görüntüsü

Her iki transfer yöntemi ile transfer edilen çok katmanlı grafen elektrotlar 25, 50, 75 ve 100 kez 180° lik bükülme işlemine tabi tutulmaktadır. Her iki proses işleminde de bükülme sayısı arttıkça direnc değerinde değişim meydana gelmektedir. Ayrıca kalınlık arttıkça yüzdelik direnc değişimide paralel olarak daha fazla olmaktadır. Bunun yanı sıra ısı laminasyon yöntemi ile transfer edilen numunelerde direnc değişimi ~%10-12 arasında iken, su banyosu yöntemi ile transfer edilen yapılarda yüzdelik direnc değişiminde %18 e kadar artış olduğu görüldü. Bunun sebebinin ısı laminasyon işlemi ile transfer sırasında sıcaklıktan dolayı grafen elektrotun polietilen üzerine oldukça sıkı yapışmasından dolayı olduğu düşünülmektedir. Bükülme işlemi sırasında direnc değerinde oluşan bu değişim, bükülmeden dolayı oluşan gerilme kuvveti altında grafen tabakaların yüzeyinde oluşan kırılmalarla kaynaklanmaktadır. Bükülme sonrası alınan SEM görüntüsünde yüzeyde oluşan bu kırılmalar net bir şekilde görülmektedir. 180° derecelik oldukça büyük bir bükülme değerinde dahi grafen tabakalar arasında mevcut olan ve grafen tabakaların esnemesine olanak sağlayan zayıf van der Waals etkileşim kuvvetinden dolayı direnc değerinde görülen değişim oldukça küçüktür.

4.1.5. Çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıtların karakterizasyonu

Tez çalışması kapsamında elektrokromik aygıt yapısının karakterizasyonu için gerçekleştirilen farklı ölçümlerde, çalışma prensibi aynı olmasına karşın, tasarım açısından üç farklı aygıt yapısı kullanıldı. XRD ve optik geçirgenlik ölçümleri için Şekil 4.8 de verilen aygıt yapısı kullanıldı. Bu devre tasarımında elektrotlardan biri şeffaf ve hem görünür hemde infrared bölgede optik özellik sergileyen polietilen üzerine ısı laminasyon yöntemi ile transfer edilen multi layer grafen iken; karşıt elektrot olarak cam üzerine termal buharlaştırma yöntemiye kaplanan 100 nm kalınlığında altın elektrot kullanıldı. Intercalation prosesi sırasında grafen tabakalar için elektron kaynağı olarak elektrokimyasal aktivasyon aralığı -3V ile +3,5 V aralığında değişen Diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammoniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide) ($C_{10}H_{20}F_6N_2O_5S_2$) [DEME][TFSI] iyonik sıvısı tercih edildi.



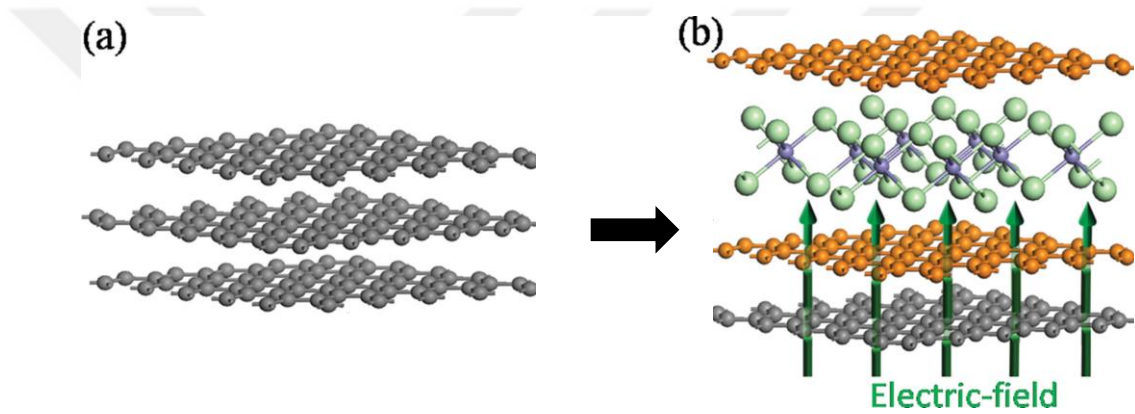
Şekil 4.8. XRD ve optik geçirgenlik ölçümleri için kullanılan şeffaf polietilen üzerine ısıtıl laminasyon yöntemi ile transfer edilen grafen tabanlı elektrokromik aygıt yapısı ve ölçüm esnasında aygıtın +5V altında görüntüsü

4.1.5.a. XRD karakterizasyonu

Grafenin katkılanması kapı voltajını değiştirerek yapılan elektriksel katkılama veya çeşitli kimyasal türleri kullanarak gerçekleştirilen kimyasal katkılama ile gerçekleştirilir. Kimyasal katkılama genel olarak iki alt kategoride toplanabilir. Yüzey transfer katkılaması ve grafen örgüsü içine yerleşen atomlar ile gerçekleştirilen katkılama işlemidir. Yüzey transfer katkılaması ile katkılama, bir yarı iletken ile bir yarı iletken yüzeyine adsorbe olan dopantlar arasındaki elektron değişimi ile başarılıdır (Si+SiO₂+Tek tabaka grafen). Sonuç olarak, yüzey transfer dopingine, adsorba bağlı katkılama denir. Yüzey transfer katkılaması, adsorbe edilmiş dopanttan grafene yük transferi yoluyla gerçekleşir. Grafenin yapısında herhangi bir bozulmaya neden olmaz ve çoğu durumda tersinirdir. İkinci olarak kullanılan bir diğer yöntemde grafenin balpeteği örgü yapısı içerisine farklı valans elektronlarına sahip yabancı atomların yerleştirilmesi ile olur. Bu durum çoğu zaman grafenin sp² örgü yapısının bozulmasına neden olur (Shi *et al.* 2009; Liu *et al.* 2011).

Yük transferi, katkı maddesinin en çok işgal edilen moleküler orbitalinin (HOMO), en düşük boş molekül orbitalinin (LUMO) ve grafene ait Fermi seviyesinin durum yoğunluğunun göreceli konumu ile belirlenir. Bir katkı maddesinin HOMO değeri, grafenin Fermi seviyesinin üstündeyse, yük transferi katkı maddesinden grafen katmana

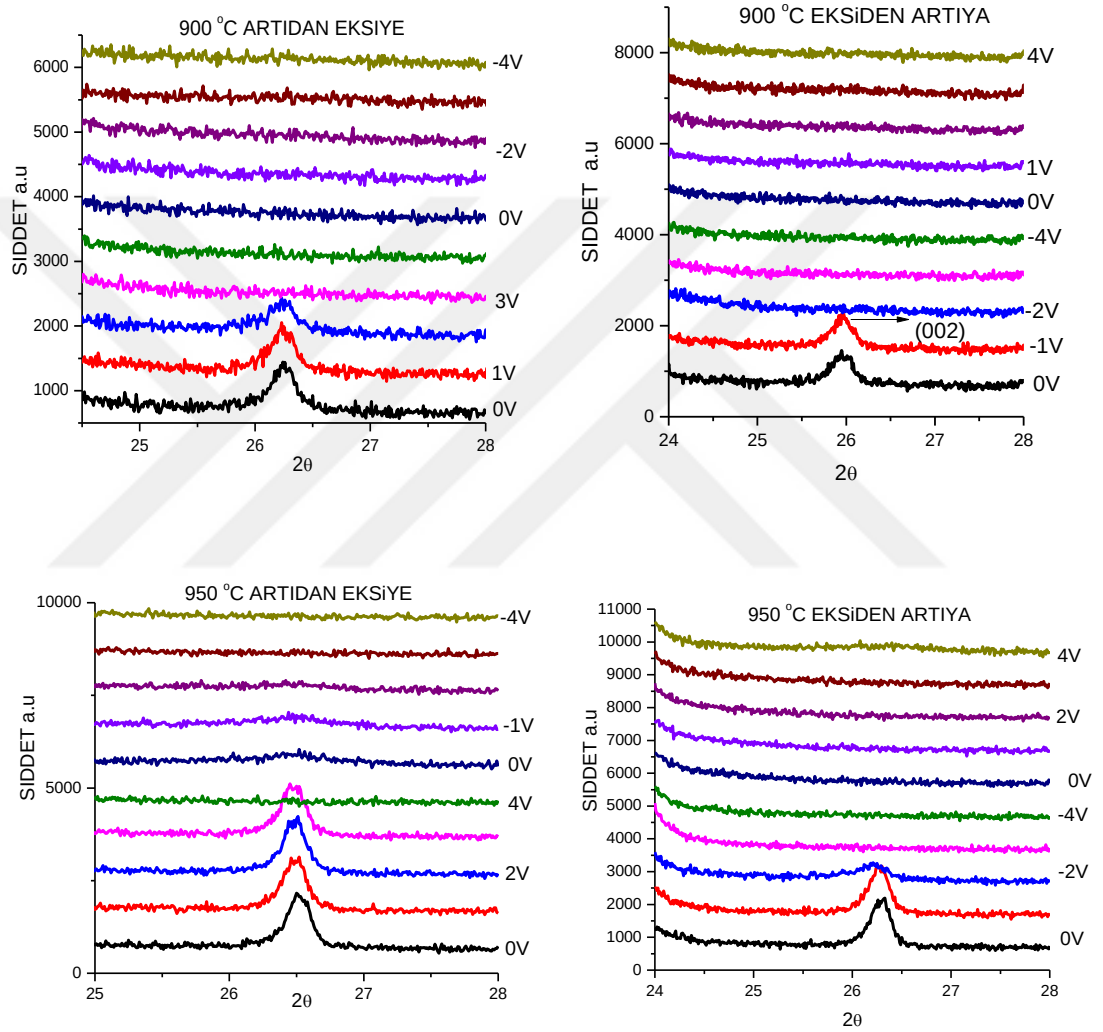
aktarılır ve katkı maddesi verici olarak görev yapar; eğer LUMO Fermi seviyesinin altında ise grafen tabakadan katkı tabakasına yük transferi vardır ve katkı maddesi akseptör olarak görev yapar. Kimyasal katkılama vasıtasıyla grafenin n-tipi ve p-tipi katkılanması yapılabilir. Grafenin Dirac noktası Fermi seviyesinin üzerinde ise p-tipi, fermi seviyesinin altında ise n-tipi katkılama yapılmış demektir. Tabakalı yapılarda farklı atom veya moleküllerin tabakalar arasına yerleşmesi sonucu tabakalar üzerinde kısmi yük toplanması ile yük dağılım dengesi bozulur. Bunun sonucu Şekil 4.9 de gösterildiği gibi tabaka düzlemine dik bir elektriksel alan oluşur.



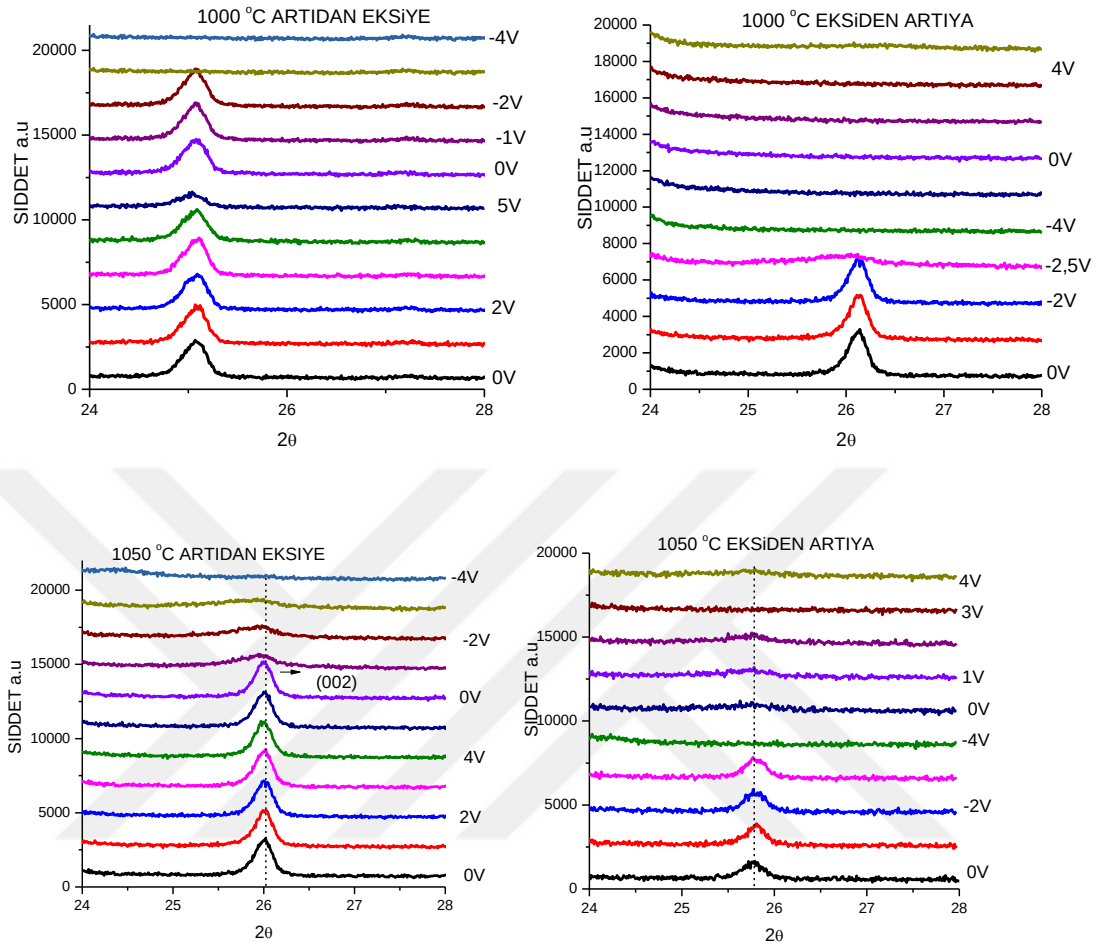
Şekil 4.9. (a) AB hekzagonal dizilime sahip grafen tabakalar (b) araya ekleme işleminden sonra oluşan tabaka düzlemine dik quasi elektriksel alan

Elektrokromik aygıt yapısında çok katmanlı grafen elektrotta artı veya eksi potansiyel uygulanarak elektrotun iyonik sıvı içerisinde bulunan akseptör (anyon) veya donörleri (katyon) kendine doğru çekmesi sonucu negatif veya pozitif katkılanması mümkün olabilmektedir. Bu amaç doğrultusunda XRD ölçümleri esnasında çok katmanlı grafen elektrotlara ilk olarak (+) takibinde (-) potansiyel ikinci etapta ise tam tersi işlem uygulayarak intercalation prosesinde oluşabilecek farklılıklar karakterize edildi. Kristal yapı analizi için gerçekleştirilen XRD ölçümleri Şekil 4.10'da verilmektedir. Bu kısımda grafenin pozitif doping durumu ile negatif doping durumunu karşılaştırmak amacıyla dört farklı sıcaklıkta büyütülen çok katmanlı grafen elektrot eksi elektrot olarak devreye bağlandı. İlk olarak 0V ile 4/4,5/5V aralığında 1V luk voltaj artışı altında intercalation prosesi gerçekleştirildi ve hemen takibinde tekrar 0V dan başlayarak bu defa 0V ile -4V aralığında eksi potansiyel uygulanarak işlem

sonlandırıldı. Artıdan eksi voltaja doğru XRD taraması yapılarak ilk olarak negatif (donorlar ile) katkılama durumu incelenmiş oldu. İkinci olarak yine aynı aralıkta eksiden artıya doğru tarama işlemi gerçekleştirildi ve böylece grafenin ilk olarak pozitif (akseptörler ile) doping durumu karakterize edilmiş oldu.



Şekil 4.10. (devam)



Şekil 4.10. Farklı sıcaklıklarda büyütülen çok katmanlı grafen elektrotların değişen uygulama voltajına karşın donör ve akseptör katkılama işlemi sonucu XRD spektrumu değişimi

Artı voltaj uygulayarak başlatılan tarama işleminde grafen elektrot iyonik sıvı içerisinde bulunan negatif yükleri (donör) kendine doğru çekerek n-tipi doping işlemine maruz kalmış oluyor. XRD spektrumları incelendiği zaman multi layer grafenin negatif elektrot olarak görev yaptığı kapasitör devresinde artı voltaj uygulayarak başlatılan tarama işlemlerinde, potansiyel değerinde yapılan değişime karşın grafene ait 002 düzlem pikinin genişlediği, tabakalar arası mesafenin çok küçük angstrom mertebesinde değişimler sergilediği ve pik şiddetinin azaldığı görüldü. Bu durum grafen tabakalar arasına intercalant moleküllerinin yerleşmesinin göstergesidir. 900 derecede büyütülen çok katmanlı grafen elektrotların tabaka sayısının diğer sıcaklıklarda büyütülen elektrotlara nazaran oldukça az olmasından dolayı kristal yapıda oluşan bozulma yani

intercalation prosesi daha düşük voltaj değerlerinde gerçekleşti. Çünkü tabaka sayısı az olduğu için intercalant molekülünün kristal yapıyı bozacak derecede tabakalar arasına ulaşması daha kolaydır. 900 derecenin üzerindeki sıcaklıklarda büyütülen çok katmanlı grafen elektrotlarda 4V dan itibaren intercalant moleküllerin grafen tabakalar arasına maksimum düzeyde yerleşmesi sonucu grafene ait 002 düzlem pikinin artık kaybolduğu görüldü. Buda kristal yapının bozulduğunun göstergesidir. 4V-4,5V dan itibaren negatif voltaj uygulayarak grafen tabakalar arasına yerleştirilen ara moleküllerin geri çağırılması ve kristal yapının tekrar düzeltilmesi amaç edinildi. Bu durumda elektriksel ölçümlerde olduğu gibi -2V değerine kadar çok azda olsa geri dönüş gözlemlenir iken -2V dan sonra p tipi katkılama işleminin gerçekleşmesinden dolayı pikin yeniden kaybolduğu görüldü.

Eksi voltaj uygulayarak başlatılan tarama işlemlerinde grafenin p-tipi katkılanması gerçekleştirilmiş olmaktadır. n-tipi katkılamaya nazaran daha düşük voltajlarda meydana gelmektedir. -2V dan itibaren 002 düzlem pikinin kaybolduğu ve artı voltaj uygulamalarında bile tekrar geri gelmediği görüldü. Buda kristal yapının bu potansiyel değerinden sonra araya yerleşen intercalant molekülleri tarafından bozulmasından dolayı oluşmaktadır. Bu durum artı voltaj uygulayarak başlatılan taramalara paralel olarak grafenin pozitif (p-tipi) katkılanmasının daha kolay olduğu ve daha düşük voltajlara gereksinim olduğunun göstergesidir. Bu durum için yapılan birçok açıklama mevcuttur. p-tipi katkılama yapabilmek için bor gibi karbondan daha az valans elektronu olan atomların yapıya katılması yeterli olmasına karşın, n-tipi katkılama için daha fazla valans elektronu olan nitrojen gibi atomlara ihtiyaç vardır (Liu *et al.* 2010). Ayrıca çok katmanlı grafen elektrotta her bir grafen tabakanın yüzey absorpsiyonunun dan dolayı p-tipi katkılı grafen tabakaları elde etmek daha kolaydır (Wang *et al.* 2009; Guo *et al.* 2010).

Dört farklı kalınlığa sahip çok katmanlı grafen elektrotların uygulama voltajındaki değişime karşın 2θ , tabakalar arası mesafe (d), pik yarı yükseklik genişliği (full width half maximum(FWHM)) ve pik şiddetinin değişimi Çizelge 4.2 ve 4.3’de özetlenmiştir. Burada oval pikden kasıt şiddeti çok çok az olan bir oval çıkıntıdır.

Çizelge 4.2. Artı voltajdan eksi voltaja doğru yapılan kristal yapı taramasında kristal yapı parametreleri

Büyütme Sıcaklığı (°C)	Para-metreler	Uygulama Voltajı (V)										
		0V	1V	2V	3V	4V	4,5/5V	0V	-1V	-2V	-3V	-4V
900	2θ	26,26	26,23	26,23	-	-	-	-	-	-	-	-
	FWHM	0,335	0,955	1,124	-	-	-	-	-	-	-	-
	d (nm)	3,39	3,394	3,394	-	-	-	-	-	-	-	-
	Şiddet	664	597	400	-	-	-	-	-	-	-	-
950	2θ	26,5	26,46	26,47	26,45							
	FWHM	0,222	0,210	0,169	0,230							
	d (nm)											
	Şiddet	1345	1300	1080	1025							
1000	2θ	25,08	25,07	25,06	25,07	25,06	O V A L P İ K	25,06	25,06	25,06	-	-
	FWHM	0,270	0,264	25,276	0,259	0,270		0,281	0,260	0,254	-	-
	d (nm)	3,547	3,549	3,550	3,549	3,550		3,550	3,549	3,550	-	-
	Şiddet	2040	1902	1920	2000	1640		1787	1840	1800	-	-
1050	2θ	26	26	26	26	26	26	25,9	25,9	25,9	O V A L P İ K	-
	FWHM	0,200	0,195	0,219	0,197	0,206	0,201	0,205	0,199	0,288		-
	d (nm)	3,424	3,424	3,424	3,424	3,424	3,424	3,430	3,430	3,430		-
	Şiddet	2430	2313	2320	2315	2170	2045	2033	2123	494		-

Çizelge 4.3. Eksi voltajdan artı voltaja doğru yapılan kristal yapı taramasında kristal yapı parametreleri

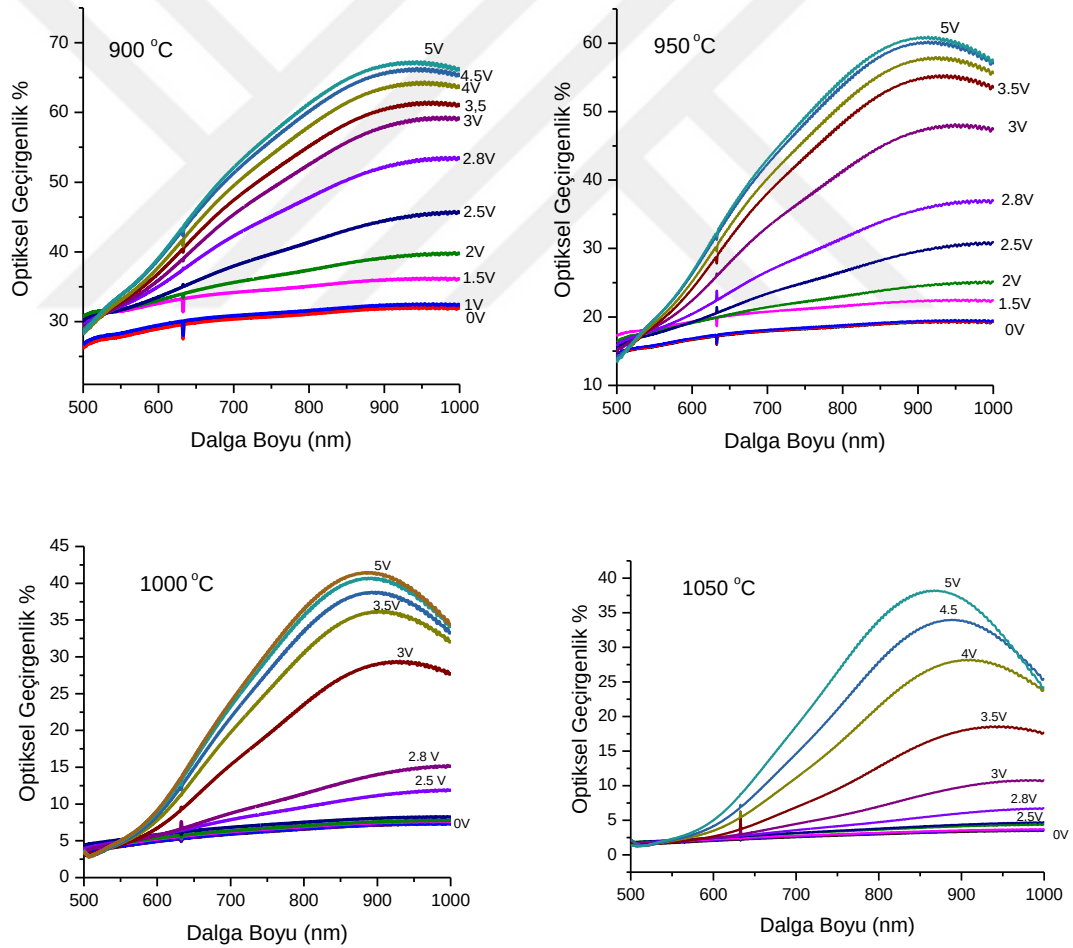
Büyütme Sıcaklığı (°C)	Parametreler	Uygulama Voltajı (V)									
		0V	-1V	-2V	-3V	-4V	1V	0V	2V	3V	4V
900	2θ	25,95	25,95	-	-	-	-	-	-	-	-
	FWHM	0,271	0,251	-	-	-	-	-	-	-	-
	d (nm)	3,430	3,428	-	-	-	-	-	-	-	-
	Şiddet	643	600	-	-	-	-	-	-	-	-
950	2θ	26,28	26,26	O V A L P İ K	-	-	-	-	-	-	-
	FWHM	0,219	0,218		-	-	-	-	-	-	-
	d (nm)	3,388	3,390		-	-	-	-	-	-	-
	Şiddet	1290	1340		-	-	-	-	-	-	-
1000	2θ	26,11	26,12	26,12	-	-	-	-	-	-	-
	FWHM	0,21	0,19	0,20	-	-	-	-	-	-	-
	d (nm)	3,41	3,408	3,408	-	-	-	-	-	-	-
	Şiddet	2295	2200	2170	-	-	-	-	-	-	-
1050	2θ	25,76	25,81	25,82	25,84	-	-	O V A L P İ K	O V A L P İ K	-	-
	FWHM	0,249	0,179	0,323	0,288	-	-			-	-
	d (nm)	3,451	3,449	3,447	3,446	-	-			-	-
	Şiddet	1116	1040	1000	875	-	-			-	-

Çizelge 4.2 ve 4.3 incelendiği zaman artı yönden başlanarak yapılan tarama işlemlerinde ilk başlarda uygulanan potansiyel ile kristal yapı parametrelerinde belirgin bir değişme olmadığı görüldü. Potansiyel artmasına karşın yapıda hiçbir değişimin olmayışı grafitin iç tabakaları içerisindeki simetrinin intercalation ile etkilenmeyişinden dolayıdır. Bu durum sadece ABAB hegzagonal istiflenme yapısının mevcudiyetinde değil, aynı zamanda intercalation bileşik yapısında bulunan ve grafen tabakalar arasındaki alan saf grafitin yapısındaki değerle (0,335 nm) aynı olduğu durumlardada geçerlidir (Hennig 1959). Artan potansiyele bağlı olarak intercalation işleminin başladığı potansiyel değerine yakın potansiyel değerinde pik şiddetinde bir azalma, pik de bir genişleme ve 2θ değerinde oldukça küçük kaymalar meydana gelmektedir.

Düzlemler arası alan değerinde oluşan çok küçük angstrom mertebesindeki değişimlerin, intercalant tabakaya en yakın mesafede bulunan grafen tabakaların yüzeylerinde oluşan farklı yük dağılımlarından dolayı bu tabakalar için geçerli olduğu düşünülmektedir. Çünkü aralara yerleşen moleküllerden dolayı bölgesel olarak elektrostatik denge bozulur ve bunun sonucunda tabaka temel düzlemine dik quasi elektriksel alan oluşur. Oluşan bu alandan dolayı eşdeğer iki grafen tabaka arasında bulunan mevcut simetri kırılmaya başlar (Hennig 1959; Oostinga *et al.* 2008; Zhan *et al.* 2014)). Bazı potansiyel değerlerinde bir önceki voltaj değerinde tabakalar arası mesafeye göre artış veya azalış şeklinde zıt yönde bir değişim olmaktadır. Bazı donör veya akseptör intercalant ile oluşturulan çok katmanlı grafen (grafit) intercalation bileşiklerinde, bir intercalant tabakasını aralarına alan iki grafen tabakasının oluşturduğu sandivic yapıda grafen tabakalar arası mesafe (d_s) aşama katsayısına bağlıdır. Birçok intercalant bileşiği için aşama 1 den aşama 2 durumuna geçmesi halinde d_s mesafesi artar iken çoğu akseptör bileşiği için azalmaktadır. Bu nedenle bizim yapılarımız aşama 1 durumundadır. Hem donörler hem de akseptörler için, d_s çoğu durumda $2 \leq n$ durumunda aşama göstergesi' sinden bağımsızdır. Donör bileşikler için, sınırlayıcı katman yük dağılımı, araya eklenen tabakaya doğru kayar ve böylece, grafit sınır tabakası ve grafit iç tabaka arasındaki bağlanmayı azaltır; akseptörler ise bunun tam tersini, yani sınırlayıcı tabaka ile iç tabaka arasında bağlanmanın arttığını göstermektedir (Leung *et al.* 1980). Aygıt yapısında kullanılan ($C_{10}H_{20}F_6N_2O_5S_2$) [DEME][TFSI] iyonik sıvısı içerisinde farklı donör ve akseptörlerden oluşan anyon ve katyon yapısı mevcuttur. Bu yüzden araya yerleşen veya grafen tabakaların yüzeyine tutunan atom ve moleküllerin çeşitlerine göre tabakalar arası mesafe artış ve azalış ya da her ikisininide göstere bilmektedir. Ayrıca tabakalar arası mesafede meydana gelen artışın araya yerleşen atomun çapı kadar olması beklenilmektedir, fakat Mg^{+2} ve Li^+ gibi metal iyonları ile yapılan Li-GIC ve Mg- BC_2N grafit gibi tabakalı yapılarda intercalation proseslerinde tabakalar arası artışın çaptan küçük olduğu görülmüştür (Kawaguchi ve Kurasakia 2012). Son olarak uygulanan potansiyel ile grafen tabakaların aralarına yerleşen intercalant tabakası kristal düzeni bozacak kadar bir konuma ulaştığında yapı tamamen bozulmakta ve pik tamamen ortadan kaybolmaktadır.

4.1.5.b. Optik karakterizasyonu

İntercalation prosesi sonrası çok katmanlı grafen elektrotların optik özelliklerinde meydana gelen değişimi gözlemlemek amacıyla optik geçirgenlik ölçümleri FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirildi. Farklı kalınlıklara sahip grafen elektrotları bünyesinde bulunduran elektrokromik aygıt yapılarının uygulanan voltaja bağlı olarak optik geçirgenlik ölçümleri için Şekil 4.11’de verildiği gibi 0V ile 5V aralığında 0,5V luk voltaj artışı ile optik tarama işlemi gerçekleştirildi.



Şekil 4.11. Farklı büyütme sıcaklıklarında elde edilen grafen tabanlı elektrokromik aygıtların değişen uygulama voltajına bağlı olarak optik geçirgenlik değişimi

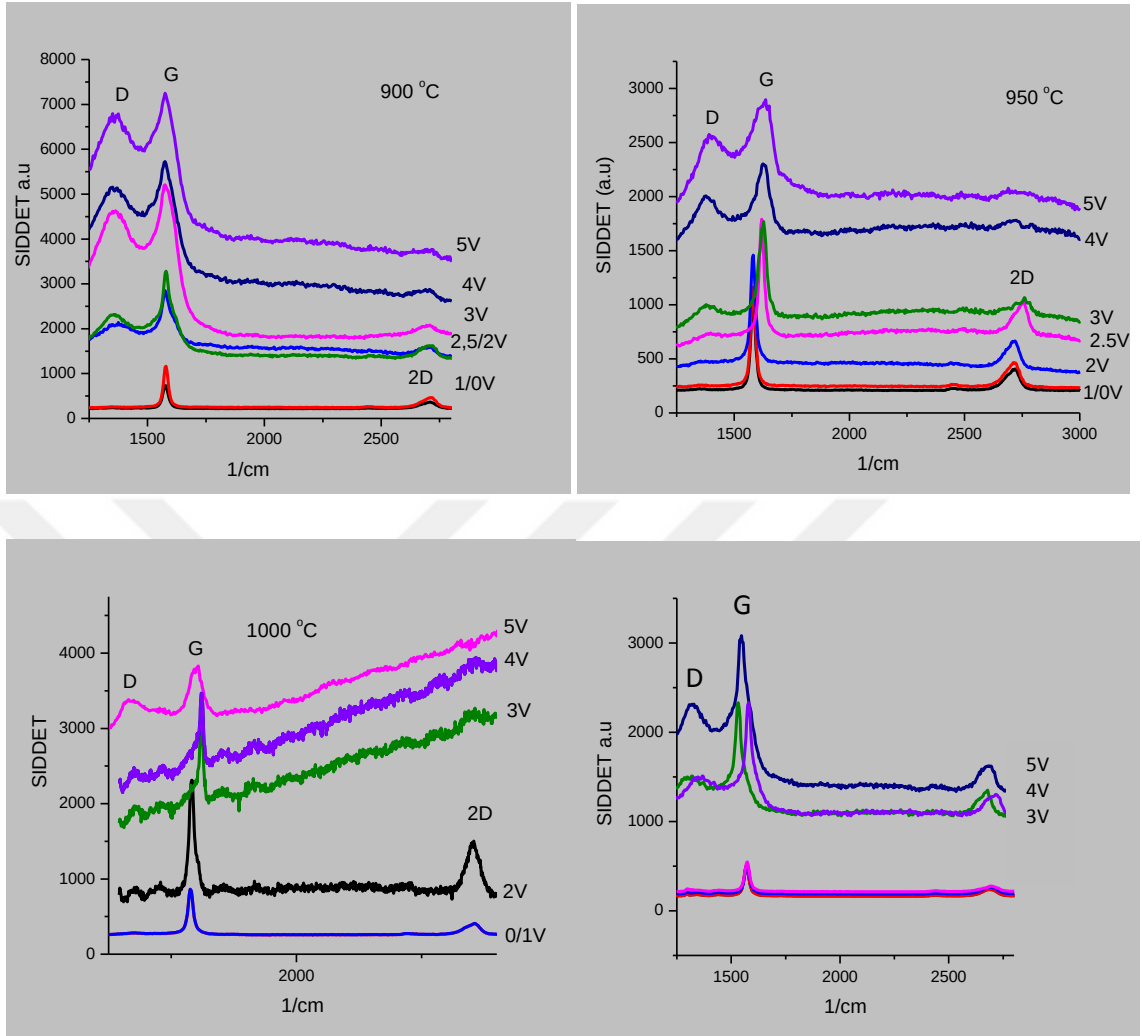
Uygulanan potansiyel değerin büyüklüğüne bağlı olarak çok katmanlı grafen elektrotun rengi birkaç saniye içerisinde renk değiştirerek ilk olarak metalik renkten kırmızıya ve daha sonra şeffaf hale geçebiliyor. Optik geçirgenliğin uygulanan voltaj değerine bağlı olarak değişimlerini incelediğimizde; 950 derece ve sonrasında büyütülen çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıtlarda 0 ile 2,5 volt arasında optik geçirgenlikte dikkate değer herhangi bir değişimin olmadığı gözlemlendi. Voltaj değerini arttırmaya devam ettiğimizde optik geçirgenliğin hızla arttığı ve 5V değerinde maksimum değere ulaştığı görüldü. Daha ince filmlerde intercalant sayesinde optik geçirgenlik değişimin daha fazla ve daha düşük voltaj değerinde olduğu sonucuna ulaşıldı. Spektrumdaki değişim elektrostatik doping vasıtasıyla grafen tabakaların bantlar arası geçişlerinin bloklanmasından kaynaklanmaktadır. Ancak bu en alt tabakaların etkin bir şekilde katkılanmasını gerektirir. İnce filmlerde bu işlem daha düşük voltaj değerlerinde vuku bulur iken, intercalant moleküllerin daha kalın filmlerde bütün grafen tabakaların arasına dağılması ve tüm tabakaların katkılanması için daha yüksek voltaj uygulanması gerekmektedir. İntercalation ile taşıyıcı konsantrasyonun da artış meydana gelmektedir. Ayrıca çok katmanlı grafen tabaka sayısında oluşan artış sonucu Şekil 3.8’de gösterildiği gibi birden fazla yapay iletkenlik ve valans bandının oluşundan dolayı Fermi enerji seviyesinde $>1\text{eV}$ dan daha fazla kayma gözlemlenmektedir. Bu nedenle görünür bölgede bir plazma frekansı meydana gelir. Bunun sonucunda multi layer grafen elektrotun optik geçirgenlik spektrum piki çok katmanlı grafen elektrotun plazma frekans değerinde bir genişleme sergiler.

Grafenin p- tipi katkılama işleminin daha kolay olduğunu görsel olarak göstermek amacıyla Şekil 4.12’de 0V ve 5V altında co-planar aygıt yapısına sahip elektrokromik aygıtın voltaj uygulaması sonucu fotoğrafı verilmektedir. Burada aynı grafen yüzeyi üzerinde iki bağımsız bölge oluşturularak ilk önce iç bölge daha sonra dış bölge artı elektrot olarak devreye bağlandı. P tipi doping olayının gerçekleştiği bölgede grafenin renginde kızarmalar olur iken dış bölgede herhangi bir değişimin olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.12. Düzlemsel yapıya sahip çok katmanlı grafen elektrotlarda artı elektrot olarak kullanılan bölgenin değişmesi sonucu 5V altında elektrokromik aygıtın görüntüsü

Elektrokromik aygıtın optik modülasyonu arkasında bulunan mevcut mekanizmayı daha iyi anlaya bilmek için yürütülen analizlerden biride raman spektrumudur. Şekil 4.13’de farklı kalınlıklara sahip çok katmanlı grafen elektrotların 0 ile 5V arasında 1V luk artışlar ile uygulanan potansiyel değerine karşın raman spektrumundaki değişim verilmektedir. Bu aygıt yapısında grafen elektrotlar pozitif elektrot olarak devreye bağlanmış olup tarama işlemi 0 ile 5V arasında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.13. Farklı sıcaklıklarda büyütülen çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıtların uygulama voltajına karşın raman spektrum değişimi

Farklı sıcaklık değerlerinde büyütülen çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıtların uygulama potansiyeline bağlı olarak raman spektrumu incelendiği zaman, 900°C’de büyütülen çok katmanlı grafen elektrot tabanlı aygıtın raman spektrumunda 2V dan itibaren bir değişim göze çarpmaktadır. Daha kalın elektrota sahip aygıtlar için bu değişim 2,5V hatta 3V kadar gecikmektedir. Buda ince elektrotların intercalation prosesinin daha düşük voltajlarda başlamasından dolayı daha düşük potansiyel değerinde elektrostatik katkılama olayının gerçekleştiğinin göstergesidir. Uygulama voltajının artması katkılama seviyesinin artmasına yol açmaktadır. Artan katkılama seviyesi ile D pikinin belirgin bir şekilde oluşmaya

başladığı ve ince elektrotlarda bu oluşumun daha fazla olduğu ve düşük voltajlarda olduğu görüldü. 2D pikinin git gide gözden kaybolduğu, bunun yanı sıra G bandında genişleme ve maviye doğru bir kayma olduğu ve oldukça güçlü floresans etkisi görüldü. Grafende bulunan kusurları temsil eden D bandının belirginleşmesinin yanısıra G bandında meydana gelen genişleme, 2D pikinin giderek kaybolması ve güçlü floresans etkisi grafen tabakaların güçlü elektrostatik doping durumunu işaret etmektedir (Ferrari *et al.* 2011) ve çok katmanlı grafen elektrotta akseptörlerin intercale olduğunu gösterir. (Lee *et al.* 2011; Iqbal *et al.* 2012).

4.1.5.c. Elektriksel karakterizasyonu

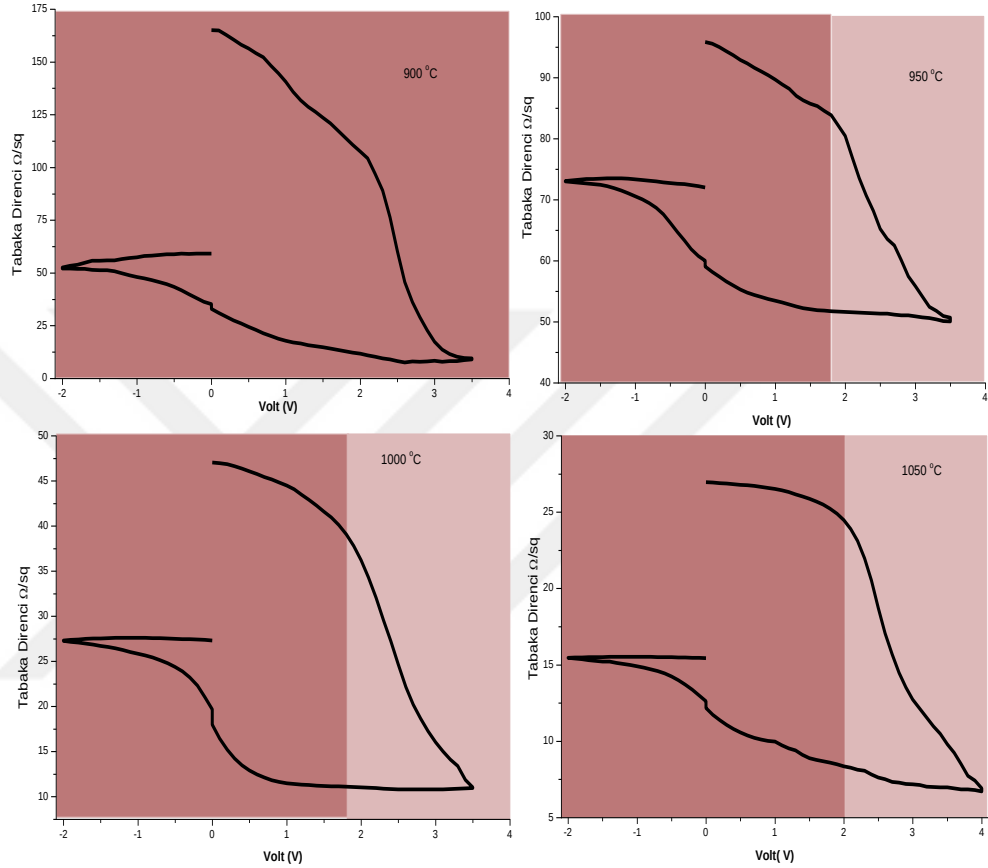
Grafen tabanlı elektrokromik aygıtların elektriksel karakterizasyonu dört nokta prob yöntemi ile gerçekleştirildi. Ölçümler için kullanılan aygıt tasarımı Şekil 4.14’de verilmektedir. Burada grafen tabakalar ile altın elektrot arasına kısa devre oluşumunu önlemek amacıyla gözenekli ve IR bölgede optik geçirgenliğe sahip olan beyaz polietilen kullanıldı. Gözenekli yapıya sahip olması arada bulunan iyonik sıvının gözenekler içerisinde geçerek grafen tabakalar arasına dağılmasına imkan vermektedir.



Şekil 4.14. Dört nokta prob ölçümleri için kullanılan elektrokromik aygıt dizaynı ve aygıtın 0V ve +3,5V uygulama voltajı altında fotoğrafı

Farklı kalınlıklara sahip grafen filmler ile yapılan elektrokromik aygıtların uygulanan voltaj değerine bağlı olarak sergiledikleri elektriksel karakterizasyon Şekil 4.15’de verilmektedir. Filmler kalınlıklarına göre değişen voltaj aralığında intercale prosesine tabi tutulmaktadır. Çünkü kalınlık arttıkça moleküllerin en üst grafen tabakasına ulaşması daha yüksek voltaj değeri gerektirmektedir. Bu nedenle 1050°C’de filmi

bünyesinde bulunduran yapıda tarama aralığı -2V/4V iken diğer aygıt yapılarında tarama aralığı -2V/3,5V olarak belirlendi.



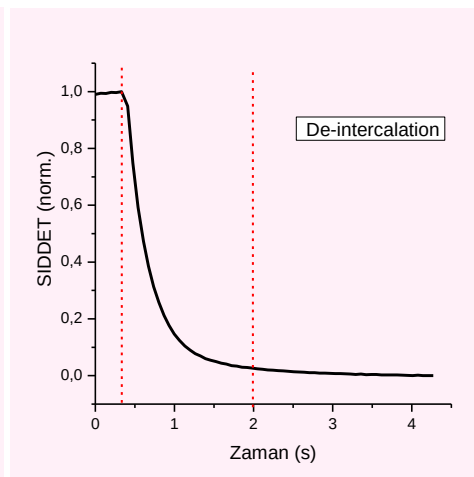
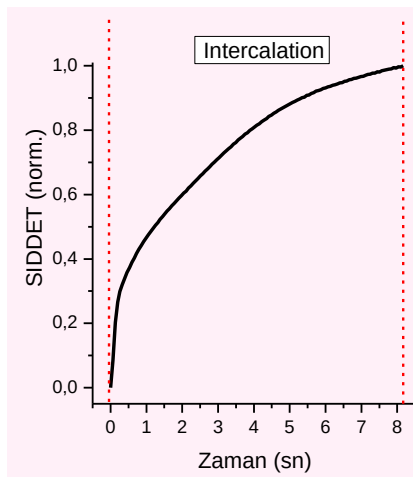
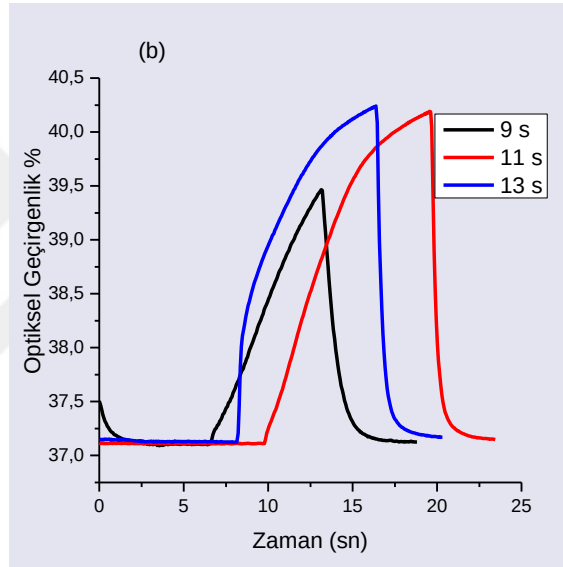
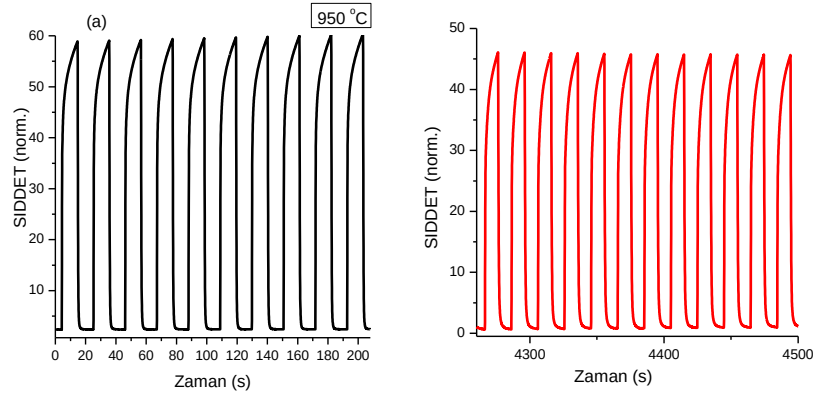
Şekil 4.15. Farklı kalınlıkta çok katmanlı grafen elektrotlar ile oluşturulan grafen tabanlı elektrokromik aygıtların dört nokta prob yöntemiyle gerçekleştirilen tabaka direnç değişimi ölçümleri

900 ve 950°C’de büyütülen filmler ile oluşturulan elektrokromik aygıtların uygulanan küçük voltaj değerlerine bile tepki vererek grafen tabakaların direnç değerinin azalmaya başladığı görüldü. Uygulanan voltaja paralel olarak grafen gri renkten şeffaf renge dönüşmektedir ve bunun sonucu grafenin tabaka direnci azalmaktadır. Bu durum gözlemlenen elektrokromik etkinin çok katmanlı grafen elektrotun kimyasal reaksiyon sonucu okside olmasından dolayı olmadığını göstergesidir (Loh *et al.* 2010; Ekiz *et al.* 2011). İntercalation prosesi sonucu grafen tabakalar arasına yerleşen iyonik sıvının moleküllerinden grafen tabakalara yük geçişi ile mümkün olmaktadır. Bu geçişler

sonrası elektrotun elektriksel iletkenliği yüksek oranda katkılama ve yük yoğunluğundan dolayı artmaktadır. Daha kalın film yapılarında ise intercalation prosesinin başlaması daha yüksek voltaj değerlerinde olduğu. 1000 ve 1050 derecede büyütölen filmlerin tabaka dirençlerinde dikkate değer değişimin sırasıyla 1,8 ile 2V dan itibaren olduğu göröldü. İntercalation prosesinden sonra aygıtta zıt yönde voltaj uygulandı. Bu sayede grafen tabakaların aralarına yerleşen moleköllerin geri çağırılması umut ediliyordu. -2V kadar uygulanan ters beslemde araya yerleşen bütün moleköllerin geri getirilemediği daha yüksek negatif voltaj değerlerinde ise aygıtın tepki vermediği göröldü.

4.1.5.d. Aygıt performans karakterizasyonu

Elektrokromik aygıtlar için önemli parametrelerden biri de aygıtın ömrü (kullanım süresi) ve cevap süresidir. Elektrokromik cihaza gerilim uygulanması ile elektrokromik materyalin renginin tamamen şeffaf veya tamamen renkli duruma geçmesi (yani, rengin doyuma ulaşması ve artık değişmemesi) arasında geçen süre, cihazın uygulanan gerilime “cevap verme süresi” olarak adlandırılır. Cevap verme süresinin az olması, elektrokromik cihazın daha hızlı renk değiştirebilir olması demektir. Bu sürenin olabildiğince kısa olması oldukça arzu edilen bir durumdur. Şekil 4.16 da 950°C’de büyütölen çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıtın -1V ve +3,5V uygulama potansiyeli altında şarj ve deşarj karakteristiği (a) Aygıtın farklı çalışma zaman aralığında optik anahtarlama karakteristiği (b) Şarj ve deşarj süresinin optik geçirgenliğe etkisi (c) şarj ve deşarj zaman sabitleri verilmektedir.

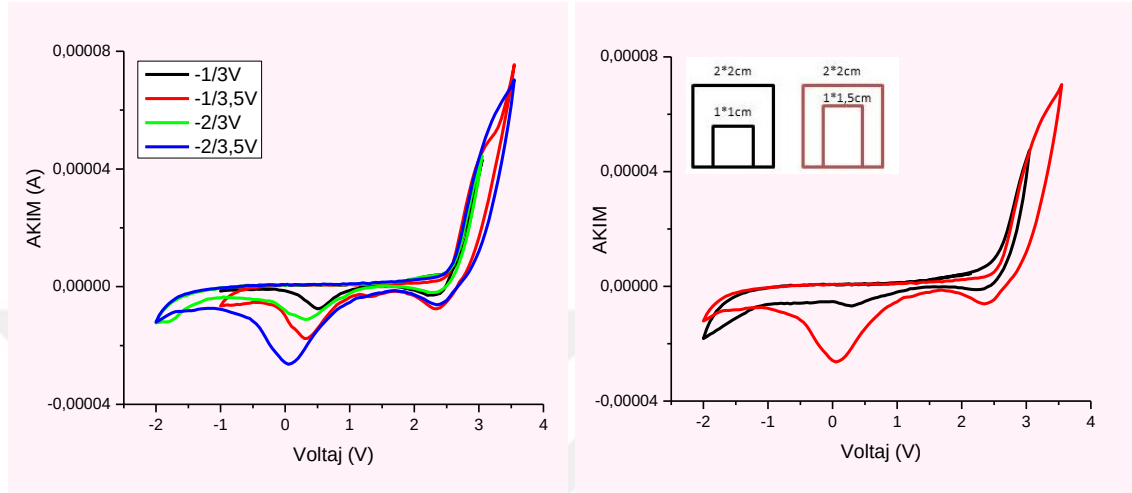


Şekil 4.16. Çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıtın şarj ve deşarj karakteristiği (a) Aygıtın farklı çalışma zaman aralıklarında optik anahtarlama karakteristiği (b) Voltaj uygulama süresinin optik geçirgenliğe etkisi (c) şarj ve deşarj zaman sabitleri

Şekil 4.16 (a) da -1 ile -3,5V potansiyel değeri altında 635 nm de aygıtın anahtarlama karakteristiği normalize edilmiş renk değişim şiddetinin zamana bağlı olarak değişimi şeklinde verilmektedir. (b) çok katmanlı grafen elektrotlara voltaj uygulama süresinin optik geçirgenliğe etkisi verilmektedir. Şarj ve deşarj süreleri toplam olarak 8,5-10,5 ve 12,5 sn olarak değişmektedir. Elektrotun potansiyele maruz kalma süresi arttıkça aralara yerleşen moleküllerin daha fazla oluşu sebebiyle optik geçirgenlik artmakta fakat belli bir değerden sonra sürenin fazla olması herhangi bir etki oluşturmamaktadır. (c) Grafen elektrotlara potansiyel uygulandığı zaman iyonik sıvı içerisinde bulunan anyonlar grafen tabakaların arasına yerleşir ve görünür bölgede interband geçişlerine engel olur. Aralara yerleşme süresi (şarj) yaklaşık olarak 8 saniye civarı iken de-intercalation (aralardan çekilme (deşarj)) süresi yaklaşık olarak ~2s civarındır. Şarj ve deşarj süreleri arasında oluşan bu farklılık grafen elektrotların iletkenlikleri arasındaki farkdan kaynaklanmaktadır. Şarj durumunda elektriksel iletkenlik elektrostatik katkılamadan dolayı deşarj durumundan daha fazladır. Doyuma ulaştıktan sonra voltaj uygulama süresinin artması şarj ve deşarj süreleri üzerinde bir farklılık oluşturmamaktadır. Elektrotlara 3,5V dan daha fazla değerde potansiyel uygulansa idi bu süreler daha kısa ve yüzdelik renk değişimi daha fazla olacaktır. Fakat kullanılan sıvının çalışma aralığı bu değerler arasında olduğu için ve birçok sıvı için bu değerler yaklaşık olarak ortak oluşu sebebiyle çalışma potansiyel aralığı bu değerlere sadık kalınarak belirlenmiştir. Ölçümler esnasında kullanılan aygıtın alanı $2 \times 2 \text{ cm}^2$ olarak belirlenmiştir. Daha büyük alan değerine sahip aygıtlarda aygıtların anahtarlama hızı kullanılan çok katmanlı grafen elektrotun alanı ile ters orantılı olduğu için daha yavaş olmaktadır. Çünkü daha geniş alanlarda homojen katkılama işlemi daha uzun süre gerektirmektedir.

Tez çalışmasının bu kısmında ilk olarak eş düzlemli aygıt yapısı kullanılarak oluşturulan elektrokromik aygıtın potansiyel tarama aralığı -1/3V, -1/3,5V, -2/3V ve -2/3,5V aralıklarında değiştirilerek akım voltaj karakteristiği incelendi. Co-planar aygıt yapısında aynı düzlem üzerinde ve iç içe geçmiş durumda olan birbirlerinden bağımsız iki grafen bölge bulunmaktadır. Bu yapının en büyük avantajı ikinci bir metalik elektrota gereksinim olmayışdır. Bu bölgelerden biri artı elektrot görevi yaparken diğeri tam tersi negatif elektrot pozisyonunda yer almaktadır. İkinci olarak yine aynı

aygıt yapısında fakat farklı boyutlara sahip elektrokromik aygıtların -2/3,5V aralığında akım-voltaj karakteristiği incelendi.



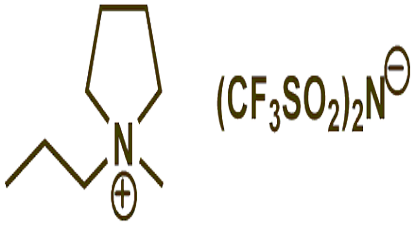
Şekil 4.17. Çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıtın (a) farklı tarama aralığında (b) farklı boyutlarda akım voltaj karakteristiği

Şekil 4.17’de verilen akım –voltaj karakteristiği incelendiği zaman potansiyel aralığının değişmesi sonucu akım-voltaj karakteristiğinin değiştiği ve hem pozitif hemde negatif yönde tarama aralığının genişletilmesi ile oluşturulan kapasitör devresinden geçen akım değerinin arttığı görüldü. Bu durum uygulanan voltaj ile iyonik sıvıdan iyon geçişi sonucu grafen tabakaların katkılanmasının diğer bir göstergesidir. Artı yönde gerçekleştirilen tarama işlemi sırasında akımın büyüklüğünde 2,5V kadar herhangi bir değişim gözlenmez iken, 2,5V’ dan sonra akım değeri artmaya başlamaktadır. Ayrıca aygıtın boyutunun değişmesi ile aynı tarama aralığında elde edilen akım-voltaj grafiği farklılıklar sergilemektedir. -2/3,5V aralığında gerçekleştirilen tarama işleminde anahtarlama hızı ölçümlerinde olduğu gibi aygıt boyutunun değişmesi kapasitör devresinde uygulanan voltaj değerine karşın elde edilen akım değerinde değişikliklere yol açmaktadır.

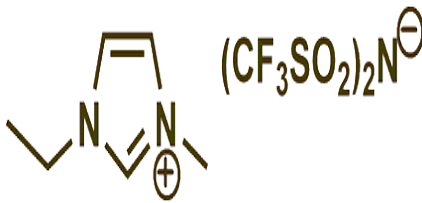
4.2. Elektrokromik Aygıtlarda Kullanılan Elektrolitin Etkisi

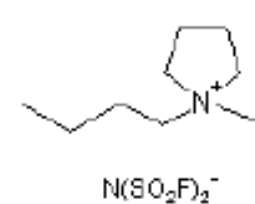
Tez çalışmasının bu kısmında farklı anyon ve katyon içeriğine sahip, moleküler ağırlıkları ve kimyasal aktivasyon aralıkları birbirlerinden farklı elektrolitler ile oluşturulan elektrokromik aygıtların yapısal, optik, elektriksel ve anahtarlama performansı karşılaştırılması yapıldı. Bunun için ideal kalınlık değerine sahip olan 950°C’de büyütülen çok katmanlı grafen elektrot kullanıldı. Karşılaştırma amaçlı payrolidinium, imidazolium ve amonyum bazlı farklı içeriğe sahip iyonik sıvılar tercih edildi. Kullanılan sıvılardan bazılarının molekülleri arasındaki tutunma kuvvetinin yüzeye tutunma kuvvetinden fazla olduğu için yüzeye yayılmadığı ve aygıtın belli bir kısmında damla şeklinde toplandığı görüldü. Diğer bir kısmın özellikle elektriksel karakterizasyon ölçümleri için oldukça önemli olan gözenekli polietilenden geçmediği sonucuna ulaşıldı. Bu nedenle yapılan aygıt yapılarında, yüzeye kolayca yayılabilen gözenekli polietilen içerisinden geçerek grafene ulaşabilen elektrolitlerin kullanılması daha doğru olacaktır. Fakat karşılaştırma yapabilmek için bu özelliklere sahip sıvılarında içlerinde olduğu dört farklı elektrolit ile aygıt yapıları oluşturuldu. Çizelge 4.4’de kullanılan elektrolitlerin yapısal özellikleri ve kimyasal gösterimleri yer almaktadır

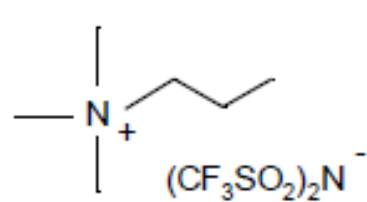
Çizelge 4.4. Elektrokromik aygıt yapılarında kullanılan elektrolitlerin yapısal özellikleri ve kimyasal gösterimleri

P1		
Kullanılan elektrolitin Adı	1-Methyl-1-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	
Kimyasal Formülü	$C_{10} H_{18} F_6 N_2 O_4 S_2$	
Moleküler Ağırlığı	408,38 g/mol	
Katyon	1-Methyl-1-propylpyrrolidinium	
Anyon	bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	

Çizelge 4.4. (Devamı)

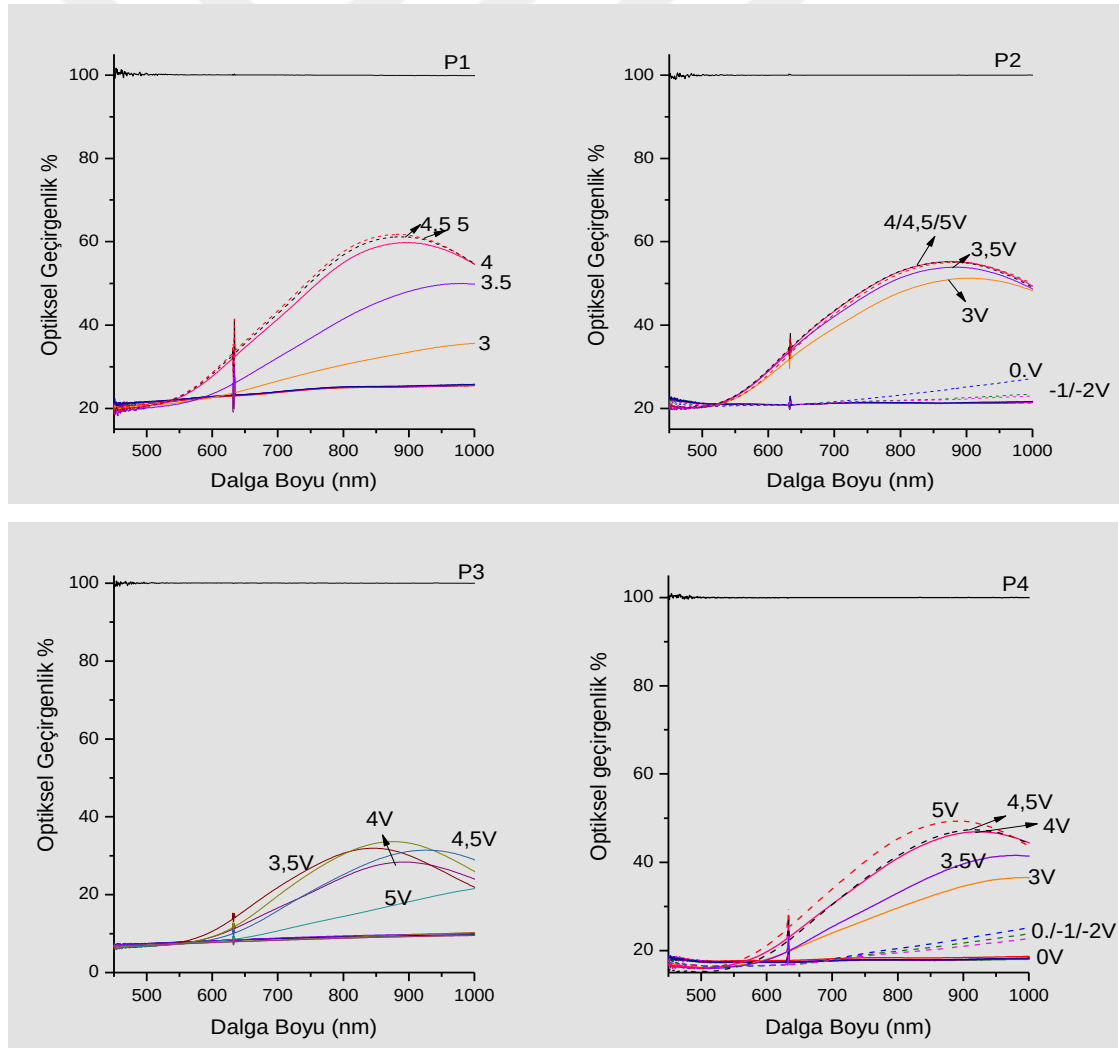
P2		
Kullanılan elektrolitin Adı	1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	
Kimyasal Formülü	$C_8 H_{11} F_6 N_3 O_4 S_2$	
Moleküler Ağırlığı	391.31 g/mol	
Katyon	1-Ethyl-3-methylimidazolium	
Anyon	bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	

P3		
Kullanılan elektrolitin Adı	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide	
Kimyasal Formülü	$C_9 H_{20} N_2 S_2 O_4 F_2$	
Moleküler Ağırlığı	322.39 g/mol	
Katyon	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium	
Anyon	bis(fluorosulfonyl)imide	

P4		
Kullanılan elektrolitin Adı	N-Trimethyl-N propylammonium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide	
Kimyasal Formülü	$C_8 H_{16} N_2 F_6 O_4 S_2$	
Moleküler Ağırlığı	382 g/mol	
Katyon	N-Trimethyl-N-propylammonium	
Anyon	Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide	

4.2.1. Optik karakterizasyonu

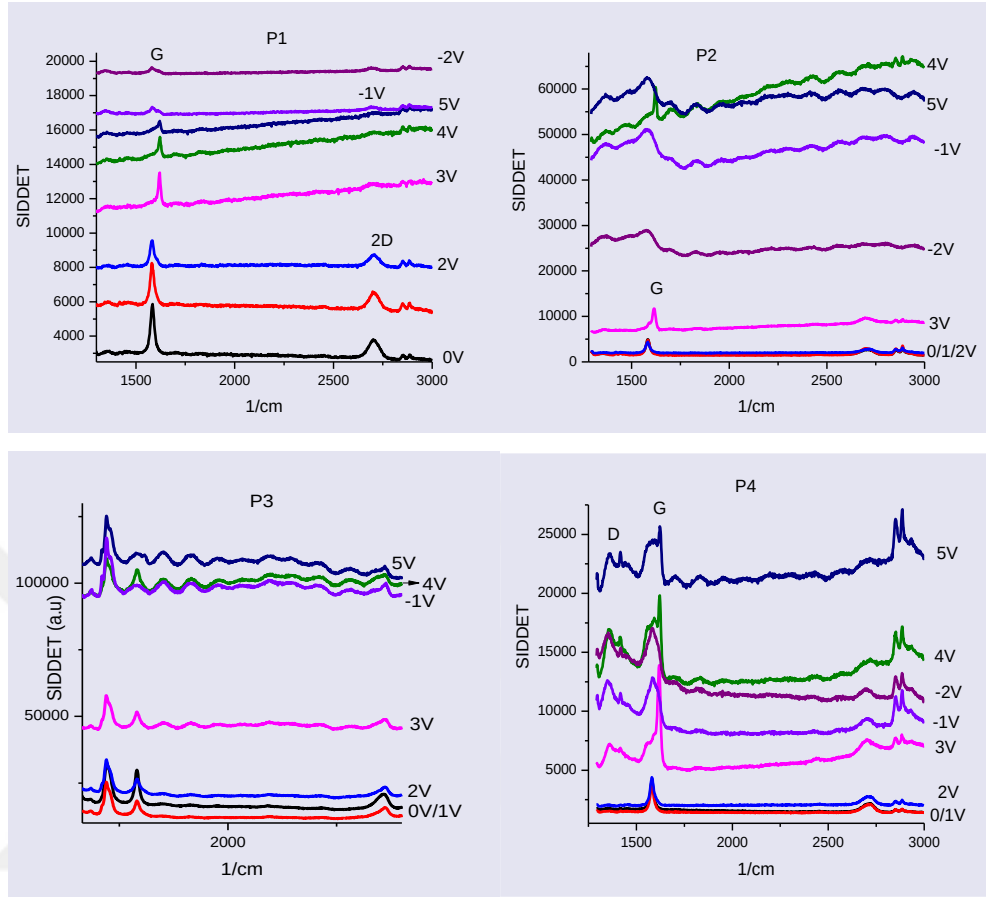
Farklı iyonik sıvıların aygıt performansı üzerinde oluşturduğu etkiyi gözlemlemek amacıyla ilk olarak aygıtların optik özelliklerini karşılaştırmak için FTIR spektroskopisi ile optik geçirgenlik ölçümleri gerçekleştirildi. Bu ölçümler esnasında bütün çok katmanlı grafen elektrotlar ısıl laminasyon yöntemi ile şeffaf polietilen üzerine transfer edilerek aygıt tasarımı oluşturulmuştur. Şekil 4.18’de farklı iyonik sıvılar ile oluşturulan elektrokromik sıvıların uygulama potansiyel değişimine karşın sergiledikleri optik geçirgenlik değişimleri verilmektedir.



Şekil 4.18. Farklı elektrolit sıvılar ile oluşturulan çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıtların uygulanan voltaja karşı optik geçirgenlik değişimi

Şekil 4.18 incelendiği zaman farklı anyon ve kation içeriğine sahip sıvıların uygulanan voltaj değerine karşın optik geçirgenlik değişimleri oldukça farklıdır. 0V dan başlayarak 5V kadar 0,5V luk artışlar ile yapılan tarama işleminde bütün sıvıların 2,5 V kadar herhangi dikkate değer bir değişim sergilemediği görüldü. Buna karşın 2,5V dan itibaren voltaj artışına paralel olarak optik geçirgenlikte dikkate değer artış olmaya başladığı ve P3 aygıtı dışındaki bütün aygıtlarda +5V da optik geçirgenliğin maksimum düzeye ulaştığı belirlendi. P1,P2 ve P4 sıvılarının kullanıldığı elektrokromik aygıtlarda maksimum optik geçirgenlik 5V değerinde elde edilmesinin yanısıra optik geçirgenlikte en yüksek artışın P1 sıvısının olduğu aygıt yapısında meydana geldiği görüldü. Buna karşın, P3 iyonik sıvısının kullanıldığı elektrokromik aygıtın optik geçirgenliği 4V dan itibaren azalmaya başladı. 5V değerinde altın elektrot ile grafenin kısa devre olmasına engel olmak amacıyla araya yerleştirilen tişunun belli bir bölgesinde aşırı akım geçişinden dolayı sararma olduğu görüldü. Bu durum iyonik sıvının çalışma aralığı olan potansiyel değer aşılmasından dolayı sıvıda meydana gelen bozulmadan kaynaklanmaktadır. 5V değerinden sonra aygıtın tekrar eski durumuna geri dönmesi için sırasıyla 0V ve -1V voltaj değeri uygulandı. Fakat önceki bölümde yapılan ölçümler ve bulunan sonuçlar paralelinde, iyonik sıvıların farklı oluşuna rağmen aygıtın ilk durumuna geri dönmediği yani; yüksek voltaj değerinde tabakalar arasına yerleşen ve grafen tabakaların elektrostatik olarak yüklenmesine neden olan moleküllerin tam olarak ilk pozisyonlarına geri getirilemediği sonucuna ulaşıldı.

İyonik sıvının elektrokromik aygıtın üzerindeki performans etkisini incelemek için yürütülen optik amaçlı karakterizasyon çalışmalarından bir diğeri de raman karakterizasyonudur. Şekil 4.19'da farklı elektrolitler ile oluşturulan elektrokromik aygıtların raman spektrumları yer almaktadır.

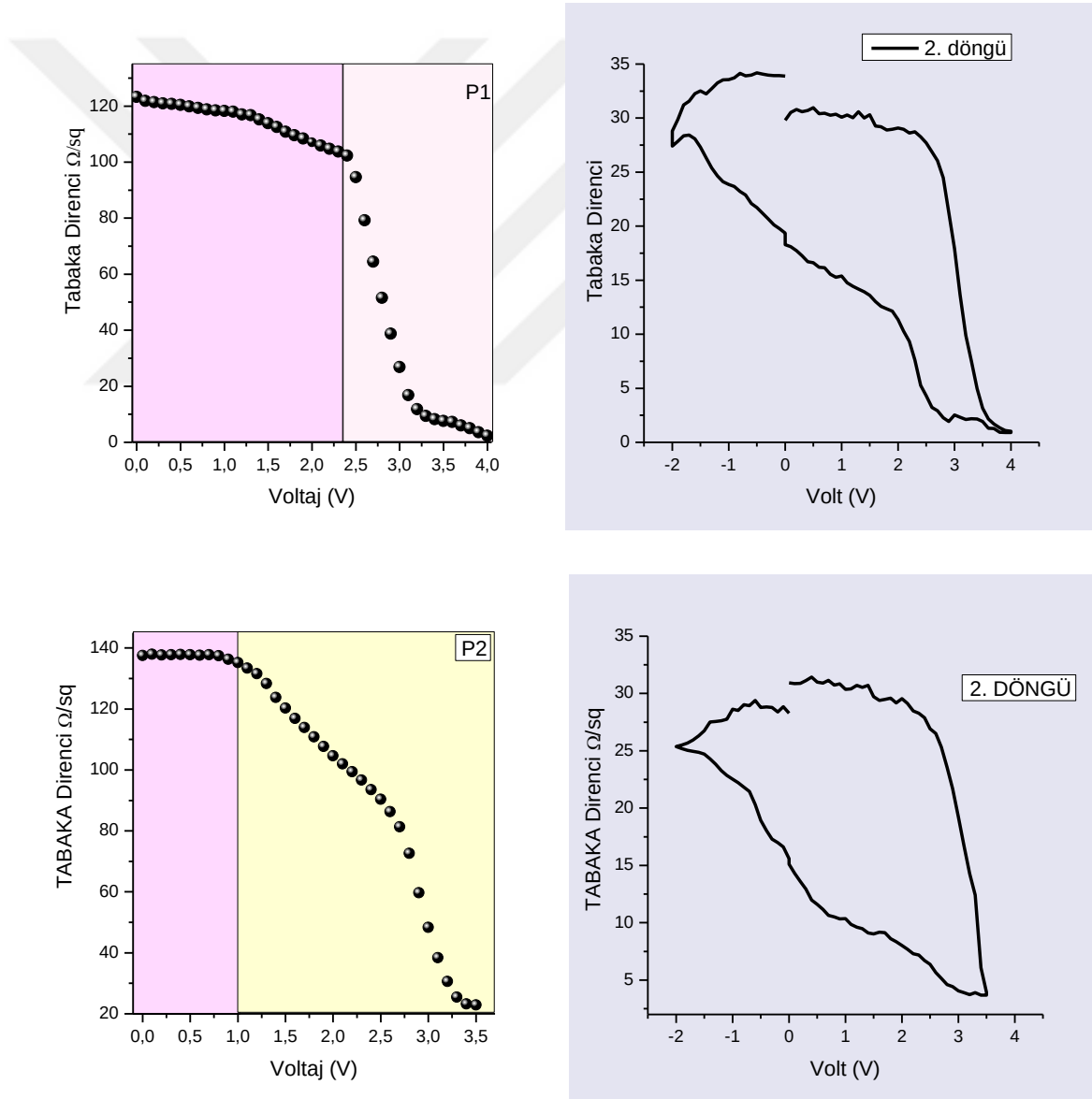


Şekil 4.19. Farklı elektrolitler ile oluşturulan elektrokromik aygıtların uygulanan potansiyel değerine karşın raman spektrumu değişimi

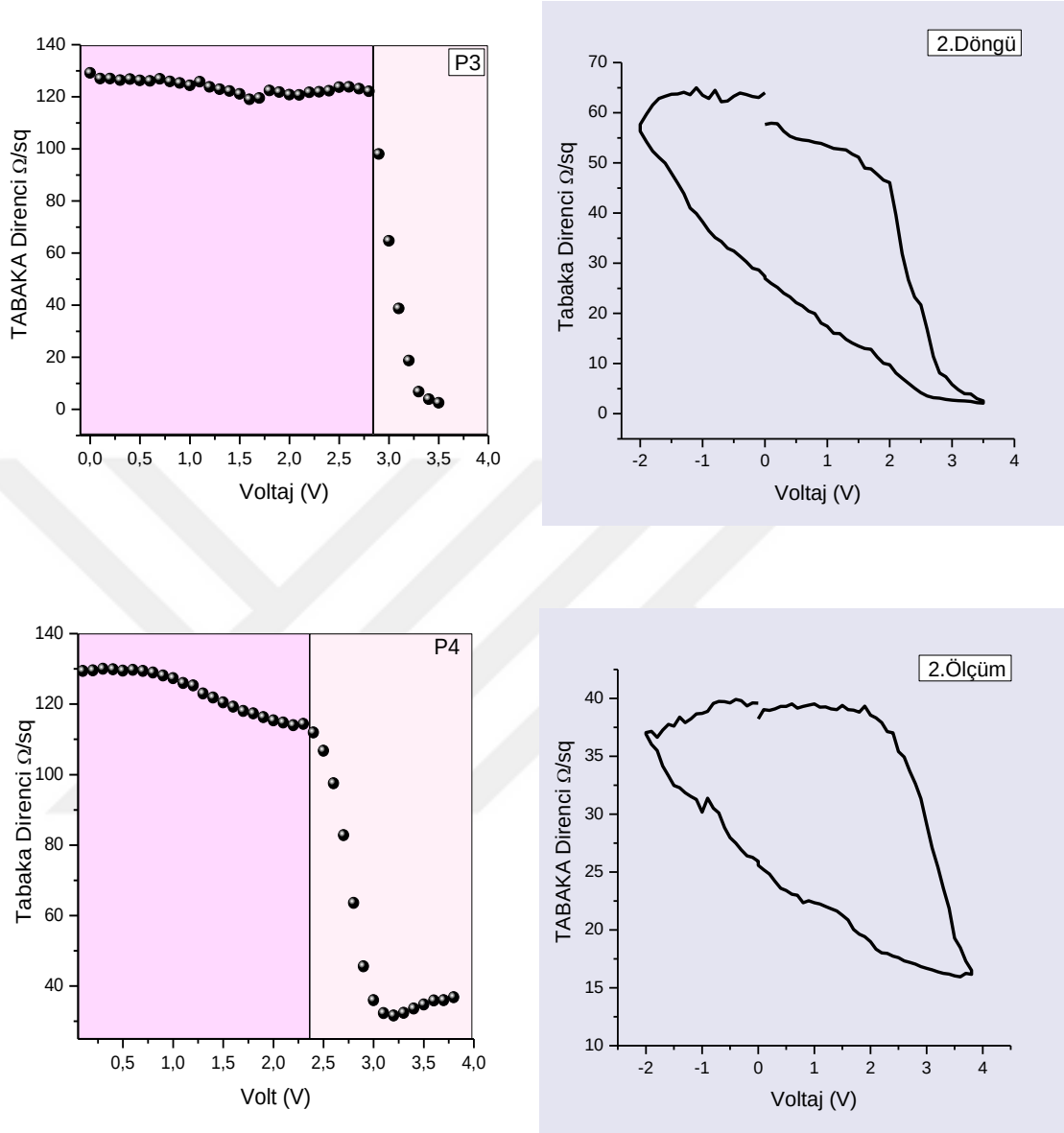
Raman sonuçlarını incelediğimiz zaman grafenin temel iki pikinden biri olan G pikinin uygulanan potansiyel değerine bağlı olarak elektrostatik katkılama ile giderek genişlediği, şiddetinin azaldığı ve maviye doğru kaydığı, bunun yanısıra 2D pikinin giderek şiddetinin azaldığı ve kaybolduğu görülmektedir. P1,P2 ve P4 elektrokromik aygıtlarında kullanılan elektrolitlerin farklı olmasına karşın +5V değerinde aygıtın sıvının bozulmasından dolayı raman spektrumunun bozulduğu, buna karşın P3 aygıtında optik ölçümlerde olduğu gibi bu durumun dört volt değerinde gerçekleştiği sonucuna ulaşıldı.

4.2.2. Elektriksel karakterizasyon

Farklı iyonik sıvıların elektriksel karakterizasyon işlemleri dört nokta prob yöntemi ile gerçekleştirildi. 950 derecede büyütülen çok katmanlı grafen elektrotlar ve dört farklı iyonik sıvı ile oluşturulan elektrokromik aygıt yapısının elektriksel karakterizasyonu Şekil 4.20’de verilmektedir. Burada ilk grafik yapılan ilk taramayı gösterir iken ikinci grafik aynı aygıttan yapılan ikinci taramayı göstermektedir.



Şekil 4.20. (devam)



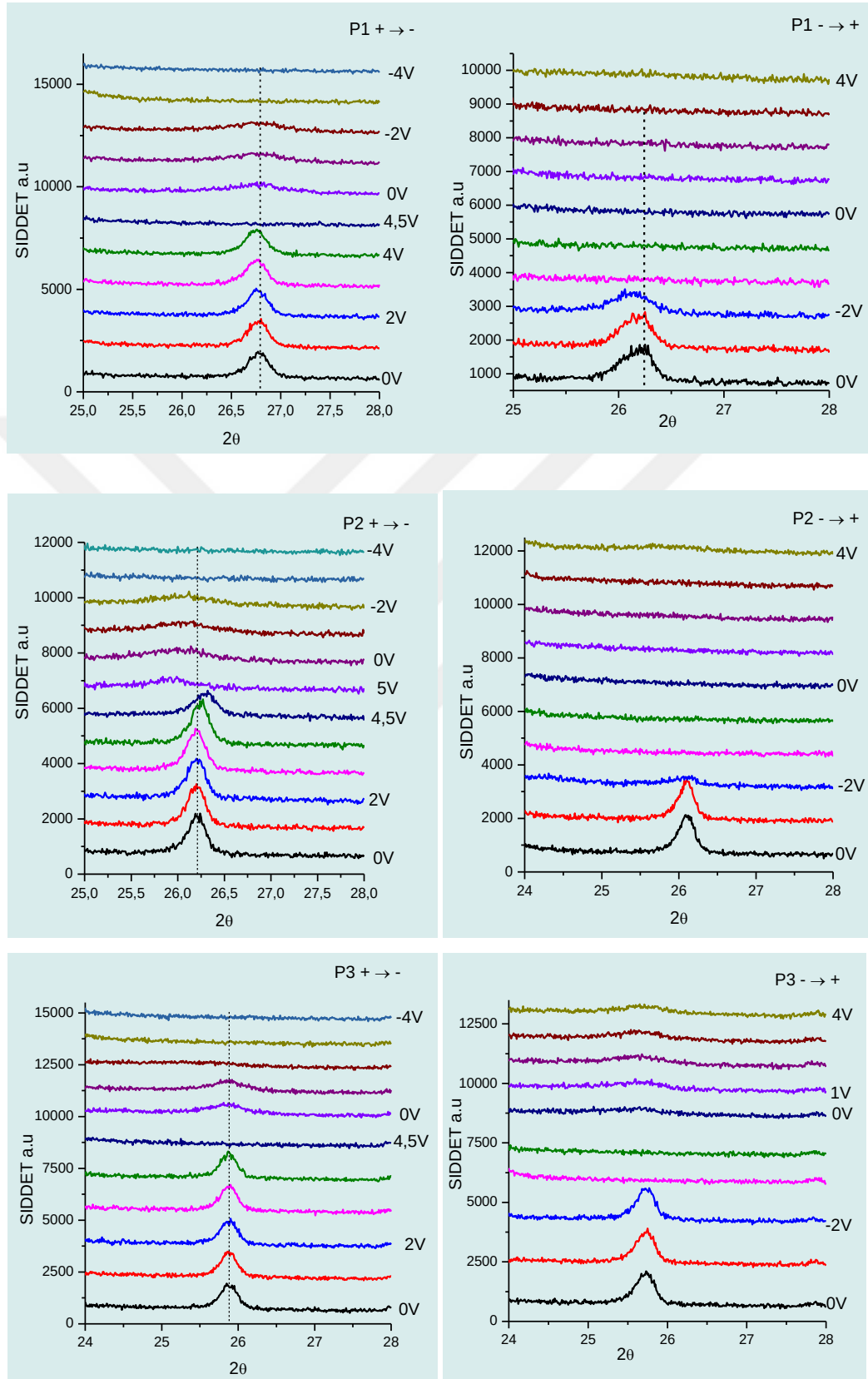
Şekil 4.20. Farklı iyonik sıvıların kullanıldığı çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıtların uygulanan voltaj değerine karşın 1. ve 2. taramada tabaka direncinde meydana gelen değişim

Şekil 4.20 incelendiği zaman; Grafen tabakaların tabaka direncindeki azalma tabakalar arasına yerleşen intercalant molekülleri ile grafen tabakalar arasında meydana gelen yük alışverişi sonucu taşıyıcı konsantrasyonunun artması ile meydana gelir. İyonik sıvıların uygulanan voltaj değerine karşın verdiği yanıt birbirlerinden farklıdır. P3 aygıtında kullanılan sıvının dışındaki bütün sıvılar az da olsa potansiyeldeki artışa yanıt vermelerine karşın P3 sıvısında 2,7V değerinden önce herhangi bir tepki

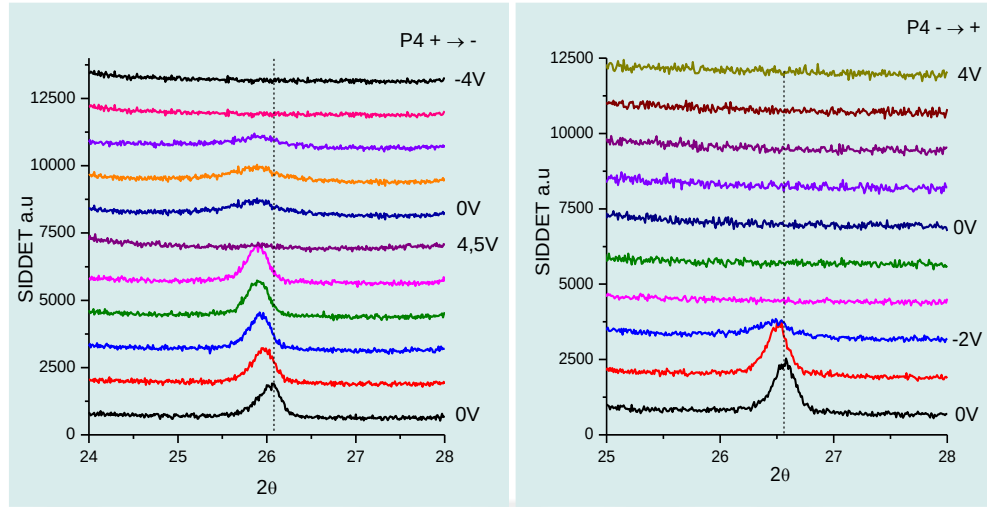
görülmemektedir. Daha yüksek potansiyel değerlerine gidildikçe direnc değerinde belirgin bir şekilde azalma olmaya başladığı görülmektedir. Bu belirgin değişimin P1 sıvısının kullanıldığı elektrokromik aygıt için 2,3V olmasına karşın, P2,P3 ve P4 sıvılarının kullanıldığı aygıtlarda bu durum sırasıyla 1V/2,7V ve 2,35V dur. Bu değişimin farklı voltaj değerlerinde oluşmasının sebebi sıvıların, değişen içeriklerinden dolayı oluşan iyonik mobilitate ve viskozite değerlerinin farklı oluşundan kaynaklanmaktadır. Mobilitesi yüksek olan sıvılar daha düşük voltajlarda tepki vermektedir. Ayrıca elektrotların minimum direnç değerine ulaşma voltaj değeri ve elde edilen minimum tabaka direnç değeri de yine farklıdır. P1 ve P3 sıvılarının kullanıldığı aygıtlarda direnç değeri sıfıra oldukça yakın iken diğerlerinde elde edilen değer 20 ile 40 Ω/sq büyüklüğündedir. Bu durum elektrolitlerin iyonik iletkenliklerinin farklı oluşunun sonucudur. Ayrıca moleküler ağırlıkları ile bu farklılığın bir ilişkisi olmadığı görüldü. Her bir sıvının 2. elektriksel tarama işlemleride verilmektedir. İlk tarama işleminde aralara gönderilen moleküllerin bir kısmının ters potansiyel uygulandığında geri getirilememesine karşın 2. ölçümlerde bu işlem büyük oranda başarılmıştır.

4.2.3. XRD karakterizasyonu

Kristal yapı karakterizasyonu XRD yöntemi ile gerçekleştirildi. Şekil 4.21 de dört farklı elektrolit ile oluşturulan elektrokromik aygıtların ilk olarak artıdan eksiye daha sonrada eksiden artıya doğru yapılan XRD analizi verilmektedir. Çizelge 4.5 ve 4.6 da intercalation işlemi sonrası kristal yapı parametreleri özetlenmiştir. Bu aygıt yapısında çok katmanlı grafen elektrot devreye negatif elektrot olarak bağlanmıştır.



Şekil 4.21. (devam)



Şekil 4.21. Dört farklı iyonik sıvı ile oluşturulan elektrokromik aygıtların ilk olarak artıdan eksiye daha sonrada eksiden artıya doğru yapılan XRD analizleri

Çizelge 4.5. Farklı iyonik sıvılar ile oluşturulan elektrokromik aygıtların artıdan eksiye doğru yapılan tarama işlemi sonucu kristal yapı parametreleri

Büyütme Sıcaklığı (°C)	Parametreler	Uygulama Voltajı (V)										
		0V	1V	2V	3V	4V	4,5/5V	0V	-1V	-2V	-3V	-4V
P1	2θ (derece)	26,77	26,77	26,75	26,75	26,75	-	O V A L P İ K	O V A L P İ K	O V A L P İ K	-	-
	FWHM	0,201	0,232	0,211	0,217	0,225	-				-	-
	d (nm)	3,327	3,327	3,329	3,329	3,329	-				-	-
	Şiddet	1143	1116	1088	1070	1050	-				-	-
P2	2θ (derece)	26,21	26,20	26,19	26,19	26,23	26,29	-	-	-	-	-
	FWHM	0,186	0,211	0,210	0,205	0,197	0,271	-	-	-	-	-
	d (nm)	3,385	3,398	3,399	3,399	3,394	3,387	-	-	-	-	-
	Şiddet	1356	1400	1353	1377	1375	700	-	-	-	-	-
P3	2θ (derece)	25,85	25,86	25,91	25,91	25,94	-	O V A L P İ K	O V A L P İ K	-	-	-
	FWHM	0,206	0,212	0,224	0,165	0,071	-			-	-	-
	d (nm)	3,443	3,442	3,435	3,435	3,438	-			-	-	-
	Şiddet	1163	1121	1027	1039	814	-			-	-	-
P4	2θ (derece)	26,07	25,96	25,93	25,91	25,90	-	25,92	25,92	O V A L P İ K	-	-
	FWHM	0,294	0,235	0,247	0,271	0,259	-	0,318	0,318		-	-
	d (nm)	3,415	3,429	3,433	3,435	3,437	-	3,434	3,434		-	-
	Şiddet	786	1209	1176	1138	1008	-	431	431		-	-

Çizelge 4.6. Farklı iyonik sıvılar ile oluşturulan elektrokromik aygıtların eksiden artıya doğru yapılan tarama işlemi sonucu kristal yapı parametreleri

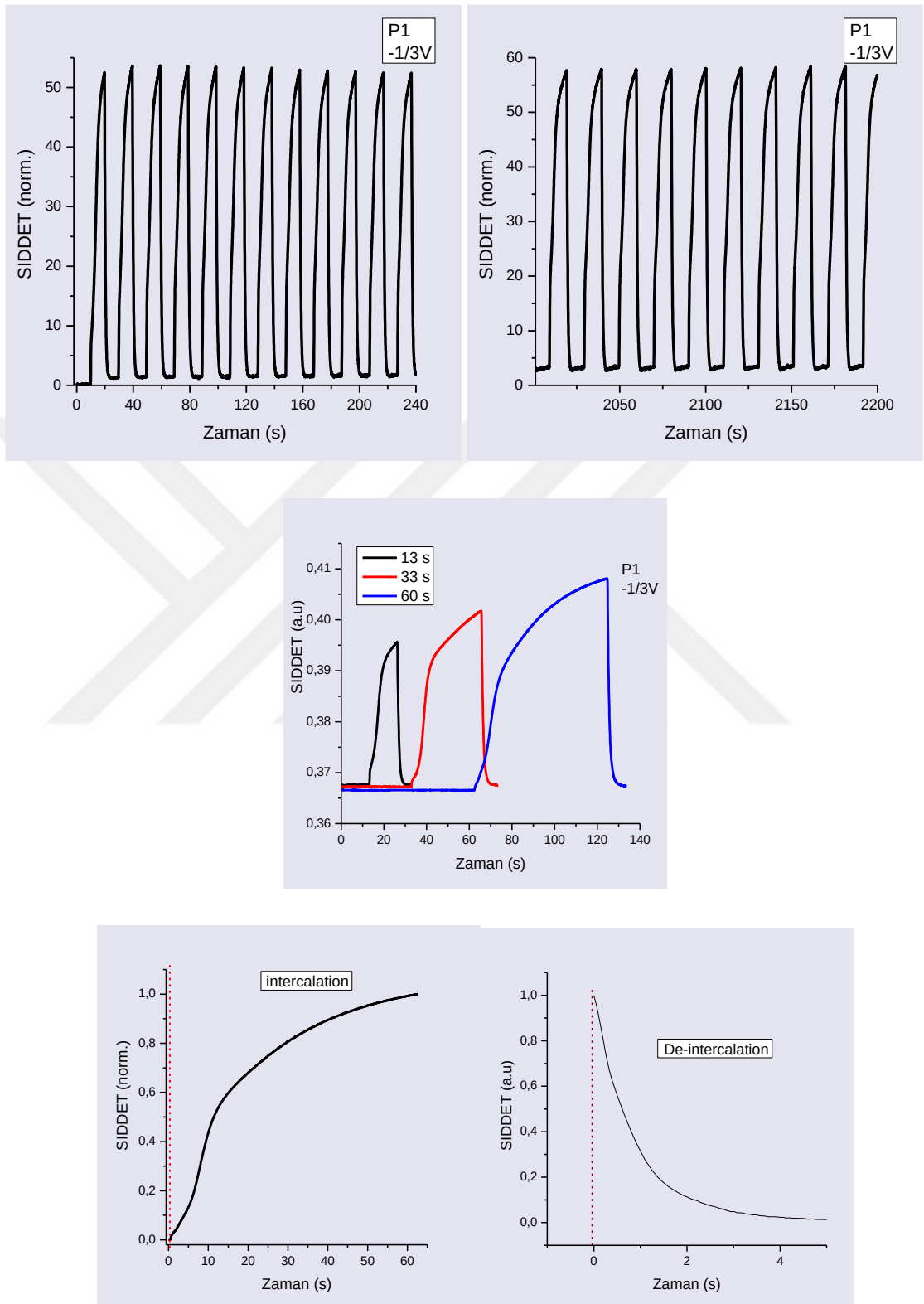
Büyütme Sıcaklığı (°C)	Parametreler	Uygulama Voltajı (V)									
		0V	-1V	-2V	-3V	-4V	0V	1V	2V	3V	4V
P1	2θ (derece)	26,19	26,16	26,1	-	-	--	-	-		-
	FWHM	0,319	0,352	0,373	-	-	-	-	-		-
	d (nm)	3,398	3,403	3,411	-	-	-	-	-		-
	Şiddet	830	815	456	-	-	-	-	-		-
P2	2θ (derece)	26,1	26,1	-	-	-	-	-	-		-
	FWHM	0,202	0,187	-	-	-	-	-	-		-
	d (nm)	3,411	3,411	-	-	-	-	-	-		-
	Şiddet	1305	1340	-	-	-	-	-	-		-
P3	2θ (derece)	25,74	25,75	25,76	-	-	-	O V A L P İ K	O V A L P İ K	O V A L P İ K	-
	FWHM	0,165	0,224	0,212	-	-	-				-
	d (nm)	3,458	3,456	3,455	-	-	-				-
	Şiddet	1273	1300	1071	-	-	-				-
P4	2θ (derece)	26,57	26,53	26,51	-	-	-	-	-	-	-
	FWHM	0,165	0,071	0,212	-	-	-	-	-	-	-
	d (nm)	3,351	3,356	3,359	-	-	-	-	-	-	-
	Şiddet	1422	1400	348	-	-	-	-	-	-	-

Çizelge 4.5 ve 4.6 incelendiği zaman 950 °C’de büyütülen çok katmanlı grafen elektrotların bulunduğu elektrokromik aygıt yapılarında artı potansiyel değerinden eksi potansiyele doğru yapılan tarama işleminde birinci bölümde olduğu gibi intercalation prosesi için çok yüksek potansiyel değerine ihtiyaç duyulmaktadır. Tabaka sayısı sabit olmasına karşın bu değer 4,5V ile 5V arasında değişmektedir. İyonik sıvının değişmesi durumunda bile grafenin negatif katkılanması zor olmaktadır. İlk başlarda uygulanan potansiyel ile kristal yapıda belirgin bir değişme olmadığı artan potansiyele bağlı olarak intercalation prosenin başladığı potansiyel değerine yakın potansiyel değerinde

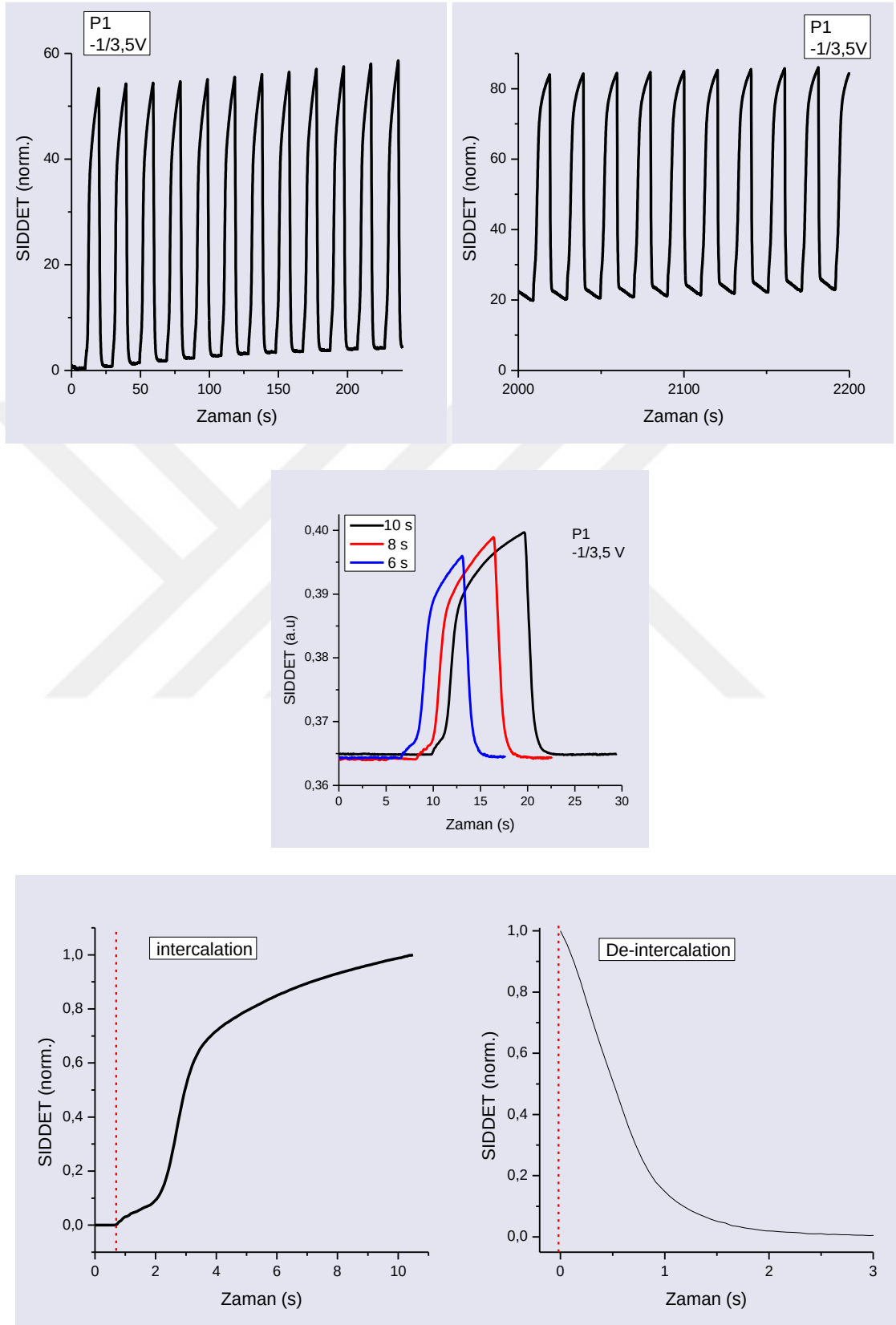
şiddette bir azalma ve pik de bir genişleme meydana gelmektedir. Aralara yerleşen moleküller kristal düzeni bozacak kadar tabakalar arasında bir genişlemeye ve asimetriye neden olduğunda pik tamamen ortadan kaybolmaktadır. Ters yönde uygulanan voltaj değeri ile araya eklenen yüklerin geri çağırılması sonucu tekrar kristal yapı düzeltilmeye çalışılmış, fakat bazı sıvılarda bu çok küçük şiddet değerine sahip pikler olarak gözlemlenmesine karşın bazı sıvılarda bu durum oluşmamıştır. Bunun sebebi araya eklenen moleküllerin tamamen geri getirilemeyişiinden kaynaklanmaktadır. Bu durum araya eklenen moleküllerden dolayı artık kristal yapının tamamen bozulduğunun göstergesidir.

4.2.4. Aygıt performansı

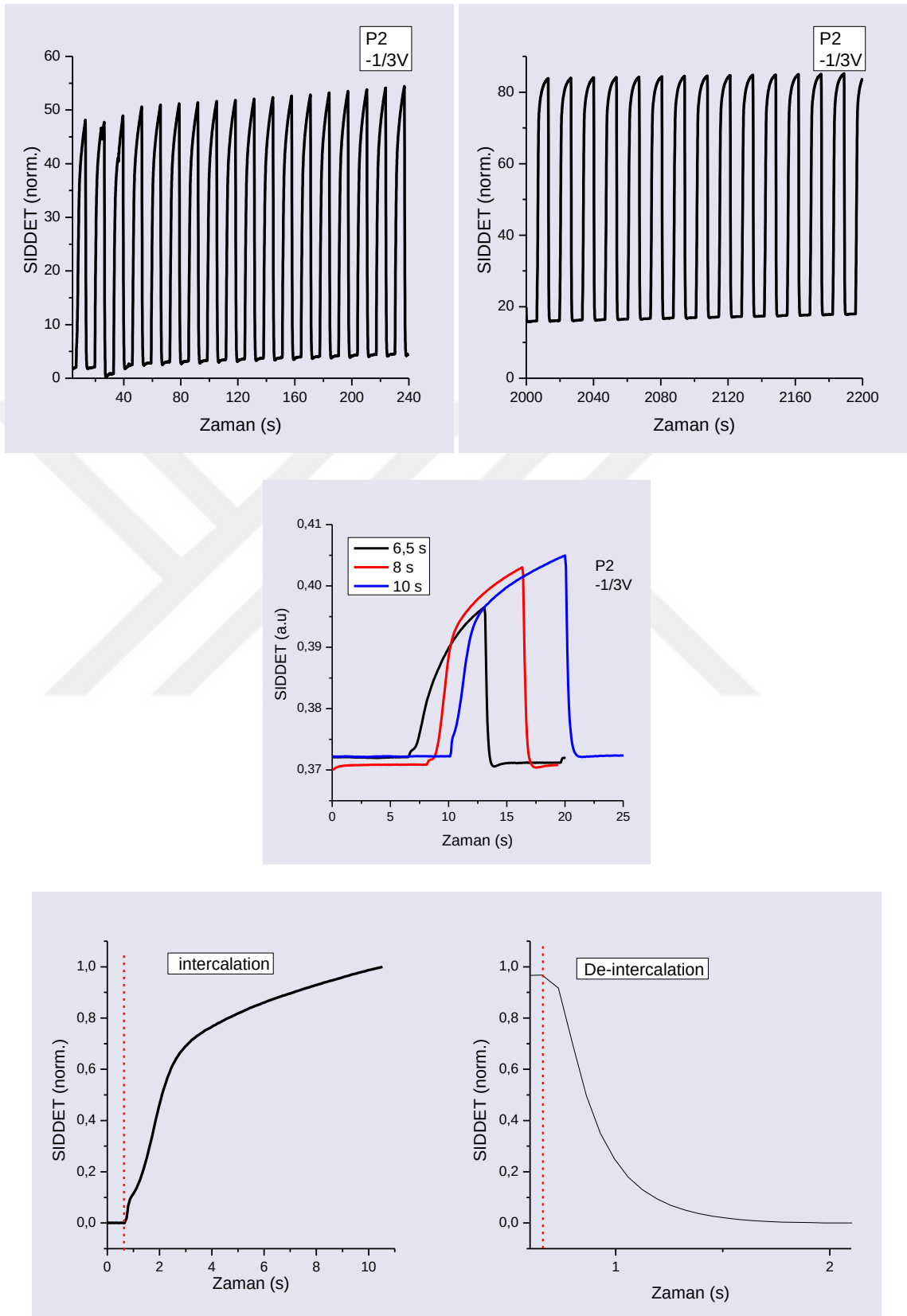
Son olarak farklı elektrolitler ile oluşturulan elektrokromik aygıtların anahtarlama performansları karakterize edildi. Karakterizasyon işlemi $-1/3V$ ve $-1/3,5V$ olmak üzere iki farklı tarama aralığında gerçekleştirildi. P3 aygıtında kullanılan iyonik sıvının $4V$ dan itibaren bozulmaya başlaması ve optik ölçümlerde görüldüğü gibi yanarak grafene zarar vermesinden dolayı kıyaslama yapabilmek amacıyla daha yüksek voltaj değerlerinde tarama işlemi gerçekleştirilemedi. Bu ölçümler esnasında XRD ve FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirilen optik geçirgenlik ölçümlerinde kullanılan aygıt yapısından farklı olarak co-planar diye adlandırdığımız aynı düzlemli yapı oluşturularak gerçekleştirildi. Burada iç kısımda bulunan yapı pozitif elektrot olarak kullanılmasına karşın dış kısım negatif elektrot olarak kullanıldı. Potansiyel uygulama süreleri değiştirilerek aygıtların doyuma gitme süreleri karşılaştırıldı. Bunun yanı sıra maksimum şarj değerinde aygıtın intercalation ve de-intercalation süreleri analiz edildi. Şekil 4.22 de dört farklı elektrolit ile oluşturulan elektrokromik aygıtların iki farklı tarama aralığında anahtarlama performansları verilmektedir.



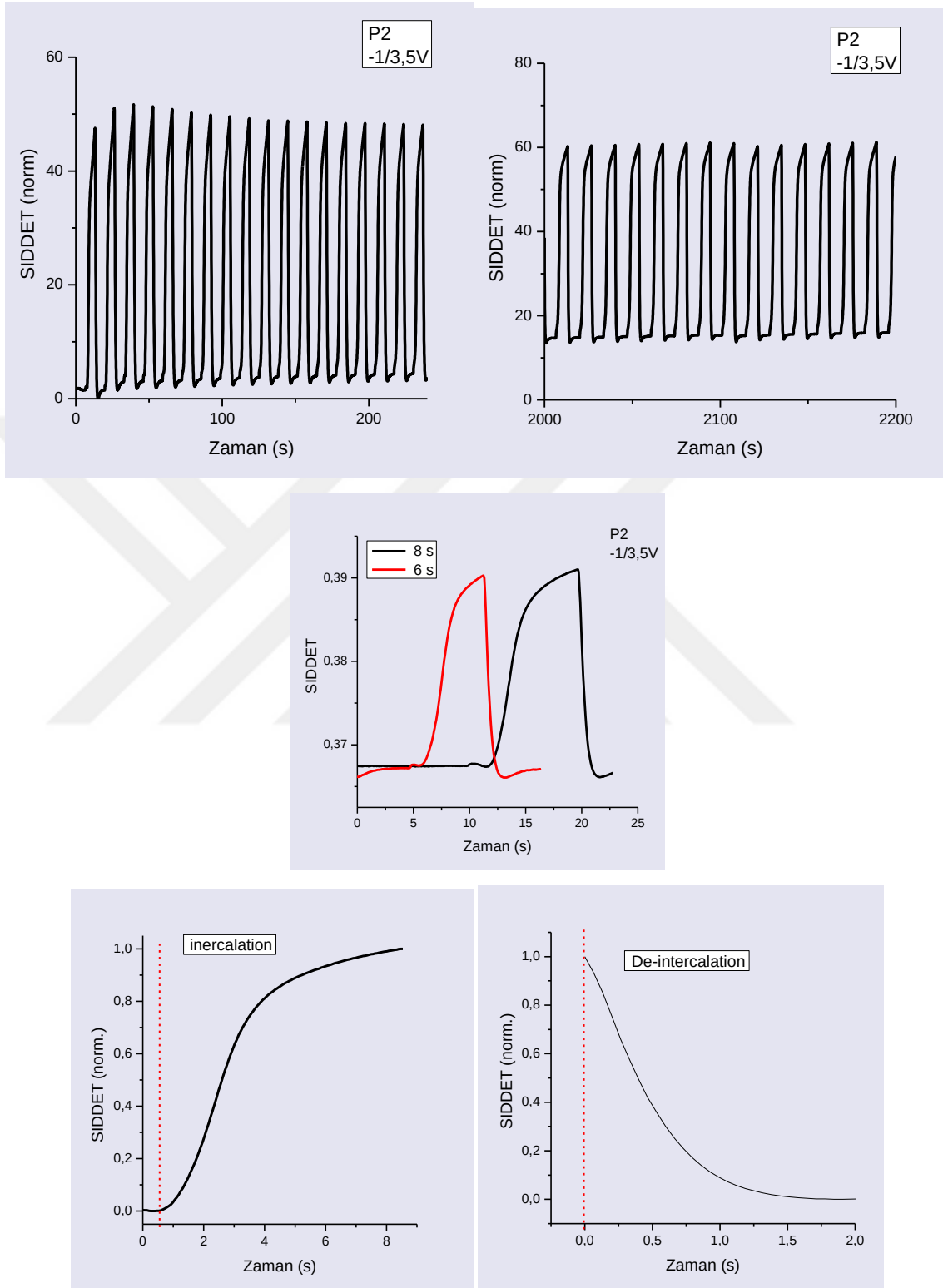
Şekil 4.22. (devam)



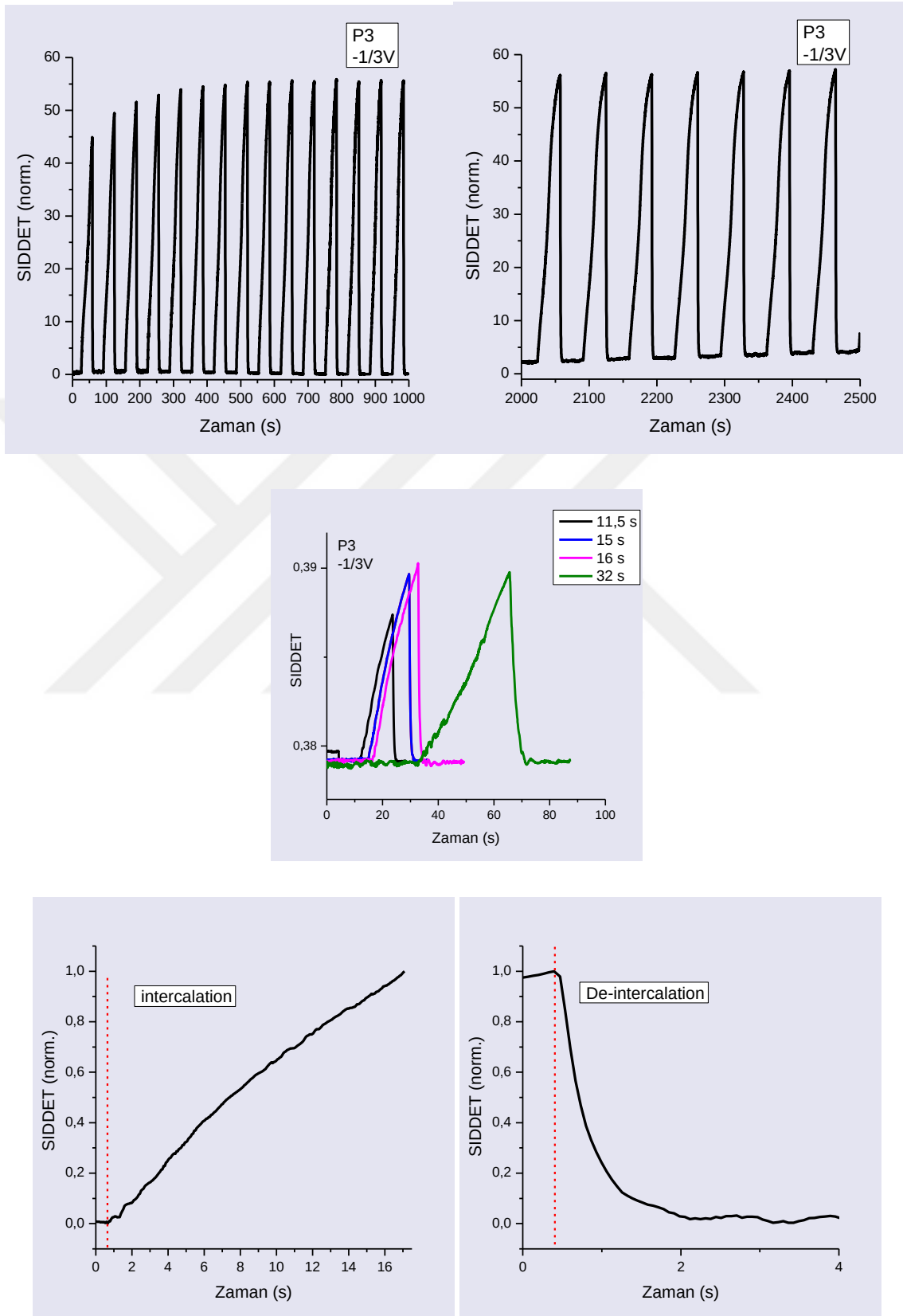
Şekil 4.22. (devam)



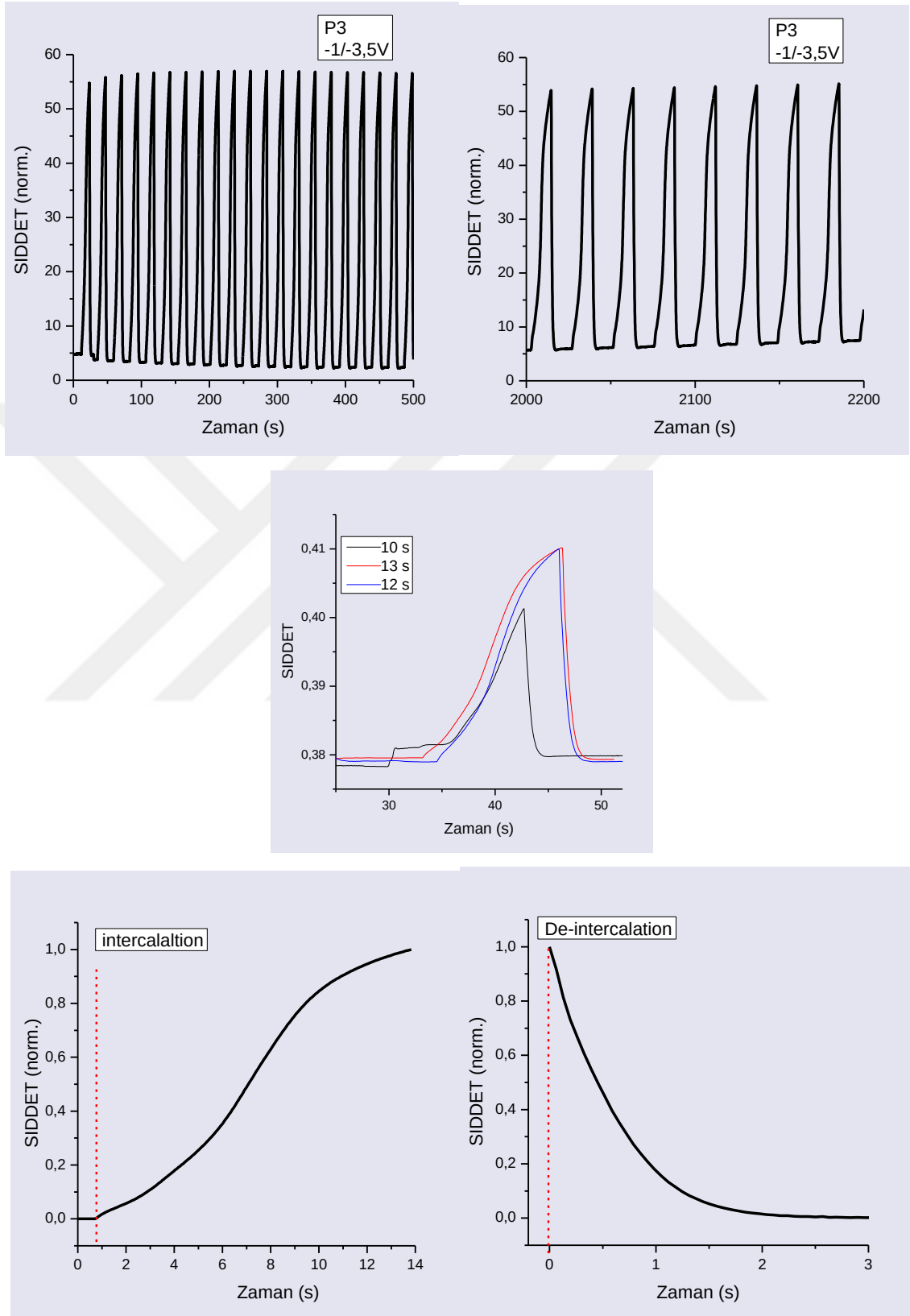
Şekil 4.22. (devam)



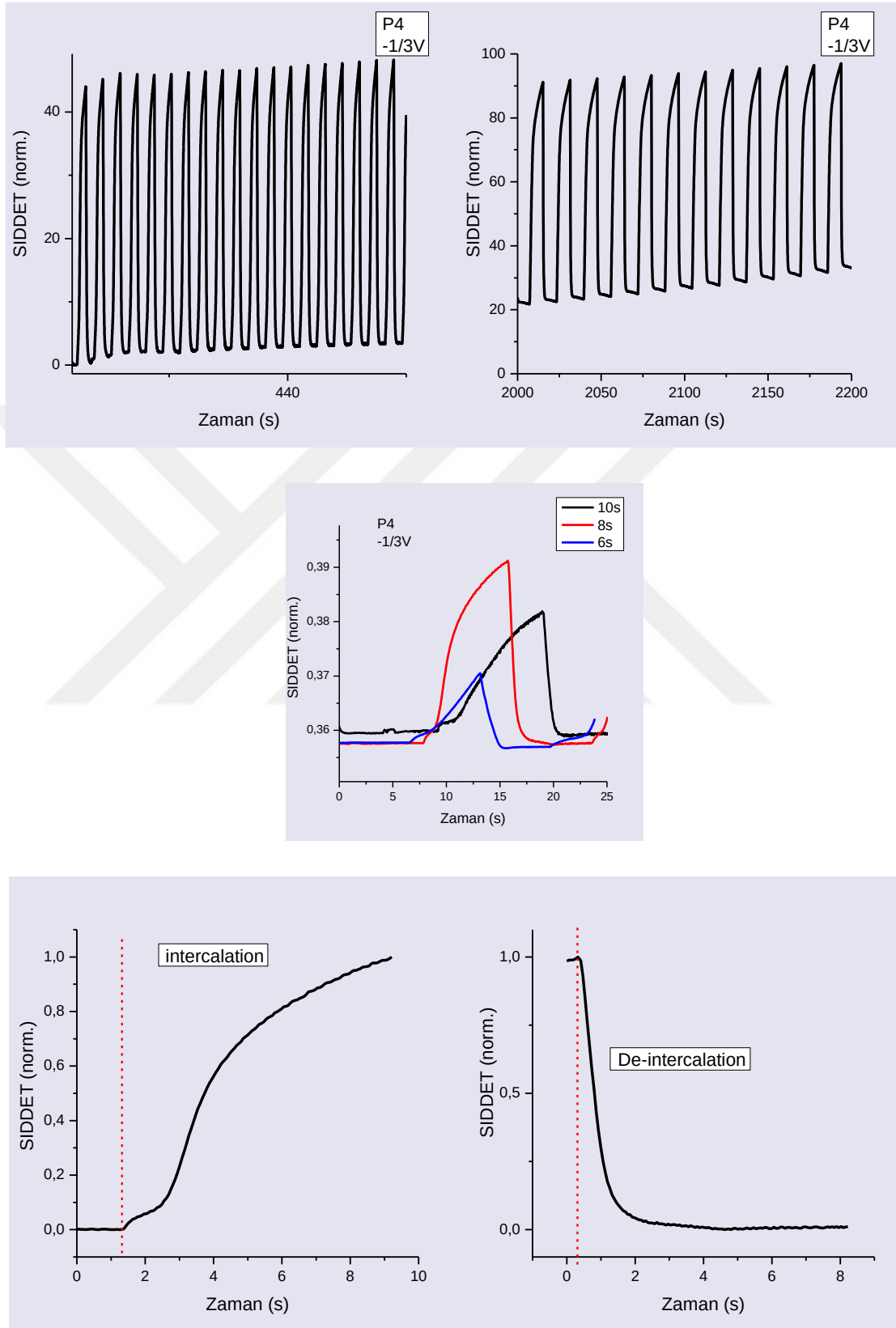
Şekil 4.22. (devam)



Şekil 4.22. (devam)



Şekil 4.22. (devam)



Şekil 4.22. (devam)

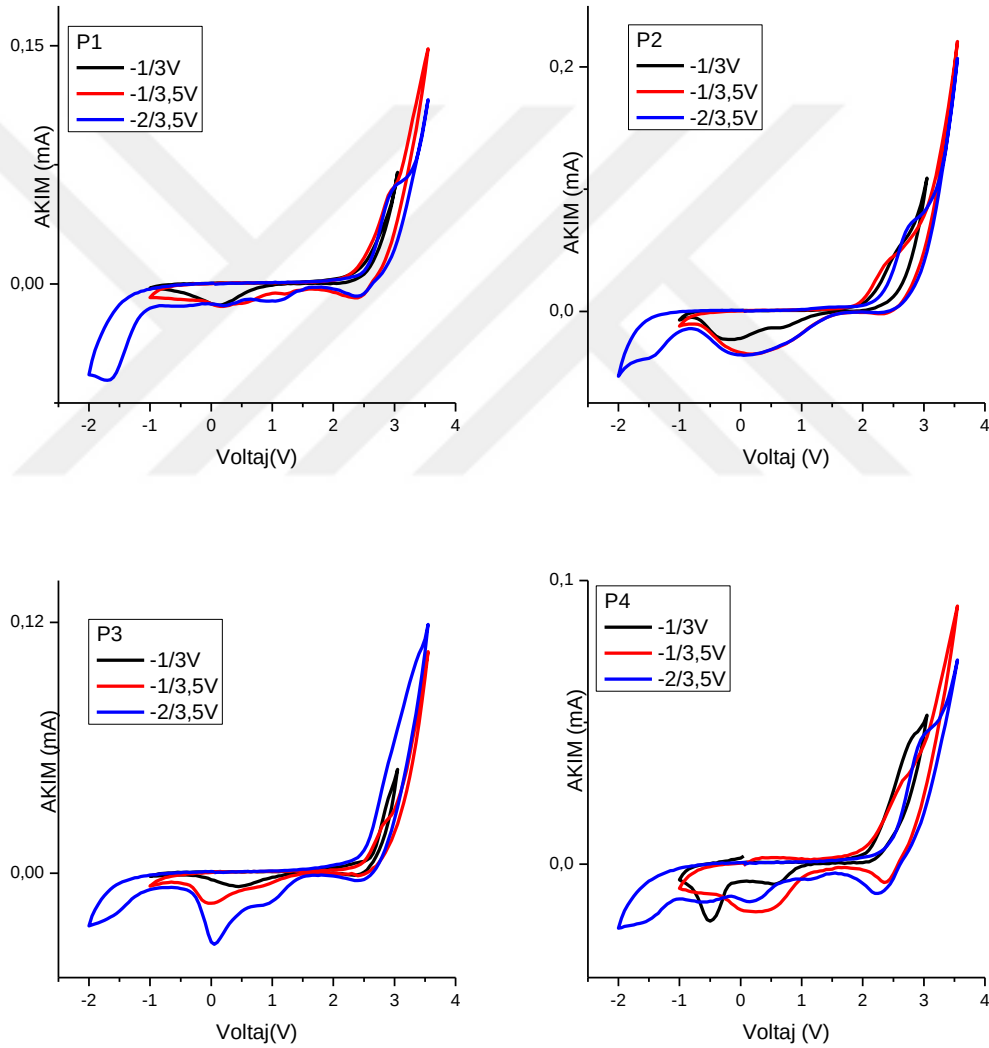
Şekil 4.22. Dört farklı elektrolit ile oluşturulan elektrokromik aygıtların $-1/3V$ ve $-1/3,5V$ tarama aralığında anahtarlama performansları (a) Farklı çalışma zamanı aralığında Şarj ve Deşarj performansları (b) Potansiyel uygulama süresine bağlı olarak optik geçirgenlik performansı (c) Tek bir anahtarlama için optik geçirgenlik performansları

-1/3V ve -1/3,5V olarak ayarlanan potansiyel tarama aralığında gerçekleştirilen tarama işlemlerinde bütün aygıtların optik geçirgenlik durumunun pozitif potansiyel tarama aralığının genişletilmesi ile arttığı görüldü. Bu durum potansiyelin artması ile grafen tabakalar arasına yerleşen moleküllerin sayısının artması sonucu grafen tabakaların daha fazla katkılındığının göstergesidir. Katkılama miktarının artması ile optik geçirgenlik artmaktadır. Ayrıca bütün iyonik sıvıların şarj süreleri deşarj olma sürelerinden daha fazladır. Bu durum grafen elektrotun iletkenlik durumlarının farklı oluşu ile ilgilidir. Ayrıca aygıtların şarj olma süreleri birbirlerinden farklıdır. Çünkü sıvıların iyonik mobiliteleri, iyonik iletkenlikleri ve iyon elektrot materyal etkileşim durumları birbirlerinden farklıdır. Ayrıca farklı çalışma sürelerinde alınan renk değişim oranları da birbirlerinden farklıdır. Raman, FTIR ve elektriksel ölçümlerin paralelinde daha kararlı olan P1 aygıtında kullanılan payrolidinium bazlı sıvıların zaman ilerlemesine karşın renk değişim oranlarında görülen değişim (azalma) oldukça az olup, aygıt istikrarlı bir çalışma performansı sergilemektedir.

Ayrıca P3 aygıtında kullanılan methypayrolidinium bazlı elektrolitin kohezyon kuvvetinin adezyon kuvvetinden fazla oluşu nedeniyle grafen yüzeyinde damla damla yapılar oluşturmamasından dolayı intercalation işleminin homojen olarak gerçekleştirilmesine engel olmaktadır. Potansiyel uygulama süresi 10 ile 32 saniye arasında değiştirilmesine karşın doyuma ulaşmamıştır. Bu durum ekstra iletken elektrot gerektirmeden aynı grafen elektrotun eksi ve artı elektrot olarak kullanıldığı bu oldukça kullanışlı ve basit aygıt yapısı için bile olumsuz bir durumdur. Ayrıca gözenekli polietilen içerisinden geçmeyişi de ekstra bir olumsuz taraf olmaktadır. Bu nedenle bu sıvının yapıda kullanılabilmesi için sıvıyı içerisine hapseden ekstra bir materyale (tışu vb.) ihtiyaç vardır.

P4 aygıt yapısında pozitif tarama aralığının 3V dan 3,5V değişmesi ölçümlerde belirgin bir artış oluşturmamaktadır. Bu durum FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirilen optik ölçüm analizleri ile de uyum içerisindedir.

Son olarak tez çalışmasının bu kısmında Şekil 4.23’ de verildiği gibi co-planar aygıt yapısı kullanılarak oluşturulan elektrokromik aygıtın potansiyel tarama aralığı $-1/3V$, $-1/3,5V$, ve $-2/3,5V$ aralıklarında değiştirilerek akım voltaj karakteristiği incelendi. Ölçümlerin hepsi 4 cm^2 lik toplam alan içerisinde bulunan 1 cm^2 lik ikinci elektrot alını ile oluşan aygıt boyutlarında gerçekleştirildi.



Şekil 4.23. Dört farklı elektrolit ile oluşturulan elektrokromik aygıtların farklı tarama aralığında akım voltaj karakteristiği

Şekil 4.23’de verilen akım –voltaj karakteristikleri incelendiği zaman; potansiyel aralığının değişmesi sonucu akım-voltaj karakteristiğinin değiştiği ve hem pozitif

hemde negatif yönde tarama aralığının genişletilmesi ile oluşturulan kapasitör devresinden geçen akım değerinin arttığı, ayrıca aygıt boyutlarının hemen hemen aynı olmasına karşın devreden geçen akım değerlerinin farklı olduğu görüldü.



5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Tez çalışması kapsamında çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıt yapıları incelenmiştir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile 900, 950, 1000 ve 1050 °C’de sıcaklık değerlerinde nikel alttaş üzerine grafen sentezleme işlemi gerçekleştirildi. Büyütme süresi, gazların akış miktarı sabit olmasına karşın, büyütme sıcaklığında yapılan değişiklik ile 59, 83, 99 ve 115 değerleri arasında değişen farklı tabaka sayılarına sahip çok katmanlı grafen elektrotlar elde edildi.

İlk olarak esnek tabanlı elektrokromik aygıt yapısı için çok katmanlı grafen elektrotları transfer edebileceğimiz uygun alttaş belirleme çalışmaları gerçekleştirildi. Farklı tabaka sayısına sahip çok katmanlı grafen elektrotlar PVC ve iki farklı polietilen üzerine transfer edildi. Şeffaf, gözeneksiz ve hem görünür hemde infrared bölgede optik geçirgenliği olan polietilen ve PVC üzerine ısıl laminasyon yöntemiyle transfer yapılırken, sadece infrared bölgede optik geçirgenliği olan ve gözenekli geçirgen yapıya sahip beyaz polietilen üzerine su banyosu ile transfer işlemi gerçekleştirildi.

PVC ve polietilen üzerinde bulunan çok katmanlı grafen elektrotların kristal yapı, optik ve mekaniksel dayanıklılık analizleri sırasıyla XRD, Raman spektroskopisi, FTIR ve dört nokta prob yöntemi ile gerçekleştirildi. Kristal yapı analizlerinde hem PVC hemde polietilenin kendisine ait karakteristik piklere sahip olduğu görüldü. Ayrıca grafenin paralel düzlemlerini karakterize eden ve yaklaşık olarak 26° civarında görülen 002 düzlem piki ile PVC nin aynı açı değerinde kristal yapı pikinin çakıştığı buna karşın polietilende böyle bir durumun söz konusu olmadığı sonucuna ulaşıldı. Raman ölçümlerinden XRD ölçümlerinde olduğu gibi grafenin temel bantlarından biri olan ve grafen yapıların karakterizasyonunda sıklıkla kullanılan 1570 cm⁻¹ civarında görülen G bandı ile yine PVC nin sahip olduğu bandlardan birinin çakıştığı sonucu elde edildi. FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirilen optik geçirgenlik ölçümlerinde PVC üzerine gönderilen ışığın yaklaşık olarak yarısının hem PVC nin absorpsiyonundan hemde PVC yüzeyinde ışığı büyük oranda saçılmasından dolayı kayba uğradığı ve sadece %50 lik bir oranın detektöre ulaştığı görüldü. Bu nedenlerden dolayı vede hem görünür hemde

infrared bölgede optik özelliklere sahip olduğu için iki bölgedede çalışma imkânı sağlayan şeffaf ve gözenekli yapıya sahip olan beyaz polietilenler kullanıldı.

Transfer proseslerini karşılaştırmak amacıyla her iki polietilen üzerine farklı transfer prosesleri ile taşınan çok katmanlı grafen elektrotların mekaniksel dayanıklılıkları incelendi. Her iki çok katmanlı grafen elektrotun bükülmeye bağlı olarak tabaka direncinde meydana gelen değişimin belirlenebilmesi için örnekler 180° bükülme işlemine tabi tutuldu ve direnç değerinde oluşan değişim dört nokta prob yöntemi ile karakterize edildi. Farklı sayılarda bükülmeler sonucu yüzeyde oluşan kırılmalardan dolayı her iki yapıda direnç değerinin arttığı, fakat su banyosu ile polietilen üzerine transfer edilen çok katmanlı grafen elektrotlarda bu değişimin daha fazla olduğu görüldü. Ayrıca SEM görüntülerinden su banyosu ile transfer edilen çok katmanlı grafen elektrotun giderek yüzeyden ayrıldığı sonucuna ulaşıldı.

Elektrokromik aygıtın intercalation işlemi ile katkılanması ve bunun sonucunda yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin karakterizasyonu için üç farklı aygıt yapısı kullanıldı. XRD analizlerinde grafen elektrot devreye eksi elektrot olarak bağlandı. İlk olarak artıdan eksiye doğru yapılan tarama işleminde 0 ile 5V aralığında ve hemen takibinde 0 ile -4V aralığında 0,5 V luk artışlar ile tarama işlemi gerçekleştirildi. XRD analizlerine göre artı yönden başlanarak yapılan tarama işlemlerinde

- İyonik sıvı içerisinde bulunan donörler çok katmanlı grafen elektrot yapısı içerisine dahil olmakta ve bu işlemin 4 veya 4,5 V üzerinde vuku bulmaktadır. Bu durum çok katmanlı grafen elektrotların donör ile katkılanmasının oldukça zor olduğunu
- Voltajın ilk değerlerinde uygulanan potansiyel ile kristal yapı parametrelerinde belirgin bir değişimin olmadığı yani; iyonik sıvı içerisinde bulunan moleküllerin iç tabakalara ulaşamadığından grafitin iç tabakaları içerisindeki simetrisinin intercalation ile etkilenmediği ve kristal yapının saf grafitin kristal yapısı ile aynı kaldığını
- Artan potansiyele bağlı olarak intercalation prosesinin başladığı potansiyel değerine yakın potansiyel değerinde pik şiddetlerinde bir azalma, 002 düzlem pikinde bir genişleme ve 2θ değerinde oldukça küçük kaymalar meydana geldiği görüldü. Bu

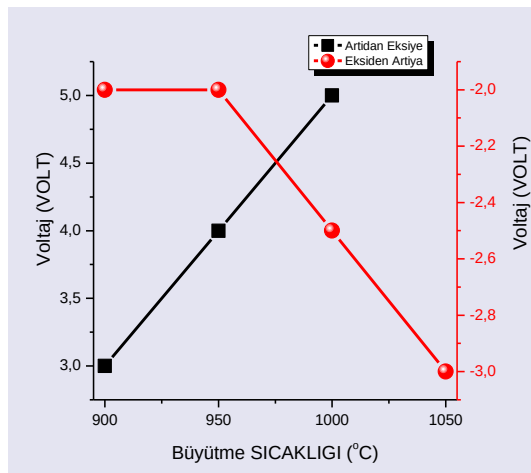
değişimlerin intercalant tabakaya en yakın mesafede bulunan grafen tabakaların yüzeylerinde oluşan farklı yük dağılımlarından dolayı bu tabakalar için geçerli olduğu ifade etmektedir.

➤ Grafen tabakaların intercalation prosesi, elektrotun kalınlığı ile ters orantılıdır. Yani; elektrot kalınlığı arttıkça en alt tabakaya intercalant molekülünün ulaşması zordur ve bunun için daha yüksek voltaj değerlerine ihtiyaç vardır. 1050°C’de büyütülen oldukça kalın olan çok katmanlı grafen elektrot için bu değer 5V dan daha büyük olduğu sonucuna ulaşıldı.

Negatif potansiyelden pozitif potansiyele doğru yapılan işlemlerde

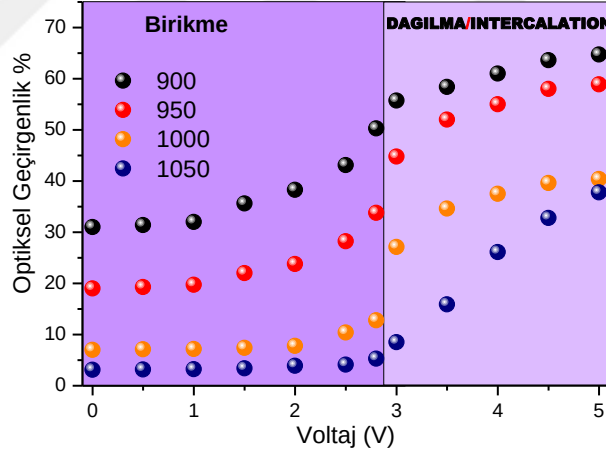
➤ Yapıya akseptörlerin dahil olduğu ve bunun oldukça düşük voltajlarda gerçekleştiği görüldü. n ve p doping durumu karşılaştırıldığında p-tipi katkılamanın daha kolay olduğu gözlemlenmiştir.

Şekil 5.1’de artıdan eksiye ve eksiden artıya doğru yapılan sırasıyla n ve p-tipi katkılama işlemlerinin film kalınlığına bağlı olarak başlangıç voltaj değerleri verilmektedir.



Şekil 5.1. Büyütme sıcaklığına bağlı olarak artıdan eksiye ve eksiden artıya doğru yapılan XRD tarama işlemlerinde Intercalation voltaj değerleri

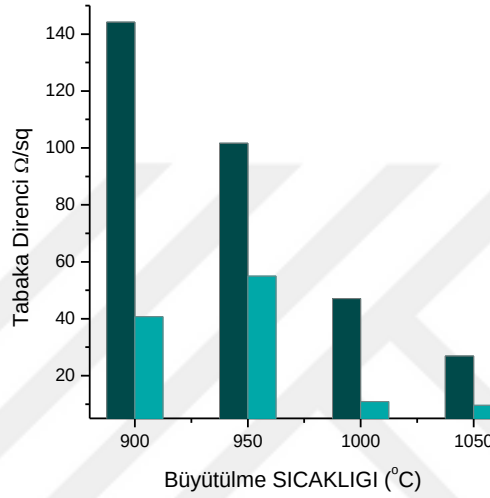
FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirilen optik geçirgenlik ölçümlerinde çok katmanlı grafen elektrotlar yapıya artı elektrot olarak bağlandı. Tarama işlemi 0V ile 5V arasında 0,5V luk artış ile gerçekleştirildi. Elektrotun kalınlığı arttıkça optik geçirgenlik, her bir tabakanın gönderilen ışığın %2,3'lük kısmını absorbe etmesinden dolayı azalmaktadır. Araya ekleme (intercalation) prosesi vasıtasıyla uygulanan potansiyel ile orantılı olarak grafen tabakaların elektrostatik olarak yük nötralliğinin bozulduğu ve bunun sonucu gri metalik renkten şeffaf renge dönüştüğü gözlemlenmiştir. Şekil 5.2'de farklı kalınlıklara sahip çok katmanlı grafen elektrotların 850 nm' de optik geçirgenliğinin uygulanan potansiyele bağlı olarak yüzdelik değişimi verilmektedir. İnce elektrotlarda daha düşük voltaj değerinde değişim olur iken kalınlık arttıkça bu değişim daha yüksek voltajlarda gerçekleşti. Maksimum optik geçirgenliğe ulaşıldıktan sonra uygulanan voltaj arttırılmaya devam edilse bile optik geçirgenlikte her hangi bir değişim olmadığı görüldü. Bu durum XRD sonuçları ile uyum içerisindedir.



Şekil 5.2. Farklı büyüme sıcaklıklarında elde edilen çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıtların 850 nm de uygulanan potansiyele bağlı olarak optik geçirgenlik değişimi

Elektriksel karakterizasyon analizleri dört nokta prob yöntemi ile gerçekleştirildi. Tabaka sayısı arttıkça tabaka direncinin azaldığı ve +5V değerinde saydamlığın maksimum olup, direnc değerinin doğal durumuna göre minimum değerde olduğu gözlemlendi. Bu durum gözlemlenen elektrokromik etkinin çok katmanlı grafen elektrotun kimyasal reaksiyon sonucu okside olmasından dolayı değil, intercalation

prosesi sonucu grafen tabakalar arasına yerleşen moleküller sayesinde grafen elektrotun elektriksel iletkenliği ve taşıyıcı konsantrasyonunun artması ile ilgilidir. Şekil 5.3’de büyütme sıcaklığına bağlı olarak intercalation prosesi öncesi ve sonrası tabaka direnci değerleri verilmektedir.



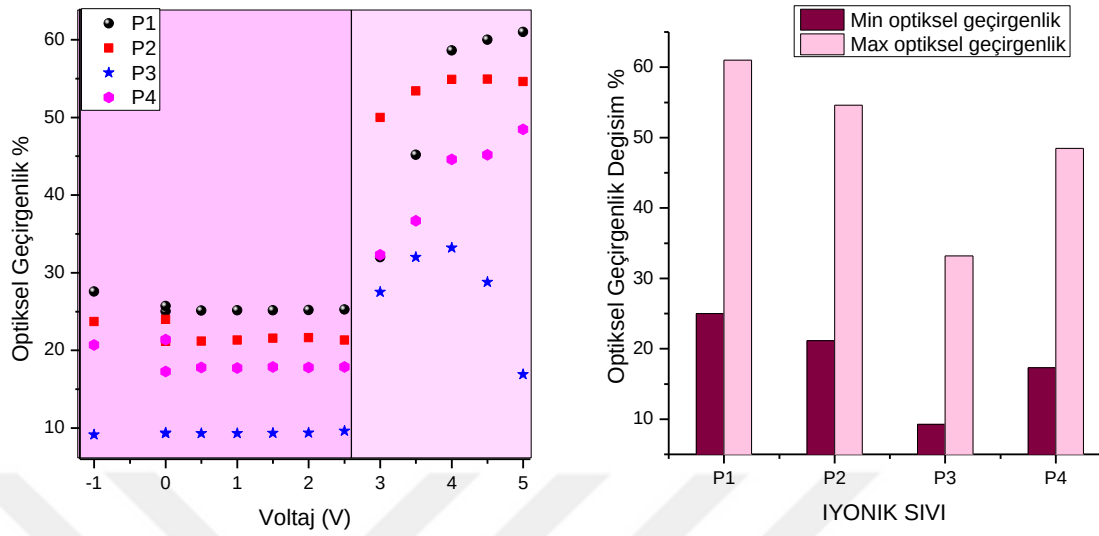
Şekil 5.3. Farklı büyütme sıcaklıklarında elde edilen çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıtların intercalation prosesi öncesi ve sonrası tabaka direnç değerleri

Raman spektrumu analizleri sonucu grafenin temel ve düzlem içi titreşimlerini karakterize eden G ve ikinci düzey fonon modu olan 2D pikinin tabaka sayısına bağlı olduğu görüldü. Tabaka sayısı arttıkça 2D pikinin azaldığı ve G pikinin arttığı sonucuna ulaşıldı. Ayrıca yapıda bulunan kusurları karakterize eden D piki çok katmanlı grafen elektrotların esnek yüzeylere transferi sonucunda bile oluşmamıştır. Bu durum hem büyütme hemde transfer proses işleminin oldukça düzgün bir şekilde yapıldığının göstergesidir. Raman ölçümlerinde en ince elektrotta daha düşük voltaj değerinde intercalation işleminin gerçekleşmesinden dolayı G ve 2D piklerinde değişimin daha küçük voltajlarda olduğu gözlemlendi. Bütün elektrotlarda G piki maviye doğru kaymakta ve git gide şiddeti azalmaktadır. Bunun yanısıra artan voltaj değerine paralel olarak 2D pik şiddeti azalmakta ve 3 ile 3.5V değerlerinden sonra gözden kaybolmaktadır. İntercalation prosesi sonucu yapıda oluşan kusurlardan dolayı D piki belirgin bir şekilde artmaktadır. Maksimum kusur oluşumu 900 derecede olmasına

karşın 1050 derecede bu durum minimumdur. Bu durum kalın elektrotlarda en üstteki tabakaya kadar intercalant molekülünün ulaştırılmasının zor olduğunun göstergesidir.

Elektrokromik aygıtın anahtarlama performansı 635 nm de görünür bölge dedektörü ile karakterize edildi. -1/3,5 V değerlerinde yapılan karakterizasyon analizlerinde şarj ve de-şarj sürelerinin birbirlerinden farklı olduğu görüldü. Şarj olma süresi ~9 saniye olmasına karşın de-şarj olma süresi yaklaşık olarak 3 saniyedir. Süreler arasında oluşan bu farklılık elektrotların elektriksel iletkenlikleri ile ilgilidir. Ayrıca daha yüksek voltaj değerlerinde bu sürelerin daha kısa olacağı aşikârdır. Çünkü yüksek voltaj değerlerinde iyonik sıvıda bulunan akseptörler daha hızlı hareket ederek daha kısa sürede yapıya dâhil olacaktırlar. Fakat kullanılan sıvının elektrokimyasal aktivasyon aralığı bu sınırlar içerisinde olduğu için ve bu değerin aşılması, iyonik çözücülerin ayrışmasına neden olacağından dolayı bu değerler aşılmamıştır. Aygıtın ömür tayini için yapılan ölçümlerde ilk başlarda optik geçirgenlik %55-60 civarı olmasına karşın 4000 saniyelik aralıksız çalışma sonrası bu durum %45 civarındır. Bu değerler elektrokromik aygıt için oldukça muazzam değerler olup aygıtın oldukça kararlı ve uzun ömürlü oluşunun göstergesidir.

Tezin ikinci kısmında elektrokromik aygıtların performansları üzerinde oldukça büyük etkiye sahip iyonik sıvı elektrolitin etkisi incelendi. Bu bölümde ideal kalınlıkta filmlerin elde edildiği 950 derecede büyütülen çok katmanlı grafen elektrotlar ile payrolidium, imidazolium, methylpayrolidium ve amonyum bazlı farklı anyon ve kation içeriğine sahip dört farklı iyonik sıvı kullanılarak oluşturulan elektrokromik aygıtların performansları karakterize edildi. Şekil 5.4’de 850 nm de farklı iyonik sıvılar ile yapılan elektrokromik aygıtların uygulama potansiyeline karşın optik geçirgenlikleri ve her bir sıvı için optik geçirgenliğin max ve min değerleri verilmektedir.



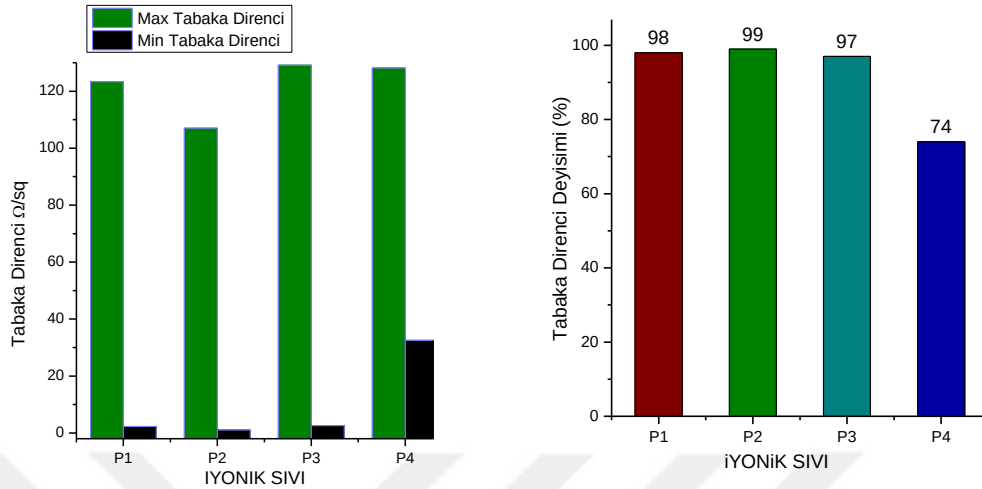
Şekil 5.4. Farklı iyonik sıvıların uygulama voltajına bağlı olarak 850 nm de optik geçirgenlik değişimleri ve optik geçirgenliğin maksimum ve minimum değerleri

Yüzdelik optik geçirgenlik değişimlerini incelediğimiz zaman en yüksek değişimin yaklaşık olarak %35 ile P1 aygıtında görülmektedir. Ayrıca maksimum değişimlerin görüldüğü voltaj değerlerinin farklı olduğu sonucuna ulaşıldı. Bu durum iyonik sıvıların iyonik iletkenliği ve iyon mobilite değerleri ile ilgilidir. P3 aygıtında kullanılan 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide pyrrolidinium bazlı sıvının 4V da maksimum optik geçirgenlik sergilediği ve bu değişimin yaklaşık olarak %25 olduğu, sonrasında artan potansiyel paralelinde optik geçirgenlik değerinin azalmaya başladığı görüldü. P1 aygıtında kullanılan sıvının da pyrrolidinium bazlı olmasına karşın böyle bir durum oluşmadı. Bu farklılığın anyonların ve katyonların farklı oluşundan dolayı kaynaklandığı ve P3 sıvısının elektrokimyasal çalışma aralığının +4V değerinde maksimum olduğu ve bu değer ötesinde sıvıyı oluşturan organik çözücülerin ayrışmaya başlaması sonucu bozulduğu hatta grafen elektrotu yaktığı görüldü.

Raman sonuçlarını incelediğimiz zaman grafenin temel iki pikinden biri olan G pikinin uygulanan potansiyel değerine bağlı olarak elektrostatik katkılama ile giderek genişlediği, şiddetinin azaldığı ve maviye doğru kaydığı, bunun yanısıra 2D pikinin giderek şiddetinin azaldığı ve kaybolduğu görülmektedir. P1,P2 ve P4 elektrokromik aygıtlarında kullanılan elektrolitlerin farklı olmasına karşın +4V dan sonra aygıtın

sıvının bozulmasından dolayı raman spektrumunun bozulduğu, buna karşın P3 aygıtında optik ölçümlerde olduğu gibi bu durumun +3,5V dan sonra gerçekleştiği sonucuna ulaşıldı. Bütün sıvılarda ters yönde uygulanan voltaja rağmen dikkate değer bir iyileşme olmadığı görüldü.

Elektriksel karakterizasyon ölçümlerinde grafen tabakaların tabaka direncindeki azalma tabakalar arasına yerleşen intercalant molekülleri ile grafen tabakalar arasında meydana gelen yük alışverişi sonucu taşıyıcı yoğunluğunun artması ile meydana gelir. İyonik sıvıların uygulanan voltaj değerine karşın verdiği yanıt birbirlerinden farklıdır. P3 aygıtında kullanılan sıvının dışındaki bütün sıvılar az da olsa potansiyeldeki artışa yanıt vermelerine karşın P3 sıvısında 2,7V değerinden önce herhangi bir tepki görülmemektedir. Daha yüksek potansiyel değerlerine gidildikçe direnc değerinde belirgin bir şekilde azalma olmaya başladığı görülmektedir. Bu belirgin değişimin P1 sıvısının kullanıldığı elektrokromik aygıt için 2,3V olmasına karşın, P2,P3 ve P4 sıvılarının kullanıldığı aygıtlarda bu durum sırasıyla 1V/2,7V ve 2,35V dur. Bu değişimin farklı voltaj değerlerinde oluşmasının sebebi sıvıların iyon elektrot etkileşimlerinin, değişen içeriklerinden dolayı oluşan iyonik iletkenlik, iyonik mobilite ve viskozite değerlerinin farklı oluşundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca her bir sıvının 2. elektriksel tarama işlemleride verilmektedir. İlk tarama işleminde aralara gönderilen moleküllerin bir kısmının ters potansiyel uygulandığında geri getirilememesine karşın 2. ölçümlerde bu işlem büyük oranda başarılıdır. Şekil 5.5’de intercalation prosesleri öncesi ve sonrası tabaka direncinin maksimum ve minimum değerleri verilmektedir.



Şekil 5.5. Farklı iyonik sıvılar ile oluşturulan elektrokromik aygıtların maksimum ve minimum tabaka direnci ve yüzdelik direnç değişimi

Kristal yapı analizlerinde ilk kısımda olduğu gibi p-tipi katkılama işlemi daha düşük voltajlarda gerçekleşmektedir. Buna karşın n-tipi doping için yüksek voltaj değerlerine gereksinim duyulmaktadır. Kristal yapı analizlerinde amonyum bazlı sıvıda 002 düzlem pikinin kaybolduktan sonra geri geldiği ve pikde görülen kaymanın artan potansiyele paralel olarak arttığı görüldü.

Son olarak farklı elektrolitler ile oluşturulan elektrokromik aygıtların anahtarlama performansları karakterize edildi. Karakterizasyon işlemi -1/3V ve -1/3,5V olmak üzere iki farklı tarama aralığında gerçekleştirildi. P3 aygıtında kullanılan iyonik sıvının 4V dan itibaren bozulmaya başlaması ve optik ölçümlerde görüldüğü gibi yanarak grafene zarar vermesinden dolayı kıyaslama yapabilmek amacıyla daha yüksek voltaj değerlerinde tarama işlemi gerçekleştirilemedi. Bu ölçümler esnasında XRD ve FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirilen optik geçirgenlik ölçümlerinde kullanılan aygıt yapısından farklı olarak co-planar diye adlandırdığımız aynı düzlemli bağımsız iki bölge oluşturulup bunların birinin artı diğerinin eksi elektrot olarak kullanıldığı ve boyutlarının aynı olduğu aygıt yapısı oluşturularak gerçekleştirildi. Burada iç kısımda bulunan yapı pozitif elektrot olarak kullanılmasına karşın dış kısım negatif elektrot olarak kullanıldı. Potansiyel uygulama süreleri değiştirilerek aygıtların doyuma gitme

süreleri karşılaştırıldı. Bunun yanısıra maksimum şarj değerinde aygıtın intercalation ve de-intercalation süreleri analiz edildi. Uygulanan potansiyel değerinin artması ile optik geçirgenliğin arttığı ve şarj olma süresinin azaldığı görüldü. Ayrıca bütün aygıt yapılarında de-şarj sürelerinin şarj sürelerinden daha az olduğu gözlemlendi. Aygıtların kullanım süreleri için düşük voltaj değerinde yapılan karşılaştırmalarda ilerleyen zamana rağmen P1 sıvısının kullanıldığı aygıtın on-off durumları için oldukça karalı olduğu, renk kontrast değişimin hemen hemen sabit kaldığı görüldü. Buda P1 aygıtında kullanılan elektrolitin yapısında uzun süren voltaj uygulamalarına rağmen her hangi bir bozulma ve ayrışma olmadığının göstergesidir. Uygulanan voltaj değerinin artması sonucu elektrolitten yapı içerisine daha fazla parçacık yerleşecek ve bunların geri çağırılması gittikçe zorlaşacaktır. Bu nedenle on-off durumları arasındaki renk kontrastı azalacaktır.



Şekil 5.6. 5x5 cm² alana sahip co-planer aygıt yapısına sahip çok katmanlı grafen elektrot tabanlı elektrokromik aygıtın 0V/3V/3,5V uygulama potansiyeli altında fotoğrafı

Çizelge 5.1. Farklı elektrolitler ile oluşturulan elektrokromik aygıtların anahtarlama özellikleri (şarj ve deşarj özellikleri)

AYGITIN ADI	POTANSİYEL (Volt)		İNTERCALATION (ŞARJ) SÜRESİ (Saniye)		DE-İNTERCALATION (Deşarj) SÜRESİ (Saniye)	
P1	-1/3V	-1/3,5V	60	4	10	2
P2	-1/3V	-1/3,5V	10	8	2	2
P3	-1/3V	-1/3,5V	16	12	2,1	2,1
P4	-1/3V	-1/3,5V	10	8	2,5	2,2

KAYNAKLAR

- Alwarappan, S., Erdem, A., Liu, C., and Li, C.Z., 2009. Probing the electrochemical properties of graphene nanosheets for biosensing applications. *J. Phys. Chem., C* 113, 8853–8857.
- Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D. R., Ohno, H., Scrosati, B., 2009. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nature Materials*, 8, 621–629.
- Auston, D.H., Cheung, K.P., Valdmanis, J.A., Kleinman, D.A., 1984. Radiation from femtosecond optical pulses in electro-optic media. *Physical Review Letters*, 53(16), 1555–1558.
- Baraton, L., He, Z., Lee, C., Cojocaru, C., Châtelet, M., Maurice, J., Lee, Y., Pribat, D., 2011. On the mechanisms of precipitation of graphene on nickel thin films. *Europhysics Letters*, 96(4), 46003.
- Bhavaripudi, S., Jia, X., Dresselhaus, M.S., Kong, J., 2010. Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst. *Nano Lett.*, 10, 4128–4133.
- Brandt N. B., Chudinov, S. M., Ponomarev, Y. G., 1988 *Semimetals 1: Graphite and Its Compounds (Modern Problems in Condensed Matter Sciences)* vol 20.1 Amsterdam: North-Holland.
- Calizo, I., A. Balandin, A., Bao, W., Miao, F. C., Lau, N., 2007. Temperature Dependence of the Raman Spectra of Graphene and Graphene Multilayers. *Nano Lett.*, 7(9), pp 2645–2649.
- Cao, H., Yu, Q., Colby, R., Pandey, D., Park, C.S., Lian, J., Zemlyanov, D., Childres, I., Drachev, V., Stach, E.A., Hussain, M., Li, H., Pei, S.S., Chen, Y.P., 2010. Large-scale graphitic thin films synthesized on Ni and transferred to insulators: Structural and electronic properties. *J. Appl. Phys.*, 107, 044310–044317.
- Castro Neto, A.H., Guinea, F. Peres, N.M.R., Novoselov, K.S., Geim, A.K., 2009. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1), 109–162.
- Chen, H.T., O'Hara, J.F., Taylor, A.J., 2010. Active terahertz metamaterials. *Optics and Spectroscopy*, 108(6), 834–840.
- Chen, H., Muller, M. B., Gilmore, K. J., Wallace, G. G., Li, D., 2008. Mechanically strong electrically conductive and biocompatible graphene paper. *Adv. Materials*, 20, 3557.
- Cho, A. Y., Arthur, J. R., 1975. Molecular beam epitaxy. *Prog. Solid State Chem.*, 10, 157–192.
- Choi, D.S., Han S. H., Kim, H., Kang, S.H., Kim Y., 2014. Flexible electrochromic films based on CVD-graphene electrodes. *Nanotechnology*, 25(39), 395702.
- Chung, D. D. L., 2002 Review graphite. *J. Mater.*, 37, 1475.
- Conway, B. E., 1999. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York, Kluwer Academic/Plenum.
- Conway, B. E., Pell, W. G., 2003. Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7, 637–644.

- Coraux, J., N'Diaye, A. T., Engler, M., Busse, C., Wall, D., Buckanie, N., Heringdorf, F., van Gastel, R., Poelsema, B., and Michely, T., 2009. Growth of graphene on Ir(111). *New J. Phys.* 11, 023006.
- Das, A., 2008. Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nature Nanotechnol*, 3, 210–5.
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., and Eklund, P. C., 1996. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic, San Diego.
- Dresselhaus, M. S., and Dresselhaus G., 2002. Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*, Vol. 51, No. 1, 1-186.
- Dresselhaus, M. S., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G., Saito R., 2010. Raman Spectroscopy Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene *Nano Lett.*, 10 (3), 751–758.
- Ebert, L. B., 1976, Intercalation compounds of graphite. *A. Rev. Mater. Sci.*, 6, 181.
- Eizenberg, M., Blakely, J.M., 1979. Carbon monolayer phase condensation on Ni(111). *Surf. Sci.*, 82, 228–236.
- Ekiz, O. O., Urel, M., Guner, H., Mizrak, 2011. A. Reversible Electrical Reduction and Oxidation of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 5, 2475–2482.
- Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S., Geim, A. K., 2006. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.*, 97, 187401.
- Ferrari, A. C., Bonaccorso, F., Fal'ko, V., Novoselov K. S., Roche, S., Bøggild, P., Borini, S., Koppens, F. H. L., Palermo, V., Pugno, N., 2015. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 7, 4598-4810.
- Fic, K., Frackowiak, E., Béguin. F., 2012. Unusual energy enhancement in carbon based electrochemical capacitors. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 24213–24223.
- Francisco, B. E., Jones, C. M., Lee, S. H., Stoldt, C. R., 2012. Nanostructured all solid-state supercapacitor based on Li₂S–P₂S₅ glass-ceramic electrolyte. *Applied Physics Letters*, 100, 103902.
- Freemantle, M., 1998. Designer solvents – Ionic liquids may boost clean technology development. *Chemical & Engineering News Archive*, 76:32–37.
- Gao, Y., Li, J., Yang, X., Xiang, Q., Wang, K., 2013. Electrochemiluminescence biosensor based on PEDOT-PSS-graphene functionalized ITO electrode. *Electroanalysis*, 26, 382–388.
- Garino, N., Zanarini, S., Bodoardo, S., Nair, J. R., Pereira, S., Pereira, L., Martins, R., Fortunato, E., Penazzi, N., 2013. Fast Switching Electrochromic Devices Containing Optimized BEMA/PEGMA Gel Polymer Electrolytes. *International Journal of Electrochemistry*, 138753, 10 pages.
- Geim, A. K., Novoselov, K. S., 2007. The rise of graphene, *Nature Mater.*, 6, 183.
- Geim, A. K., 2012. Graphene prehistory (The Royal Swedish Academy of Sciences) *Phys. Scr.*, 014003, 4pp.
- Gilje, S., Han, S., Wang, M., Wang, K.L., Kaner, R.B., 2007. A chemical route to graphene for device applications. *Nano Lett.*, 7(11), 3394-8.
- Graf, D., Molitor, F., Ensslin, K., Stampfer, C., Jungen, A., Hierold, C., Wirtz, L., 2007. Spatially resolved Raman spectroscopy of single and few layer graphene. *Nano Lett.* 7, 238.

- Granqvist, C.G., 2006. Electrochromic materials: Out of a niche. *Nature Materials* 5, 89–90.
- Gratzel, M., 2001. Ultrafast Colour Displays. *Materials Science Nature*, 409, 575–576.
- Greinke, R. A., Mercuri, R. A., Beck, E. J., 1990. U.S. Patent No. 4895713.
- Guo, B., Liu, Q., Chen, E., Zhu, H., Fang, L., Gong, J. R. 2010. Controllable N-Doping of Graphene. *Nano Lett.*, 10 (12), 4975–4980.
- HeÂrold, A., 1979. *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*, Vol. 6, 323.
- Hennig, G. R., 1952. The properties of the interstitial compounds of graphite. III. The electrical properties of the halogen compounds of graphite. *J. chem. Phys.*, 20, 1443.
- Heerschao, M., Delavignette, P., Amelinckx, S., 1964. Electron microscope study of interlamellar compounds of graphite with bromine, iodine monochloride and ferric chloride. *Carbon*, 1, 235–238.
- Heerschao, M., and Delavignette, P., 1967. Electron-microscopy study of the ferric chloride/graphite compound. *Carbon*, 5, 383–384.
- Hirsch, A., Brettreich, M., 2004. *Fullerenes. Chemistry and Reactions*, Willey.
- Hirsch A., 2010. The era of carbon allotropes. *Nature materials*, 9, 868–871.
- Hoffmann, U., Frenzel, A., 1931. *Z. Elektrochem.*, 37, 613.
- Horng, J., Chen, C.F., Geng, B.S., Girit, C., Zhang, Y.B., Hao, Z., Bechtel, H.A. Martin, M., Zettl, A., Crommie, M.F., Shen, Y.R., Wang, F., 2011. Drude conductivity of dirac fermions in graphene. *Physical Review B*, 83(16).
- Iqbal, M. W., Singh, A.K., Iqbal, M. Z., Eom, J., 2012. Raman fingerprint of doping due to metal adsorbates on graphene. *J. Phys.: Condens. Matter* 24, 335301 (7pp)
- Iijima, S., 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56–58.
- Karfunkel, H. R., Dressler, T. J. Am., 1992. New hypothetical carbon allotropes of remarkable stability estimated by MNDO solid-state SCF computations. *Chem. Soc.* 114, 2285–2288.
- Kawaguchi, M., Ohnishi, K., Yamada, K., Muramatsu, Y., 2010. Intercalation Chemistry and Electronic Structure of Graphite-Like Layered Material BC₂N. *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (3) P13–P17.
- Katsnelson, M. I., 2007. Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today*, 10, 20.
- Kim, K.S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S.Y., Kim, J.M., Kim, K.S., Ahn, J.H., Kim, P., Choi, J.Y., Hong, B.H., 2009. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457, 706–710.
- Klusek, Z., Kozłowski, W., Waqar, Z., Datta, S., Burnell-Gray, J. S., Makarenko, I. V., Gall, N. R., Rutkov, E. V., Tontegode, A. Y., and Titkov, A. N., 2005. Local electronic edge states of graphene layer deposited on Ir(111) surface studied by STM/CITS. *Appl. Surf. Sci.*, 252, 1221.
- Krättschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K., Huffman, D. R., 1990. Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature*, 347, 354–358.
- Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E., 1985. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* 318, 162–163.
- Köç, P., Tekmen, S., Baltakesmez, A., Tüzemen, S., Meral, K., Onganer, Y., 2013. Stimulated electroluminescence emission from n-ZnO/p-GaAs:Zn heterojunctions fabricated by electro-deposition. *AIP Advances*, 3, 122107.

- Kuzmenko, A.B., Heumen, E., Carbone, van F., van der Marel, D., 2008. Universal optical conductance of graphite. *Physical Review Letters*, 100,11.
- Lagrange, P., Herold, A., 1978. Chimisorption de l'hydrogene par les composes d'insertion graphite-potassium. *Carbon* 16,235-240.
- Lamg, B., 1975. A LEED study of the deposition of carbon on platinum crystal surfaces. *Surface Sci.*, 53, 317.
- Lampert, C.M., 2004. Chromogenic smart materials. *Materials Today*, 28-35.
- Lee, Y.-S., 2008. *Principles of terahertz science and technology*. 1st ed., New York, NY: Springer.
- Lee, J., Novoselov, K. S., Shin, H. S., 2011. Interaction between metal and graphene: dependence on the layer number of graphene. *ACS Nano.*, 5, 608–12.
- Leung, S. Y., Underhill, C., Dresselhaus, G., Krapchev, T., Ogilvie, R., and Dresselhaus, M. S., 1979, *Solid St. Commun.*, 32, 635; 1980b, *Physics Lett. A*, 76, 89.
- Li Y. S., Cai, W. W., An, J. H., Kim, S. Y., Nah, J. H., Yang, D. G., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I. H., Tutuc, E., Banerjee, S. K., Colombo, L., and Ruoff, R. S., 2009. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Graphene Science* 324, 1312.
- Liu, H., Liu, Y., Zhua, D., 2011. Chemical doping of graphene. *J. Mater. Chem.*, 21, 3335–3345.
- Loh, K. P., Bao, Q. L., Eda, G., Chhowalla, M., 2010. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. *Nat. Chem.*, 2, 1015–1024.
- Lu, X. Yu, M., Huang H., Ruoff, R. S., 1999. Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets. *Nanotechnology*, 10269–272. UK
- Ma, G. F., Li, J. J., Sun, K. J., Peng, H., Mu, J. J., Lei, Z. Q., 2014. High performance solid-state supercapacitor with PVA–KOH–K₃[Fe(CN)₆] gel polymer as electrolyte and separator. *Journal of Power Sources*, 256,281–287.
- Malarda, L.M., Pimentaa, M.A., Dresselhausb, G., Dresselhaus, M.S., 2009. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473, Issues 5–6, Pages 51–87.
- Malesevic, A., Kemps, R., Vanhulsel, A., Chowdhury, M. P., Volodin, A., Haesendonck, C. V., 2008. Field emission from vertically aligned few-layer graphene. *J. Appl. Phys.*, 104, 084301.
- Marsh, K. N., Boxall, J. A., and Lichtenthaler, R., 2004. Room temperature ionic liquids and their mixtures—A review. *Fluid Phase Equilibria*, 219,93–98.
- Masayuki, K., Kurasakia, A., 2012. Intercalation of magnesium into a graphite-like layered material of composition BC₂N. *Chem. Commun.*, 48, 6897-6899.
- Maultzsch, J., Reich, S., Thomsen, C., 2004. Double-resonant raman scattering in graphite: interference effects, selection rules, and phonon dispersion. *Phys. Rev.*, B 70, 155403.
- Melios, C., Panchal, V., Giusca, C. E., Strupiński, W., Silva, S. R. P., Kazakova, O., 2015. Carrier type inversion in quasi-free standing graphene: studies of local electronic and structural properties. *Scientific Reports*, 5,10505.
- Meyer, J. C., Geim, A. K., Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Roth S., 2007. The structure of suspended graphene sheets, *Nature*, 446, 60-63.
- Monk, P. M. S., Mortimer, R. J., Rosseinsky, D. R., 2007. *Electrochromism And Electrochromic Devices*. Cambridge University Press. USA.

- Ni, Z. H., Yu, T., Lu, Y. H., Wang, Y. Y., Feng, Y. P., Shen, Z. X., 2008. Uniaxial strain on graphene: raman spectroscopy study and band-gap opening. *ACS Nano*, 2(11), 2301–2305.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306, 666.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., and Firsov, A. A., 2005. Two dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature London*, 438, 197.
- Oostinga, J.B., Heersche, H.B., Liu, X., Morpurgo A.F., Vandersypen, L.M.K., 2008. Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices. *Nat Mater*, 7,151–157.
- Orlita, M., Potemski, M., 2010. Dirac electronic states in graphene systems: optical spectroscopy studies. *Semicond. Sci. Technol.*, 25, (22pp), 063001.
- Palenzuela, J., Vinuales, A., Odriozola, I., Cabanero, G., Grande, H. J., Ruiz, V., 2014. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 14562.
- Pandolfo, A. G., Hollenkamp, A. F., 2006. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 157,11–27.
- Peihua, Y., Sun, P., Chai, Z., Huang, L., Cai, X., Tan, S., Song, J., 2014. Large-Scale Fabrication of Pseudocapacitive Glass Windows that Combine Electrochromism and Energy Storage. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 11935 –11939.
- Peng, X., Peng, L., Wu, C., Xie, Y., 2014. Two dimensional nanomaterials for flexible supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.*, 43, 3303.
- Pisani, L., 2007. *Phys Rev.*, 75 (6), 064418.
- Platt, J.R., 1961. Electrochromism, a possible change of color producible in dyes by an electrical field. *dyes The Journal of Chemical Physics*, 34 (3), 862-863.
- Plechko, N. V., and K. R. Seddon. 2008. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews* 37:123–150.
- Plochocka, P., Faugeras, C., Orlita, M., Sadowski, M. L., Martinez, G., Potemski, M., Goerbig, M. O., Fuchs, J.-N., Berger, C., Heer, W. A., 2008. High-Energy Limit of Massless Dirac Fermions in Multilayer Graphene using Magneto-Optical Transmission Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 100, 087401.
- Pópolo, D., Voth, M. G., Voth, G. A., 2004. On the structure and dynamics of ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B* 108:1744–1752.
- Pumera, M., 2009. The electrochemistry of carbon nanotubes. fundamentals and applications. *Chem. Eur. J.*, 15, 4970–4978.
- Qiu, T., Luo, B., Liang, M., Ning, J., Wang, B., Li, X., Zhi L., 2015. Hydrogen reduced graphene oxide/metal grid hybrid film: towards high performance transparent conductive electrode for flexible electrochromic devices. *Carbon*, Pages 232-238.
- Roberts, A.; Cormode, D.; Reynolds, C.; Newhouse-Illige, T.; Leroy, B. J.; Sandhu, A. S., 2011. Response of Graphene to Femtosecond High-Intensity Laser Irradiation. *Appl. Phys. Lett.*, 99, 051912.
- Rogers, R. D., Voth, G. A., 2007. Ionic liquids. *Accounts of Chemical Research*, 4,1077–1078.
- Rokuta, E., Hasegawa, Y., Itoh, A., Yamashita, K., Tanaka, T., Otani, S., Oshima, C., 1999. Vibrational spectra of the monolayer films of hexagonal boron nitride and graphite on faceted Ni(755), *Surface Sci.*, 427, 97.

- Rosseinsky, D.R and Mortimer, R.J., 2001. Electrochromic systems and the prospects for devices. *Advanced materials*, 13,783-793.
- Rostami, A., Rasooli, H., Baghban, H., 2011. Terahertz technology: fundamentals and applications. *Lecture notes in electrical engineering*. Springer Verlag. xiii, 245 p. Heidelberg, New York.
- Rowley N. M., Mortimer Roger J., 2002. New electrochromic materials. *Science Progress*, 85 (3), 243–262.
- Rudberg, E., 2007. Nonlocal exchange interaction removes half-metallicity in graphene nanoribbons. *Nano Lett.*, 7 (8), 2211.
- Ruess, G., and Vogt, F., 1948. Höchstlamelarer kohlenstoff aus graphitoxyhydroxyd. *Monatshefte Chem.*, 78, 222.
- Schleede, A., and Wellmann, M., 1932. Structure of products of action of alkali metals on graphite. *Z. phys. Chem.*, 18, 1.
- Schedin, F., Geim, A. K., Morozov, S. V., Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., 2007. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 6, 652 – 655.
- Senthilkumar, S. T., Selvan, R. K., Melo, J. S., 2013. Redox additive/active electrolytes: A novel approach to enhance the performance of supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 1,12386–12394.
- Shan, C., Yang, H., Song, J., Han, D., Ivaska, A., Niu, L, 2009. Direct Electrochemistry of Glucose Oxidase and Biosensing for Glucose Based on Graphene. *Anal. Chem.*, 81, 2378–2382.
- Shelton, J.C., Patil, H.R., Blakely, J.M., 1974. Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: A surface phase transition. *Surf. Sci.* 43, 493–520.
- Shi, Y. M., Dong, X. C., Chen, P., Wang, J. L., Li, L.J., 2009. Effective doping of single-layer graphene from underlying SiO₂ substrates. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 79, 115402.
- Shioyama, H., 2001. Cleavage of graphite to graphene, *J. Mate. Sci. Lett.*, 20, 499.
- Slonczewski, J. C., Weiss, P. R., 1958. Band structure of graphite. *Phys. Rev.* 109, 272.
- Soldano, C., Mahmood A. , Dujardin E., 2010. Production, properties and potential of graphene, *Carbon*, 48, 2127 – 2150.
- Somani, P. R., Radhakrishnan, S., 2002. Electrochromic materials and devices: present and future. *Materials Chemistry and Physics*, 77, 117–133.
- Somani PR, Somani SP, Umeno M., 2006. Planes nano-graphenes from camphor by CVD. *Chem Phys Lett.*, 430:56–59.
- Sonmez, G., Sonmez, H.B., Shen, C.K.F., Wudl, F., 2004. Red, Green, and Blue Colors in Polymeric Electrochromics. *Adv. Mater.*, 16, 1905.
- Sonmez, G., Sonmez, H.B., Shen, C.K.F., 2005. Completion of Additive Primary Colors in Polymeric Electrochromics. *Polym. Prep. Am. Chem. Soc.*, 46 (2), 856.
- Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S., 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45,1558–1565.
- Stauber, T., Peres, N.M.R., Geim, A.K., 2008. Optical conductivity of graphene in the visible region of the spectrum. *Physical Review B*, 78(8).

- Strachan, C.J., Rades, T., Newnham, D.A., Gordon, K.C., Pepper, M., Taday, P.F., 2004. Using terahertz pulsed spectroscopy to study crystallinity of pharmaceutical materials. *Chemical Physics Letters*, 390(1-3), 20-24.
- Thakur, V.K., Ding, G., Ma, J., Lee, P.S., Lu, X., 2012. Hybrid materials and polymer electrolytes for electrochromic device applications. 24, 4071-4096.
- Thomsen, C., Reichard, S., 2000. Double resonant raman scattering in graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 85, 5214.
- Ueta H., Saida, M., Nakai, C., Yamada, Y., Sasaki, M., and Yamamoto, S., 2004. Highly oriented monolayer graphite formation on Pt(111) by a supersonic methane beam. *Surf. Sci.*, 560, 183.
- Ulihin, A. S., Mateyshina, Y. G., Uvarov, N. F., 2013. All-solid-state asymmetric supercapacitors with solid composite electrolytes. *Solid State Ionics*, 251, 62-65.
- Vicarelli, L., Vitiello M.S., Coquillat, D., Lombardo, A., Ferrari, A.C., Knap, W., Polini, M., Pellegrini, V., Tredicucci, A., 2012. Graphene field-effect transistors as room-temperature terahertz detectors. *Nature Materials*, 11(10), 865-871.
- Viculis, L. M., Mack, J. J., Mayer, O. M., Hahn, H. T., Kaner, R. B., 2005. Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets. *J. Mater. Chem.*, 15, 974.
- Wallace, P. R., 1947. The band theory of graphite. *Phys. Rev.* 71, 622.
- Wang, X.; Li, X.; Zhang, L.; Yoon, Y.; Weber, P. K.; Wang, H.; Guo, J.; Dai, H. 2009. N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia. *Science*, 324 (5928), 768-771.
- Wang, F., 2011. Controlling inelastic light scattering quantum pathways in graphene. *Nature*, 471, 617-620.
- Wasserscheid, P., and Welton, T., 2002. *Ionic Liquids in Synthesis*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA.
- Wintterlin, J., Bocquet, M.-L., 2009. Graphene on metal surfaces. *Surf. Sci.*, 603, 1841.
- Wonbong C., Indranil L., Raghunandan S. & Yong Soo K. 2010. Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Solid state and materials sciences*, 35, 52-71.
- Wu, Y. H., Yu, T., Shen Z. X., 2010. Two-dimensional carbon nanostructures: Fundamental properties, synthesis, characterization, and potential applications. *Journal Of Applied Physics*, 108, 071301.
- Yang, H., 2010. Isolation of a small carbon nanotube. *Angew., Chem. Int. Ed.* 49, 886.
- Yoon, Y. S., Cho, W. I., Lim, J. H., Choi, D. J., 2001. Solid-state thin-film supercapacitor with ruthenium oxide and solid electrolyte thin films. *Journal of Power Sources*, 101, 126-129.
- Yoon, D., Moon, H., Son, Y.-W., Samsonidze, G., Park, B. H., Kim, J. B., Lee, Y., Cheong, H., 2008. Strong polarization dependence of double resonant raman intensities in graphene. *Nano Lett.* 8, 4270.
- Yu, A., Chabot, V., Zhang, J., 2013. *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Yu, Q., Lian, J., Siriponglert, S., Li, H., Chen, Y. P., Pei, S.-S., 2008. Graphene Segregated On Ni Surfaces and Transferred to Insulators. *Applied Physics Letters*, 93, 113103.
- Zhan, D., Yan, J.X., Ni, Z. H., Sun, L., Lai, L.F., Liu, L., Liu, X.Y., Shen, Z.X., 2015. Bandgap-Opened Bilayer Graphene Approached by Asymmetrical Intercalation of Trilayer Graphene. *American chemical society*, 11, No. 9-10, 1177-1182.

- Zhang, Y.B., Small, J.P., Pontius, W.V., Kim, P., 2005. Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices. *Appl Phys Lett.*, 86(7), 073104.
- Zhang, Y. B., Tan, Y. W., Stormer, H. L., and Kim, P., 2005. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature London*, 438, 201-204.
- Zhao, W., Tan, P. H., Liu, J., and Ferrari, A. C., 2011. Intercalation of Few-Layer Graphite Flakes with FeCl₃: Raman Determination of Fermi Level, Layer by Layer Decoupling, and Stability. *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 5941–5946.
- Zhiqiang ,T., Zhuchen, L., Yongfeng, L., Fan, Y., Liqiang, Z., Zhen, Z., Chunming X., Shangfei W., Hongwen L., Haitao Yangb, Pierre R., 2014. Controllable growth of 1–7 layers of graphene by chemical vapour deposition. *Carbon*, 73,252–258.
- Zhong, C., 2015. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews* 44,7484–7539.

ÖZGEÇMİŞ

ADI-SOYADI	Pınar KÖÇ
LİSANS 1 (MEZUN)	Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi/Fizik Bölümü
LİSANS 2 (DEVAM)	Erzurum Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi /Elektrik Elektronik Mühendisliği
1.MASTIR (MEZUN)	Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü/Katıhal Fiziği
2.MASTIR (MEZUN)	Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Nanobilim ve Nanoteknoloji Mühendisliği/Nanomalzeme
DOKTORA 1	Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü/Katıhal Fiziği
DOKTORA 2 (DEVAM)	Gazi Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği