



**T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞANÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**KRİYOJENİK SICAKLIKTAKİ GRAFEN OKSİT YAPISININ
GÜMÜŞ ATOMLARI İLE KATKILANDIRILMASI VE
PLAZMONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Zeliha Kübra ŞEŞEN

**Danışman
Prof. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU**

**RİZE
2024**

KABUL VE ONAY

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalında, Prof. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU danışmanlığında, Zeliha Kübra ŞEŞEN tarafından hazırlanan *Kriyojenik Sıcaklıkta Grafen Oksit Yapısının Gümüş Atomları ile Katkılandırılması ve Plazmonik Özelliklerinin İncelenmesi* adlı bu tez çalışması, 10/06/2024 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği/oy çokluğu ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Ünvanı, Adı SOYADI	İmza
Başkan	: Prof. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU	
Üye	: Prof. Dr. Mehmet KAYA	
Üye	: Prof. Dr. Ercüment YÜZÜAK	

ETİK BEYAN

Enerji Sistemleri Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programından mezun olmak üzere teslim ettiğim “Kriyojenik Sıcaklıkta Grafen Oksit Yapısının Gümüş Atomları ile Katkılandırılması ve Plazmonik Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tezim, bilim ve araştırma etiği prensiplerine riayet edilerek tarafımdan yazılmıştır.

Tez çalışmamda, başka kaynaklardan aktarılan bütün bilgi ve alıntılar, Enstitünüz Tez Yazım Kılavuzuna uygun olarak açıkça gösterilmiştir. Kaynağı gösterilenler dışında kalan bütün bilgiler uygun araştırma yöntemi kullanılarak tarafımdan edinilmiş ve esere bu şekilde yansıtılmıştır. Şahsıma ait olmayan hiçbir bilgi, kasıt veya kusurlar, şahsıma aitmiş gibi gösterilmemiştir. İnternet kaynakları dâhil, sahibine/kaynağına atıf yapılmaksızın hiçbir bilgi kullanılmamıştır. Aksinin ortaya çıkması halinde doğacak bütün hukuki, idari, akademik ve etik sorumluluk tarafıma ait olacaktır. Eserin tesliminden sonra herhangi bir zamanda, bilim etiğine aykırılık tespit edilmesi ve / veya eserimle ilgili intihal veya intihal şeklinde anlaşılacak bir durumun ortaya çıkması halinde; Üniversiteniz ve eğitim kadronuzun hiçbir şekilde sorumlu tutulmayacağını hür irademle kabul, beyan ve taahhüt ederim.

10/06/2024

Zeliha Kübra ŞEŞEN

ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında gümüş (Ag) atomları yenilikçi bir yöntem kullanılarak grafen oksit (GO) yapısına katkılандırıldı ve GO yapısına plazmonik özellik kazandırıldı. Çalışmanın ilk aşamasında grafit tozu Modifiye Hummers yöntemi kullanılarak grafen oksit (GO) yapısına dönüştürüldü. XRD ve SEM ölçümlerinden üretilen numunenin GO yapısında olduğu görüldü. Daha sonra tablet haline dönüştürülmüş GO yapısı vakum ortamında 200 K altlık sıcaklığında Ag atomlarıyla kaplandı. Elde edilen GO/Ag ikili yapısının optiksel ölçümlerinde yüzey plazmon rezonans (SPR) olayının 450 nm dalga boyunda gerçekleştiği tespit edildi. SEM görüntülerinde GO/Ag numunesinin GO numunesine kıyasla daha katmanlı yapıya sahip olduğu görüldü. Bununla birlikte GO/Ag numunesine ait XRD spektrumunda gümüş oksit (Ag_2O , Ag_2O_3) ve metalik gümüş (Ag) atomlarına ait yansıma piklerine rastlandı. Raman spektrumlarında I_D/I_G oranının GO yapısına ($I_D/I_G:0,89$) kıyasla GO/Ag ikili yapısında daha düşük değerde olduğu ($I_D/I_G:0,82$) hesaplandı. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi kullanılarak farklı dalga boylarında (oda, 366 nm, 450 nm) aydınlatılmış numunelerin yük transfer dirençleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlarda yük transfer dirençlerinin aydınlatma değerine bağlı olarak değiştiği görüldü. Daha sonra p-Si kristal altlık yüzeyinde kimyasal püskürtme yöntemi kullanılarak Al/p-Si/GO/In ve Al/p-Si/GO+Ag/In diyotları oluşturuldu. Oluşturulan diyotların karakteristik özellikleri karanlık ve aydınlık ortamlarda incelendi ve Ag içerikli diyotların daha uygun karakteristik özelliklere sahip olduğu tespit edildi.

Tez çalışmam süresince, bana olan desteğini her daim hissettiren saygıdeğer danışmanım Sayın Prof. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU'na, maneviyatını üzerimden eksik etmeyen saygıdeğer hocam Doç. Dr. Derya BAL ALTUNTAŞ'a, deney aşamasında desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Mehmet KAYA'ya, çalışmamın her sürecinde destek olan Arş. Gör. Melih MANİR'a ve tüm eğitim hayatım boyunca üzerimden hiçbir desteklerini ve güvenlerini esirgemeyen sevgili aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Zeliha Kübra ŞEŞEN

2024/RİZE

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	I
ETİK BEYAN.....	II
ÖN SÖZ	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÖZET	VI
ABSTRACT.....	VII
KISALTMALAR.....	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	XI
ŞEKİLLER LİSTESİ	XII
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	3
1.1. Literatür Özeti	3
1.2. Grafen Oksit.....	12
1.2.1. Grafen Oksidin Sentezlenmesi	13
1.2.2. Grafen Oksidin Karakterizasyonu	15
1.2.3. Grafen Oksidin Kullanım Alanları	16
1.3. Katılarda Bant Teorisi	17
1.3.1. Bant Yapısı	18
1.3.2. Fermi Enerji Seviyesi	19
1.4. Metallerin Elektromanyetik Özellikleri	20
1.4.1. Yüzey Plazmon Rezonans Teorisi (SPR).....	21
1.4.2. Gümüş Nanoparçacıklar (AgNP) ve Optik Özellikleri	25
1.5. Yarıiletkenler.....	26
1.5.1. Saf Yarıiletkenler	26
1.5.2. Katkılı Yarıiletkenler.....	27
1.5.2.1. N-tipi Yarıiletkenler	27
1.5.2.2. P-tipi Yarıiletkenler	27
1.6. Metal-Yarıiletken Kontaklar	28
1.6.1. P-tipi Yarıiletken/Metal Kontaklar.....	29
1.6.1.1. P-tipi Yarıiletken/Metal Doğrultucu Kontaklar.....	29
1.6.1.2. P-tipi Yarıiletken/Metal Omik Kontaklar.....	31

1.6.2. N-tipi Yarıiletken/Metal Kontaklar	31
1.6.2.1. N-tipi yarıiletken/Metal Doğrultucu Kontak	31
1.6.2.2. N-tipi yarıiletken/Metal Omik Kontak	32
1.7. İnce Film Teknolojisi	33
1.7.1. İnce Film Üretim Yöntemleri	33
1.7.2. İnce Film Oluşumu ve Büyüme Mekanizmaları	34
1.7.3. Yapısal Bölge Modeli ve Soliton Dalga.....	36
1.7.4. Soğuk Altlık Yöntemi ile İnce Film Üretimi.....	37
1.7.5. Kimyasal Püskürtme Yöntemi ile İnce Film Üretimi.....	39
1.8. Analiz Sistemleri	40
1.8.1. X-Işınlari Difraktometresi (XRD)	40
1.8.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	41
1.8.3. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR)	41
1.8.4. Raman Spektroskopisi.....	41
1.8.5. Ultraviyole-Görünür Spektroskopi (UV-Vis)	42
1.8.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	43
1.8.7. I-V Karakterizasyonu	45
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	47
2.1. Grafen Oksitin (GO) Sentezlenmesi	47
2.2. Soğuk Altlık Yöntemi ile Ag kaplama.....	48
2.3. Kimyasal Püskürtme Yöntemi ile Diyot Hazırlanması.....	50
3. BULGULAR.....	51
3.1. XRD Analizi	51
3.2. SEM Analizi.....	54
3.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi.....	55
3.4. Raman Spektroskopisi Analizi.....	57
3.5. UV-Vis Spektroskopisi Analizi	61
3.6. EIS Analizi	62
3.7. I-V Ölçümü	65
4. SONUÇ.....	70
5. ÖNERİLER.....	71
KAYNAKÇA.....	72

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ana Bilim Dalı : Enerji Sistemleri Mühendisliği

Tez Türü : Yüksek Lisans

Danışman : Prof. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU

Hazırlayan : Zeliha Kübra ŞEŞEN

Yıl : 2024

Sayfa Sayısı :78

ÖZET

KRİYOJENİK SICAKLIKTA GRAFEN OKSİT YAPISININ GÜMÜŞ ATOMLARI İLE KATKILANDIRILMASI VE PLAZMONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu tez çalışmasında grafen oksit (GO) yapısı ilk kez kriyojenik sıcaklıkta (200 K) gümüş (Ag) atomlarıyla katkılılandırıldı ve elde edilen ikili yapıya (GO/Ag) plazmonik özellik kazandırıldı. Bu doğrultuda Modifiye Hummers yöntemi kullanılarak Sigma-Aldrich marka grafit tozundan grafen oksit (GO) üretimi gerçekleştirildi. Üretilen numunede GO yapısının tespiti için X-ışınları kırınımı difraktometresi (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri yapıldı. Analiz sonuçları, üretilen numunelerin GO yapısında olduğu gösterdi. Daha sonra GO tozu pres makinesi yardımıyla tablet haline getirildi ve tabletlerin yüzeyleri soğuk altlık yöntemi kullanılarak Ag ile kaplandı. Elde edilen Ag katkılı (GO/Ag) ve katkısız (GO) yapıların optiksel ölçümleri yapıldı ve yasak enerji bant aralıkları (E_g) hesaplandı. Ag katkılı ve katkısız örneklerde yüzey plazmon rezonans (SPR) olayının 450 nm dalga boyunda gerçekleştiği optiksel ölçümlerle tespit edildi. XRD desenlerinde GO/Ag ikili yapısında gümüş oksit (Ag_2O , Ag_2O_3) ve metalik gümüş (Ag) atomlarına ait yansıma piklerine rastlandı. SEM görüntülerinde GO/Ag yapısının katman sayısının GO'ya kıyasla daha fazla olduğu görüldü. FT-IR analizlerinden GO yapısına ait (karbon, oksijen, hidrojen) çeşitli bağlantı titreşimlerinin ($3222, 1719, 1619, 1407, 1155, 1035, 874 \text{ cm}^{-1}$) olduğu tespit edildi. Bununla birlikte Raman analizlerinde GO/Ag yapısında kusur yoğunluğunun azaldığı I_D/I_G değerlerinden hesaplandı. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi ile farklı dalga boylarında aydınlatılan (oda, 366 nm ve 450 nm) numunelerin Nyquist eğrileri elde edildi ve yük transfer dirençleri hesaplandı. EIS sonuçları, GO/Ag'nin yük transfer direncinin dalga boyuna bağlı olarak değiştiğini gösterdi. Çalışmanın ikinci aşamasında Al/p-Si/GO/In ve Al/p-Si/GO+Ag/In diyotları oluşturuldu. Diyotların akım-gerilim (I-V) karakteristikleri karanlık ve aydınlık (93 mW/cm^2) ortamlarda incelendi. Elde edilen sonuçlar gümüş katkılı Al/p-Si/GO+Ag/In diyotunun daha iyi elektriksel özellikler sergilediğini göstermiştir. Yapılan bu tez çalışması sonucunda yeni yöntemle elde edilen plazmonik özellikli GO/Ag yapılarının elektronik aygıt üretiminde kullanılmasının uygun olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Grafen oksit, kriyojenik etki, SPR, Ag-nanoparçacıkları.

Recep Tayyip Erdogan University Institute of Graduate Studies

Department : Energy Systems Engineering

Thesis Type : Master's Thesis

Supervisor : Prof. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU

Author : Zeliha Kübra ŞEŞEN

Year : 2024

Pages : 78

ABSTRACT

DOPING OF GRAPHENE OXIDE STRUCTURE WITH SILVER ATOMS AT CRYOGENIC TEMPERATURE AND INVESTIGATION OF ITS PLASMONIC PROPERTIES

In this thesis, graphene oxide (GO) structure was doped with silver (Ag) atoms at cryogenic temperature (200 K) for the first time and the obtained binary structure (GO/Ag) was given plasmonic properties. In this direction, graphene oxide (GO) production was carried out from Sigma-Aldrich brand graphite powder using the Modified Hummers method. X-ray diffraction diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM) analyses were performed to determine the GO structure in the produced sample. The analysis results showed that the produced samples had a GO structure. Then, GO powder was made into tablets with the help of a press machine and the surfaces of the tablets were coated with Ag using the cold substrate method. Optical measurements of the obtained Ag-doped (GO/Ag) and undoped (GO) structures were made and forbidden energy band gaps (E_g) were calculated. It was determined by optical measurements that the surface plasmon resonance (SPR) event occurred at a wavelength of 450 nm in the Ag-doped and undoped samples. In XRD patterns, reflection peaks belonging to silver oxide (Ag_2O , Ag_2O_3) and metallic silver (Ag) atoms were observed in the GO/Ag binary structure. SEM images showed that the number of layers of the GO/Ag structure was higher than that of GO. From FT-IR analyses, it was determined that there were various bond vibrations ($3222, 1719, 1619, 1407, 1155, 1035, 874\text{ cm}^{-1}$) belonging to the GO structure (carbon, oxygen, hydrogen). Moreover, in Raman analyses, it was calculated from the I_D/I_G values that the defect density in the GO/Ag structure decreased. Nyquist curves of the samples illuminated at different wavelengths (room, 366 nm and 450 nm) were obtained by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method and their charge transfer resistances were calculated. EIS results showed that the charge transfer resistance of GO/Ag changed depending on the wavelength. In the second stage of the study, Al/p-Si/GO/In and Al/p-Si/GO+Ag/In diodes were created. The current-voltage (I-V) characteristics of the diodes were examined in dark and bright (93 mW/cm^2) environments. The results obtained showed that the silver-doped Al/p-Si/GO+Ag/In diode exhibited better electrical properties. As a result of this thesis study, it was seen that the plasmonic GO/Ag structures obtained with the new method were suitable for use in electronic device production.

Keywords: Graphene oxide, cryogenic effect, SPR, Ag-nanoparticles.

KISALTMALAR

$\text{\AA}$	:	Angström
A	:	Amper
A^*	:	Richardson sabiti
Ag	:	Gümüş
Al	:	Alüminyum
AFM	:	Atomik kuvvet mikroskobu
Au	:	Altın
BET	:	Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı analizi
c	:	Işık hızı
cm	:	Santimetre
C-V	:	Kapasitans-gerilim
d	:	Düzlemler arası mesafe
d_p	:	Girişim derinliği
dak.	:	Dakika
λ	:	Dalga boyu
ϵ	:	Dielektrik katsayısı
ϵ_0	:	Dielektrik sabiti
E_a	:	Akseptör enerji seviyesi
E_d	:	Donör enerji seviyesi
E_F	:	Fermi enerji seviyesi
E_g	:	Yasak enerji bant aralığı
E_v	:	Valans bandının üst enerji seviyesi
E_c	:	İletim bandının alt enerji seviyesi
eV	:	Elektronvolt
EDX	:	Enerji dağılım X-ışını spektrometresi
EIS	:	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
FBB	:	Fiziksel buhar biriktirme
FESEM	:	Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu
FT-IR	:	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
G-V	:	İletkenlik-gerilim

GO	:	Grafen oksit
GO/Ag	:	Gümüş katkılı grafen oksit
H ₂ O ₂	:	Hidrojen peroksit
H ₂ SO ₄	:	Sülfirik asit
HCl	:	Hidroklorik asit
HRTEM	:	Yüksek çözünürlüklü TEM
h ν	:	Foton enerjisi
InP	:	İndiyum fosfat
I	:	Akım
I-V	:	Akım-gerilim
kHz	:	Kilohertz
k	:	Boltzman sabiti
K	:	Kelvin
KBB	:	Kimyasal buhar biriktirme
KMnO ₄	:	Potasyum permanganat
LSPR	:	Lokalize yüzey plazmon rezonans
mM	:	Milimolar
ml	:	Mililitre
M	:	Molar
MOF	:	Metal organik çerçeve
MOSFET	:	Metal-oksit yarıiletkenli alan etki transistörü
n	:	İdealite faktörü
nm	:	Nanometre
η	:	Kırınım açısı indeksi
Ω	:	Ohm
NaNO ₃	:	Sodyum nitrat
ϕ	:	İş fonksiyonu
Φ_b	:	Bariyer yüksekliği
rGO	:	İndirgenmiş grafen oksit
q	:	Elektron yükü
R _{ct}	:	Yük transfer direnci
sa.	:	Saat

SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
Si	:	Silisyum
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
SPR	:	Yüzey plazmon rezonansı
t_c	:	Kristal tanecik boyutu
T	:	Sıcaklık
TE	:	Termoionik emisyon
TEM	:	Geçirgen Elektron Mikroskobu
UV	:	Ultraviyole
UV-Vis	:	Ultraviyole-görünür spektroskopisi
V	:	Volt
ω	:	Frekans
χ_s	:	Elektron yakınlığı
°C	:	Celcius
XRD	:	X-ışını difraktometresi

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1. GO Sentez Yöntemleri (Sun,2019).....	14
Tablo 2. GO ve GO/Ag numunelerinin XRD verileri.....	53
Tablo 3. FT-IR spektrumunda görülen pikler.	57
Tablo 4. Numunelere ait karanlık ortamda n , ϕ_b , I_0 , R_s ve R_{sh} değerleri.....	68
Tablo 5. Numunelere ait aydınlık ortamda n , ϕ_b , I_0 , R_s ve R_{sh} değerleri.....	69



ŞEKİLLER LİSTESİ

- Şekil 1.** Grafen oksidin dielektrik sabitinin $\epsilon''(u)$ 473K ve 873K arasındaki farklı sıcaklıklarda frekansa bağımlılığı (Riahi vd. 2020) 4
- Şekil 2.** Karanlık ve aydınlık altında oda sıcaklığında Gr/n-Si ve Gr/GO/n-Si Schottky foto-diyotunun akım-gerilim eğrisi (Wang vd., 2020) 5
- Şekil 3.** Cr/GO–Fe₃O₄NPs/n-Si cihazının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak a)500 kHz frekansında gerçekleştirilen sıcaklığa bağlı iletkenlik - voltaj grafikleri ve b) çeşitli ön gerilimlerdeki iletkenlik-sıcaklık grafikleri (Gümüş ve Aydoğan, 2021). 6
- Şekil 4.** Ag/GO katkılı NiO/p-Si yapısının karanlık ve ışık kaynağı altında ileri ve geri polarizasyon akım-gerilim özellikleri (Özerli vd., 2017)..... 7
- Şekil 5.** Brodie, Staunmaider ve Hummer yöntemleri kullanılarak grafitten sentezlenen grafen oksit şematik gösterimi (Adetayo ve Runsewe, 2019). 12
- Şekil 6.** Geliştirilmiş Hummers Yöntemi ve Optimize edilmiş Hummers Yöntemi kullanılarak sentezlenen GO'ya karşılık gelen XRD spektrumları (Lavin-Lopez vd., 2016). 13
- Şekil 7.** Karbon kristalinde enerji bantlarının oluşumu (Eşgin,2014). 18
- Şekil 8.** Saf bir yarıiletkenin a) T=0K b) T>0K için şematik enerji bant diyagramı (Çağlar,2001). 19
- Şekil 9.** f(E) fonksiyonun E enerjisine göre değişimi (Gölcür,2012). 20
- Şekil 10.** İletim elektronlarının oluşturduğu yük bulutunun çekirdeğe göre yer değiştirmesi (Candan, 2022). 22
- Şekil 11.** Yüzey plazmonlarının şematik gösterimi (Çalışkan, 2014). 22
- Şekil 12.** Dielektrik sınırda gerçekleşen toplam iç kırınım (Dibekkaya, 2015). 24
- Şekil 13.** Bazı metalik nanoparçacıkların yüzey plazmon soğurma bantları (Scaiano vd., 2012). 25
- Şekil 14.** P-tipi yarıiletken/Metal Doğrultucu kontak. a)Kontak öncesi enerji-bant diyagramı b)Kontak sonrası denge durumu (Karagöz,2018). 30
- Şekil 15.** N-tip yarıiletken/Metal doğrultucu kontak. a) Kontak öncesi enerji bant diyagramı. b)Kontak sonrası denge durumu (Karagöz,2018). 32

Şekil 16. İnce Film Üretim Yöntemleri.....	34
Şekil 17. Film büyüme modları. ML mono-tabaka sayısını ifade etmektedir (Kaiser,2002).	35
Şekil 18. Soğuk altlık cihazı şematik gösterim (1.Pencere ayar kolu, 2.Vakum çember yükseklik ayar kolu, 3.Sıvı azot girişi, 4. Termo-çift, 5.Ayarlanabilir pencere, 6. Kuartz reaktör, 7.Vakum çemberi, 8.Buharlaştırıcı kaynak) (Manır vd., 2023).	37
Şekil 19. Kimyasal püskürtme yönteminin şematik olarak gösterimi (Filipovic vd., 2013).	39
Şekil 20. Raman saçılma durumları (Yakut vd., 2022).	42
Şekil 21. 3 elektrotlu elektrokimyasal bir sistemde kullanılan elektrotlar (Soğancı, 2019).	44
Şekil 22. a) Modifiye Hummers yöntemi ile elde edilen GO bulamacı. b) Santrifüj işlemi sonrası GO numunesi. c) Kurutulan GO numunesi.	48
Şekil 23. Soğuk altlık yöntemi için kullanılan cihaz.	48
Şekil 24. Ag kaplama üretim aşamalarının şematik görünümü.	49
Şekil 25. a) Al/p-Si/GO/In b) Al/p-Si/GO+Ag/In diyot yapıları.	50
Şekil 26. Rigaku marka SmartLab X-ışını difraktometresi.	51
Şekil 27. GO numunesinin XRD verisi.	52
Şekil 28. GO/Ag numunesinin XRD verisi	53
Şekil 29. JEOL marka JSM-6510 model taramalı elektron mikroskobu.	54
Şekil 30. a) GO, b) GO/Ag numunelerine ait SEM görüntüleri.	54
Şekil 31. a) GO numunesine ait 30000 büyütme SEM görüntüsü, b) GO/Ag numunesine ait 30000 büyütme SEM görüntüsü, c) ImageJ ile hesaplanan GO parçacık boyutu d)) ImageJ ile hesaplanan GO/Ag parçacık boyutu. .	55
Şekil 32. Perkin-Elmer Spectrum 100 spektrofotometre cihazı.	56
Şekil 33. a) GO ve b) GO/Ag numunelerine ait FT-IR spektrumları.	57
Şekil 34. WITech alpha 300R model spektroskopi cihazı.	58
Şekil 35. GO ve GO/Ag numunelerinin Raman Spektrumu.	58
Şekil 36. GO'nun Dekonvolüsyon Spektrumu.	59
Şekil 37. GO/Ag'nin Dekonvolüsyon Spektrumu.	60
Şekil 38. GO ve GO/Ag numunelerinin Raman spektrumları.	61

Şekil 39. SpektraMax M5 UV-Vis. spektrofotometresi.	61
Şekil 40. GO ve GO/Ag numunelerinin optik geçirgenlik eğrileri.....	62
Şekil 41. Elektrokimyasal ölçümler için kullanılan cihaz.	63
Şekil 42. $[R(C[R(RQ)])(RQ)]$ eşdeğer devresi.....	63
Şekil 43. GO, GO/Ag, GO/Ag 366 nm ve GO/Ag 450 nm Nyquist eğrilerinin karşılaştırılması.....	64
Şekil 44. Numunelere ait yük transfer direnci değerleri.....	65
Şekil 45. Elektriksel ölçümler için kullanılan cihaz.	65
Şekil 46. Diyot yapılarına ait I-V grafikleri.	66
Şekil 47. Al/p-Si/GO/In diyotunun aydınlık ve karanlık ortam logaritmik I-V grafiği.	67
Şekil 48. Al/p-Si/GO+Ag/In diyotunun aydınlık ve karanlık ortam logaritmik I-V grafiği.....	68

GİRİŞ

Grafit, hegzagonal yapıda sıralanmış karbon atomlarının katmanlar halinde bir araya gelmesiyle oluşan bir yapıdır. Andre Geim ve Kostya Novoselov, 2004 yılında yaptıkları çalışmada grafiti tek katman olarak üretmeyi başarmış ve oluşan yeni malzemeyi grafen olarak adlandırmışlardır. Elde edilen bu iki boyutlu yapı, tek bir atom kalınlığında olmakla birlikte en ince malzeme olarak kabul görmüştür (Onay, 2019). Yapılan çalışmalarda grafenin $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'lik geniş yüzey alanına, $200000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ değerinde yüksek mobiliteye ve yaklaşık 1 TPa 'lık Young modülüne sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca eşsiz optik ve elektriksel özellikleri, bilimsel çalışmalarda dikkatlerin grafen üzerine çekilmesini sağlamıştır (Zhu ve ark., 2010). Bu eşsiz özellikler, grafenin ince film üretimi, nanokompozit güçlendirme, elektrot yapımı, elektronik devre ve biyosensör yapımı gibi birçok uygulama alanında yerini almasını sağlamıştır. Bu bağlamda düşük maliyetli, yüksek miktarda grafenin üretilmesi önem kazanmıştır (Yazıcı vd., 2016). Grafenin sentezi endüstriyel ölçeklerde zor bir sürece sahip olduğundan grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) gibi türevlerinin sentezi ve kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır (URL-1).

GO, grafitin kimyasal işlemlerle oksidasyona uğratılmasının ardından dispersiyona tabi tutulması ve ardından pul pul dökülmesi sağlanarak elde edilen grafen türevidir. Yapısında bulundurduğu oksijen içerikli fonksiyonel gruplar (hidroksil, karboksi, karbonil, epoksi, karbonil, fenol, lakton, kinon) sebebiyle, atom yapısı hakkında farklı yapısal modeller mevcuttur. GO'nun sentez koşullarındaki ufak bir değişiklik, GO'nun farklı karakteristik (elektriksel, elektrokimyasal, mekanik) özellikler göstermesine neden olabilir. Dolayısıyla GO'nun üretim aşamasındaki aşamalar kontrol edilerek istenilen elektriksel özelliklere sahip GO elde edilebilir. Ayrıca GO'nun oksijenli fonksiyonel gruplar bulundurması, onu hidrofilik kılarak dispersiyona uygun hale getirir. Bu da GO'nun istenilen altlık üzerinde biriktirilerek iletken ince film yapımında kullanılmasını mümkün kılmaktadır (Chen vd., 2012).

Plazmonik davranış, metal ve dielektrik bir malzeme arasındaki yük yoğunluk salınımları sonucunda görülen bir olaydır. İki malzeme arasındaki yüzeyde ışık

fotonlarının sahip olduğu enerji, metalin serbest elektronlarının topluca uyarılmasını sağlayarak ara yüzeyde elektromanyetik bir alan yaratır. Elektromanyetik alanın genliği ara yüzeyde maksimum iken, metal ve dielektrik ortamlarda üstel olarak azalma gösterir. Azalma alanları evanescent alanlar olarak ifade edilir ve bu alanlar metal ve dielektrik malzemenin optik özelliğine bağlı olarak değişim gösterir. Işık fotonlarının sadece belirli bir rezonans dalga boyunda meydana gelen bu olguya yüzey plazmon rezonans (SPR) adı verilir. Nano boyutlara sahip altın ve gümüş metalleri de plazmonik davranış sergilemekte olup, bu özellikleri sayesinde optik sensör, biyosensör, algılama ve görüntüleme gibi birçok uygulama alanında gelişme sağlanmasına yol açmıştır (Alasağ Güleç, S., 2014; Candan, İ., 2022).

Yapılan bu tez çalışmasının ilk aşamasında Modifiye Hummers yöntemi kullanılarak grafit tozundan grafen oksit (GO) elde edildi. Elde edilen GO numunesi tablet haline getirilerek soğuk altlık yöntemiyle nano-boyutlu metalik gümüş (Ag) iyonlarıyla katkılandırıldı ve GO/Ag yapısı elde edildi. Daha sonra GO ve GO/Ag numunelerinin yapısal özellikleri X-Işını kırınımı difraktrometresi ölçümleri (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi. XRD analizi sonucunda GO numunesinde hegzagonal yapıya ait (001) düzleminden kaynaklanan $2\theta=9,4^\circ$ yansıma piki gözlemlendi. Bu yansıma piki, GO'nun oluşumunun ispatı olarak değerlendirildi. SEM analizleri incelendiğinde, GO yapısına yüklenen Ag taneciklerinin eşit nano-boyutlu kümelerden oluştuğu görüldü. Bu durum gözenekli GO yapısında etkili plazmonik sürecin gerçekleşmesini sağlayarak iletkenliğe katkıda bulundu. Çalışmanın bir diğer aşamasında kimyasal püskürtme yönteminden faydalanılarak p-silisyum (Si) kristal altlık yüzeyinde, Al/p-Si/GO/In ve Al/p-Si/GO+Ag/In diyotları oluşturuldu. Üretilmiş iki farklı içerikli diyotlarda elektriksel ve elektrokimyasal ölçümler yapıldı ve analiz edildi. Bu çalışmada, GO'ya Ag nanoparçacıkları katkılanarak SPR özelliği kazandırılmasıyla birlikte bu yapılar temelinde üretilen elektronik aygıtların karakteristik özelliklerine olan etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Literatür Özeti

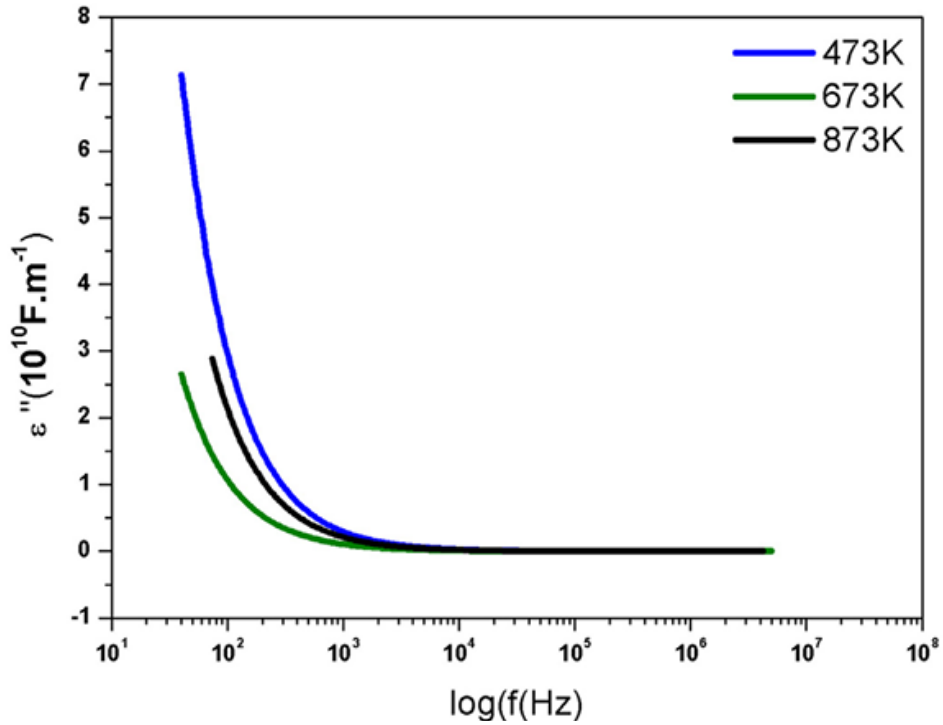
Çatır (2020), yaptığı çalışmada, modifiye Hummers yöntemi kullanarak grafitten grafen oksit (GO) sentezlenmiştir. Sentezlenen GO, n-tipi indiyum fosfat (n-InP) yarıiletkeni üzerine püskürtme yöntemiyle kaplanmıştır. Daha sonra yüksek vakum sisteminde GO filmin üzerine alüminyum (Al) buharlaştırılarak Al/GO/n-InP Schottky diyet yapısı oluşturulmuştur. GO filmin yapısal özelliklerini incelemek için XRD ölçümleri ve SEM ölçümleri yapılmıştır. XRD grafiğinde $2\theta=10,5^\circ$ piki gözlenmiş ve GO filmin literatüre uyumlu olduğu belirlenmiştir. Optik ölçümlerden elde edilen absorbans spektrumundan faydalanılarak GO'nun yasak enerji bant aralığı 3.36 eV olarak hesaplanmıştır. Al/GO/n-InP diyetunun I-V özellikleri, termiyonik emisyon (TE) modeli kullanılarak hesaplanmış ve referans Al/n-InP diyetunun I-V özellikleriyle karşılaştırılmıştır. Karanlık ortam ölçümlerinde Al/GO/n-InP diyetunun Al/n-InP diyetuna kıyasla daha küçük sızıntı akımına sahip olması, GO temelli diyet yapısında engel yüksekliğinin artışına atfedilmiştir. Al/GO/n-InP diyetunun, karanlık ve aydınlık ortam I-V grafikleri incelendiğinde ise ters beslem akımının ışık etkisiyle arttığı gözlenmiştir. Bu durumun ışık etkisiyle arayüzdeki taşıyıcı yoğunluğundaki artışından kaynaklandığı belirtilmiştir. Bu çalışmada Al/GO/n-InP diyetunun ışığa duyarlı davranış sergilediği ve GO yapılarının elektronik aygıtlarda kullanılmasının uygun olduğu ifade edilmiştir.

Yazıcı vd. (2016)'nın "Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (GO) Sentezi ve Karakterizasyonu" adlı çalışmada modifiye Hummers yöntemi kullanılarak grafitten grafen oksit sentezi gerçekleştirilmiştir. Yapılan XRD analizi neticesinde GO için $2\theta = 10,52^\circ$ piki elde edilmiştir. Enerji dağılım X-ışını spektrometresi (EDX) analizleri sonucunda GO yapısının %23,60 oranında oksijen ve %48,35 oranında karbon içerdiği gözlenmiştir. Bu sonuç, yapıdaki fonksiyonel grupların varlığını göstermiştir. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi sonucunda GO'nun içerdiği fonksiyonel grupların varlığı gözlenmiştir. Raman spektroskopisi analizi sonucunda I_D/I_G oranı 1,12 olarak hesaplanmıştır.

Jin (2009), yaptığı çalışmada, grafen oksit (GO) bazlı alan etkili transistörlerin I-V özellikleri incelenmiştir. GO, Brodie yöntemi kullanılarak

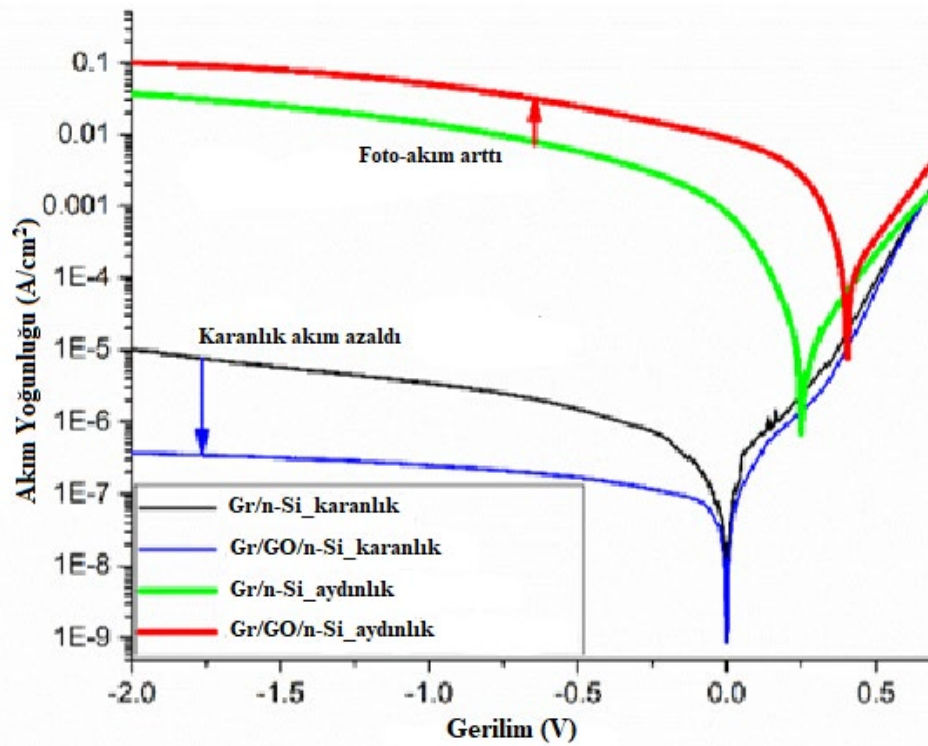
grafitten sentezlenmiştir. GO yapısı indirgenmeden Si altlıklar üzerinde grafen oksit temelli transistörler elde edilmiştir. GO temelli transistörlerin p-tipi yarıiletken özelliği gösterdiği gözlenmiştir. I-V özellikleri incelendiğinde iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığı, grafen oksit temelli alan etkili transistörlerin yarı iletken özelliklerini ve 2+3 boyutluluğunu doğrulamıştır.

Riahi vd. (2020), yaptıkları çalışmada, grafen oksidin (GO) sıcaklığa bağlı ve frekansa bağlı olarak elektriksel ve dielektrik özelliklerini araştırmıştır. Modifiye Hummers yöntemiyle elde edilen GO, pelet haline getirilerek iki gümüş elektrot arasına yerleştirilmiş ve empedans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Empedans ölçümlerinden AC, DC dielektrik sabiti ve kayıp faktörleri hesaplanmış ve GO'nun yüksek dielektrik sabiti $\epsilon_0(u)$ değerlerine sahip olduğu bildirilmiştir. Bu çalışmada GO'nun süper kapasitör davranışı sergilediği ve yarıiletken bileşikler için iyi bir aday olacağına ayrıca GO yapısının elektron sıçramasını kolaylaştırarak iletkenliği arttırdığı sonuçlarına varılmıştır.



Şekil 1. Grafen oksidin dielektrik sabitinin $\epsilon''(u)$ 473K ve 873K arasındaki farklı sıcaklıklarda frekansa bağımlılığı (Riahi vd. 2020)

Wang vd. (2020), yaptıkları çalışmada, grafen-silikon Schottky foto-diyotuna (Gr/n-Si) grafen oksit (GO) ara katmanı ekleyerek (Gr/GO/n-Si), GO'nun Schottky diyotun elektriksel performansına olan etkilerini incelemişlerdir. Elektriksel ölçümler sonucunda GO katmanının eklenmesinin foto-diyotun bariyer yüksekliğini ve şönt direncini arttırdığı ve dolayısıyla GO'nun karanlık şartlardaki ölçümlerde revizyon akımını bastırmasını sağladığı gözlemlenmiştir. Bu çalışma, GO'nun ışığa duyarlı aygıtlarda kullanılma olasılığını göstermiştir.

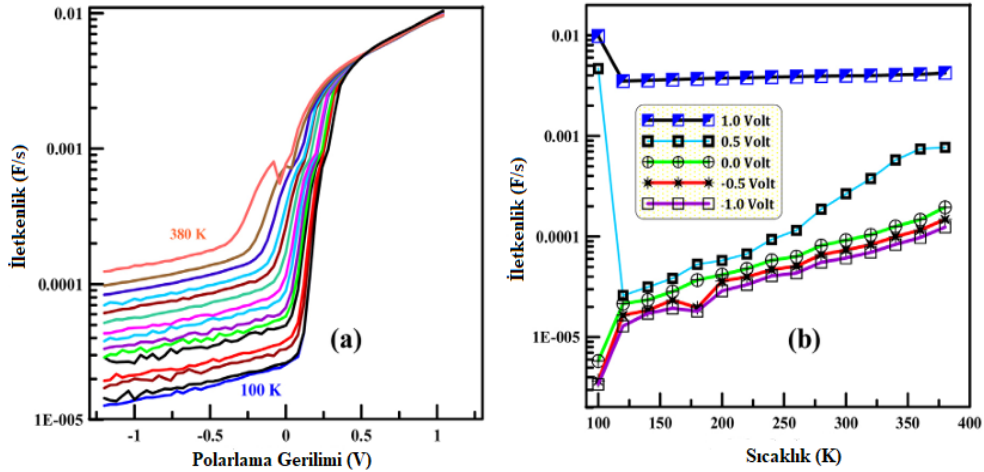


Şekil 2. Karanlık ve aydınlık altında oda sıcaklığında Gr/n-Si ve Gr/GO/n-Si Schottky foto-diyotunun akım-gerilim eğrisi (Wang vd., 2020)

Khamaj (2017), yaptığı çalışmada, modifiye Hummers yöntemi kullanarak grafitten GO elde etmiştir. GO'nun oluşumu UV-VİS spektroskopisi, XRD ve SEM kullanılarak kanıtlanmıştır. Döndürerek kaplama (sol-jel) yöntemi kullanarak SiO₂/Si altlık üzerine GO biriktirilerek GO ince filmi oluşturmuştur. GO ince filmlerin elektriksel özelliklerine ısı işlem etkisini incelemek için numunenin önce oda sıcaklığında transfer özellikleri incelenmiştir. Ardından numune Ar, N₂, O₂ gibi gazların bulunmadığı atmosferik ortam koşullarına sahip 85 °C'lik sıcak plakada 20

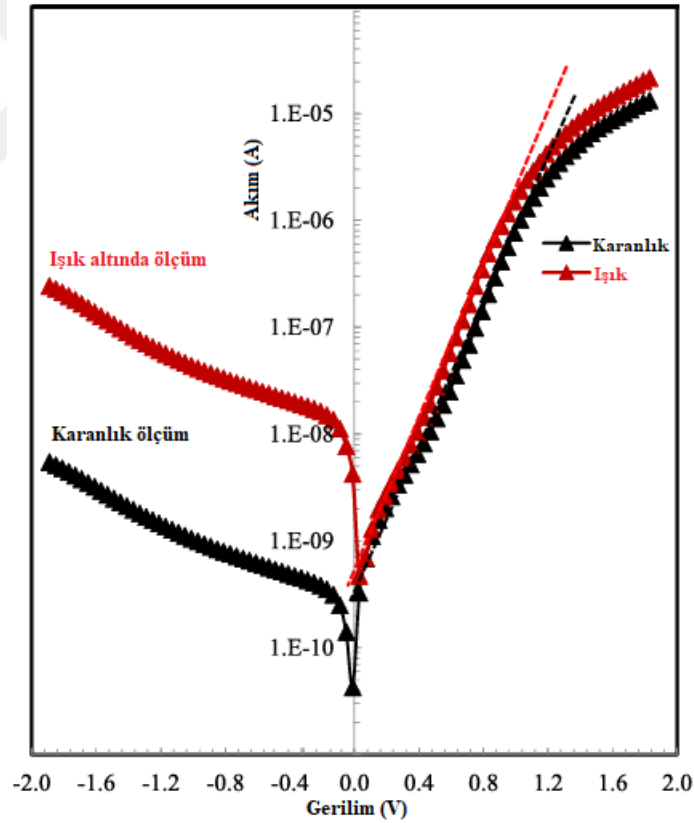
dk'lık ısıtılma işlemine tabi tutularak transfer özellikleri incelenmiştir. FT-IR analizi, ısıtılma işlemine tabi tutulmuş olan GO'nun yapısındaki fonksiyonel grupların azalmasını, GO'nun elektriksel iletkenliğini arttırdığını göstermiştir.

Gümüş ve Aydoğan (2021), yaptıkları çalışmada, döndürerek kaplama yöntemi kullanarak silisyum (Si) altlık üzerine Fe_3O_4 nanoparçacıkları katkılı grafen oksit tabakası (GO- Fe_3O_4 NP) kaplamışlardır. Omik kontakt için saf alüminyum (Al) metali kullanılmıştır. SEM, TEM ve EDX karakterizasyon teknikleri kullanılarak Fe_3O_4 nanoparçacıklarının GO üzerinde homojen dağılımı gözlemlenmiştir. Doğrultucu kontak oluşturmak için DC magnetron püskürtme yöntemiyle saf krom (Cr) metali GO- Fe_3O_4 NP yapısına buharlaştırılarak Cr/GO- Fe_3O_4 NPs/n Si cihazı elde edilmiştir. Oluşturulan cihazın sıcaklığa bağlı elektriksel özelliklerinin incelenmesi için 500 kHz'de 100–380°C aralığında kapasitans-gerilim (C–V) ve iletkenlik-gerilim (G–V) ölçümleri yapılmıştır. İncelemeler doğrultusunda sıcaklık değeri arttıkça bant aralığının değişmesine bağlı olarak bariyer yüksekliğinin azaldığı görülmüştür. Bu sonuçtan yola çıkılarak Cr/GO- Fe_3O_4 NPs/n Si cihazının termal sensörler, metal oksit yarıiletkenli alan etki transistörü (MOSFET) gibi farklı uygulama alanları için kullanımının uygun olduğu kanısına varmışlardır.



Şekil 3. Cr/GO- Fe_3O_4 NPs/n-Si cihazının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak a)500 kHz frekansında gerçekleştirilen sıcaklığa bağlı iletkenlik - voltaj grafikleri ve b) çeşitli ön gerilimlerdeki iletkenlik-sıcaklık grafikleri (Gümüş ve Aydoğan, 2021).

Özerli vd. (2017), yaptıkları çalışmada, kimyasal yöntemle grafen oksit katkılı nikel oksit nanokompozitleri (GO-NiO) oluşturmuştur. Daha sonra p-Si altlık üzerine döndürerek kaplama yöntemi kullanılarak GO-NiO nanokompoziti kaplanmıştır. Elde edilen yapıya gümüş (Ag) termal olarak buharlaştırılmış ve Ag/GO-NiO/p-Si heteroeklemi elde edilmiştir. Ölçüm çalışmalarında Ag/GO-NiO/p-Si heteroekleminin elektriksel ve fotovoltaiik özellikleri incelenmiştir. Aydınlık ortamda ölçülen bariyer yüksekliğinin karanlık ortamda ölçülen bariyer yüksekliğinden düşük olması, aydınlık ortamda ışık kaynağının yapıda ekstra yük taşıyıcı oluşturmasını sağlayarak yük taşıyıcılarının bariyeri daha kolay aşmasıyla ve yapının daha ideal davranış sergilemesiyle ifade edilmiştir. Yapının ışığa duyarlılık özelliği gösterdiği ve optoelektronik devrelerde kullanımının uygun olduğu belirtilmiştir.



Şekil 4. Ag/GO katkılı NiO/p-Si yapısının karanlık ve ışık kaynağı altında ileri ve geri polarizasyon akım-gerilim özellikleri (Özerli vd., 2017)

Hong vd. (2019), yaptıkları çalışmada, grafen oksit içeriğinin metal organik çerçeve (MOF) üzerindeki elektrokimyasal özelliklerini incelemiştir. İçerisinde farklı grafen oksit kütleleri barındıran (0,1, 0,2 ve 0,3 gram GO) Ni-Co-MOF'lar üretilmiştir. Çalışma sonucunda en yüksek spesifik kapasitans 0,2 gram grafen oksit içeren Ni-Co-MOF'ta gözlenmiştir. Ayrıca Ni-Co-MOF'a kıyasla Ni-Co-MOF/GO kompozitlerinin daha yüksek iyon difüzyon hızına ve daha düşük dirençli elektron taşınımına sahip olduğu gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bu malzemelerin yüksek performanslı süper kapasitör elektrot malzemeleri olarak kullanılmasının uygun olduğu belirtilmiştir.

Obodo vd. (2022), yaptıkları çalışmada, hidrotermal yöntem kullanılarak süper kapasitör uygulamalarında kullanılmak üzere grafen oksit (GO) içeren GO/Co₃O₄, GO/NiO, GO/Co₃O₄/NiO elektrotlarını üretmiş ve bu elektrotların elektrokimyasal analizlerini incelemiştir. Analizler doğrultusunda en iyi spesifik kapasitansa GO/Co₃O₄ kompozit elektrodunun sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca GO/Co₃O₄, GO/NiO, GO/Co₃O₄/NiO elektrotlarının absorpsiyonlarının elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde azaldığı ve yakın kızılötesi bölgeye doğru gidildikçe arttığı görülmüştür.

Lokman vd. (2014), yaptıkları çalışmada, SPR sensörlerinin kurşun metaline (Pb(II)) gösterdikleri tepkiyi incelemek üzerine altın-kitosan (Au/CS) ve altın-kitosan-grafen oksit (Au/CS/GO) olmak üzere iki tür kompozit malzeme ile kaplanmıştır. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri Au/CS/GO filmlerinin Au/CS ince filmlerinden yaklaşık 15 kat daha pürüzlü olduğunu göstermiştir. Pürüzlülük seviyesindeki yükselmenin, GO'nun sahip olduğu fonksiyonel gruplardan kaynaklandığı belirlenmiştir. Bu pürüzlülük özelliği Pb (II) iyonlarının filmlere adsorpsiyonunu artırarak Au/CS/GO nano yapılı ince filmin SPR hassasiyetinin daha yüksek olmasını sağlamıştır.

Kumar vd. (2014), yaptıkları çalışmada Ag ve Au-Ag alaşımını kimyasal püskürtme yöntemi ile şeffaf altlıklar üzerine biriktirerek nanoparçacık filmler oluşturmuşlardır. Oluşturulan filmlerde çözelti hacminin miktarı değiştirilerek çözelti hacminin yüzey plazmon rezonans (SPR) olayına etkisi incelenmiştir. Ayrıca püskürtme işleminde püskürtme başlığına elektrik alanı uygulanarak Ag nanoparçacıklarının SPR özelliğinin ayarlanması hedeflenmiştir. Ag filmlerin

elektrik alan etkisine bağılı SPR özelliğı incelendiğinde gerilim artmasıyla SPR pikinin 434 nm'den 406 nm'ye kaydığı gözlenmiştir. Bu durum, gerilimin artmasıyla uygulanan spreyl damlalarının incilmesiyle açıklanmıştır. Çözelti hacmine bağılı değışime bakıldığında Ag nanoparçacıklı filmlerde çözelti hacmi arttıkça SPR bandında kırmızıya doğru (408 nm'den 432 nm'ye) kayma gözlenmiştir. Au-Ag alaşımlı farklı çözelti miktarları ile oluşturulan filmlerin soğurma spektrumlarında ise SPR pikinin saf Ag (415 nm) ve saf Au'nun (525 nm) SPR piki arasında değıştiğı gözlenmiştir. Bu değışimlerin alan parçacık-parçacık etkileşimlerinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Çalışma sonucunda kimyasal püskürtme tekniğı kullanılarak elde edilen Ag filmlerinin SPR özelliklerinin önemli ölçüde ayarlanabileceğı ifade edilmiştir.

Kumar ve Ahmad (2015), yaptıkları çalışmada spreyl piroliz ile cam slaytların üzerine TiO₂ biriktirmişlerdir. Ardından TiO₂ filmlerini tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra aynı biriktirme koşullarında TiO₂ filmi üzerine altın (Au) nanoparçacıklarını biriktirilmiştir. Elde edilen Au nanoparçacıklı TiO₂ filmi tekrardan tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Tavlama sıcaklığının altın nanoparçacıklarının plazmonik özellikleri üzerindeki etkisinin incelemesi için Ultraviyole-Görünür Spektroskopisi (UV-Vis) kullanılmıştır. Analiz sonucunda Au-TiO₂ filminin lokalize yüzey plazmon rezonans (LSPR) pikinin tavlama öncesi 561,8 nm'de olduğu görülürken, tavlama sonrasında 493,7 nm'ye kaydığı gözlenmiştir. Bu durum Au nanoparçacıklarının tanecik boyutunun büyümesine yorulmuştur. Ayrıca alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) görüntüleri de tavlama sonrası altın nanoparçacıkların tavlama sonrası tanecik boyutunun arttığını doğrulamıştır. Bu çalışmada soy metallerin plazmonik davranışlarının fotovoltajik ve optoelektronik alanındaki çalışmalar için önemli olduğu vurgulanmıştır.

Chalana vd. (2015), yaptıkları çalışmada RF magnetron püskürtme tekniğı ile Ag katkılı ZnS ince filmlerini üreterek Ag katkısının ince filmin yapısına etkilerini incelemişlerdir. Katkılama için farklı ağırlıklarda Ag (ağırlıkça %0, 1, 2, 5 ve 10) kullanılmıştır. XRD analizleri hegzagonal yapıya sahip ZnO'nun varlığını kanıtlamıştır. Bunun yanında XRD verilerinden yararlanılarak ZnS ince filmlerine Ag katkılanmasının ince filmin kristal kalitesinde bozulmalar meydana getirdiğı belirtilmiştir. AFM ve SEM analizlerinde Ag katkısının artırılmasıyla tane

boyutlarında küçülmeler olduğu görülmüştür. Optik ölçümlerde Ag katkısı arttıkça ince filmlerin geçirgenliğinin azaldığı gözlenmiştir. Bu azalmanın farklı sebeplerden olabileceğine değinilmiştir. Tane boyutunun küçülmesiyle artan tane sınır yoğunluğunun ince filmlerin geçirgenliğini azaltabileceği olması nedenlerden biri olarak verilirken diğer neden olarak Ag nanoparçacıklarının SPR etkisi gösterilmiştir.

Berlin ve John (2015), yaptıkları çalışmada sol-jel daldırarak kaplama tekniği kullanarak Au katkılı ZrO_2 ince filmleri oluşturmuştur. Optik ölçümlerde Au katkı yoğunluğunun artışına bağlı olarak SPR pikinin 610nm'den 654 nm'ye kadar kaydığı ve optik bant aralığının azaldığı gözlenmiştir. SPR pikinde gözlenen kaymanın Au tanecik boyutunun artmasından kaynaklı olduğu belirtilmiştir.

Arifuzzaman vd. (2024), yaptıkları çalışmada, sprey piroliz yöntemi ile cam altlıklar üzerine 450 °C'de saf tungsten trioksit (WO_3) ve değişen konsantrasyonlarda (%2, 4, 6, 8 ve 10) gümüş katkılı WO_3 (Ag: WO_3) ince filmleri üretmişlerdir. XRD analizinde saf WO_3 ve Ag: WO_3 filmlerinin hegzagonal yapıda olduğu gözlenmiştir. FESEM analizi değişen Ag katkı miktarının, ince filmin yüzey morfolojisinde önemli değişiklikler yarattığını göstermiştir. Numunelerin soğurma grafiklerine bakıldığında Ag katkı konsantrasyonu artışının, ince filmlerin soğurma katsayısını düşürdüğü ve film şeffaflığını azalttığı görülmüştür. Bunun sebebi olarak WO_3 ince filmlerine katkılanan Ag nanoparçacıklarının sergilediği yüzey plazmon rezonans (SPR) olayı gösterilmiştir. Bu çalışmada, WO_3 ince filmlerine Ag katkılanmasının optoelektronik teknolojisinde cihaz performansının artırılması için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Çakıcı (2020), hazırladığı çalışmada, grafen oksit bakır nano-partikülleri (GO:Cu) p tipi silisyum altlık üzerinde biriktirerek GO:Cu/p-Si ince filmler üretmiştir. Oluşturulan filmlerin karakteristik özelliklerini incelenmiş ve dolaylı bant aralığı 1,78 eV olarak hesaplanmıştır. Elektriksel ölçümler için doğrultucu kontak olarak altın (Au) ve omik kontak olarak alüminyum (Al) kullanılarak Au/GO:Cu/p-Si/Al diyot yapısı hazırlanmıştır. Au/GO:Cu/p-Si/Al diyotunun idealite faktörü 1,72 eV ve bariyer yüksekliği 0,81 eV olarak bulunmuştur. GO:Cu yapılarının kararlı bir doğrultma yapısına sahip olması, endüstriyel alanlarda foto-diyot yapımında kullanılmasına uygun olduğunu göstermiştir.

Singh vd. (2024), yaptıkları çalışmada, altın nanoparçacıklarının (Au NPS) GO temelli foto-dedektörler üzerindeki etkisini incelemiştir. Ayrıca çalışmada GO tabakaları farklı sıcaklıklarda tavlansak (85, 120, 230 °C) tavlama sıcaklığının GO'nun fonksiyonel grupları üzerine etkisi de incelenmiştir. En yüksek foto-akım değeri Au NPs katkılanmış GO temelli foto-dedektörde ölçülmüştür. Tavlansak GO numunelerinde oksijen içerkli fonksiyonel grupların azalmasıyla cihaz performansının düştüğü gözlenmiştir. İncelenen veriler sonucunda Au nanoparçacıkların, GO'nun bulundurduğu oksijen içerkli fonksiyonel gruplar ile etkileşmesi sonucunda yük taşıyıcı yoğunluğunun artmasını sağlayarak foto-akımı yükselttiği belirlenmiştir.

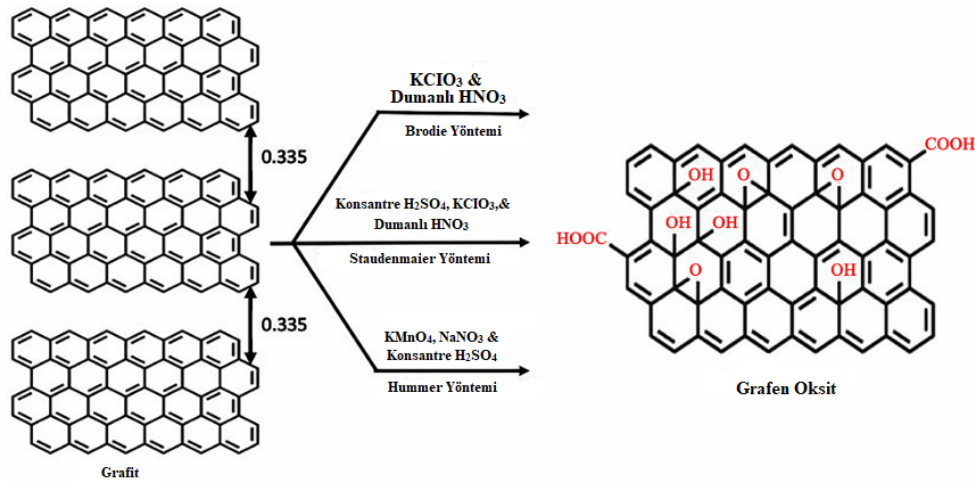
Sahu vd. (2015), yaptıkları çalışmada, nano-gümüş parçacıklı grafen nanokompozitleri (GO/Ag) hazırlanmış ve karakteristik özellikleri incelenmiştir. XRD analizi 2θ değerlerinde 38°,44°, 64,5° ve 77,4°'te görülen ve sırasıyla (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık gelen piklerin gümüş nanoparçacıklarından kaynaklandığını göstermiştir. Optik ölçümlerden elde edilen soğurma spektrumlarında gümüş nanoparçacıklarının 410 nm'de SPR piki sergilediği gözlenmiştir. GO/Ag'nin FT-IR spektrumlarında GO'nun fonksiyonel gruplarından kaynaklı bağ titreşimlerine denk gelen pikler elde edilmiştir. Analiz sonuçlarından GO/Ag nanokompozitlerinin tıbbi uygulamalarda kullanılmasının etkili olacağı sonucuna varılmıştır.

Nair vd. (2023), yaptıkları çalışmada, gümüş parçacıkları içeren grafen oksit nanoparçacıkları üretmişlerdir. Grafit tozundan Modifiye Hummers yöntemi ile grafen oksit sentezlenmiştir. Yeşil sentez yöntemi ile yaban mersini özütü (BBAg) ve fesleğen yaprağı özütü (TLAg) kullanılarak gümüş nanopartikülleri sentezlenmiştir. Grafen oksit yapısına gümüş katkılanmak için sono-kimyasal yöntem kullanılmıştır. Fesleğen yaprağı özütünden sentezlenen gümüşün grafen oksit yapısına katkılanarak elde edilen numunenin (TLAgGO) UV-Vis spektroskopisinde gümüş nano parçacıklarının SPR bandı yaklaşık 420 nm'de pik vermiş ve 700 nm bandına kadar soğurma görülmüştür. Bu durumun yeşil sentez yöntemi ile üretilen gümüş nanopartiküllerin farklı boyutlara sahip olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Ayrıca bu çalışmada grafen türevlerinin metal iyonları ile katkılanarak

optoelektronik özelliklerinin değiştirilmesinin, potansiyel kullanım alanlarına katkıda bulunması açısından önemli olduğuna değinilmiştir.

1.2. Grafen Oksit

Grafen oksit (GO), grafen gibi hegzagonal yapıya sahip olmakla birlikte içerisinde karboksilik asit ($-\text{COOH}$), karbonil ($\text{C}=\text{O}$), hidroksil ($-\text{OH}$), alkoksi ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) ve diğer oksijen bazlı fonksiyonel grupları bulundurur. $\text{C}-\text{C}/\text{C}=\text{C}$ bağlarındaki karbonlar sp^2 hibritleşmiş yapılardır. Ayrıca oksitlenmiş bölgelerde fonksiyonel gruplar nedeniyle karbon bağları, sp^3 hibridizasyonuna sahiptir. GO'nun yapısında bulundurduğu bu fonksiyonel gruplar, GO'ya hidrofilik özellik kazandırmaktadır. Üretim ölçeklenebilirliği ve kimyasal işlenebilirliği, GO'nun endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmasını sağlamıştır (Kanbur vd., 2022).

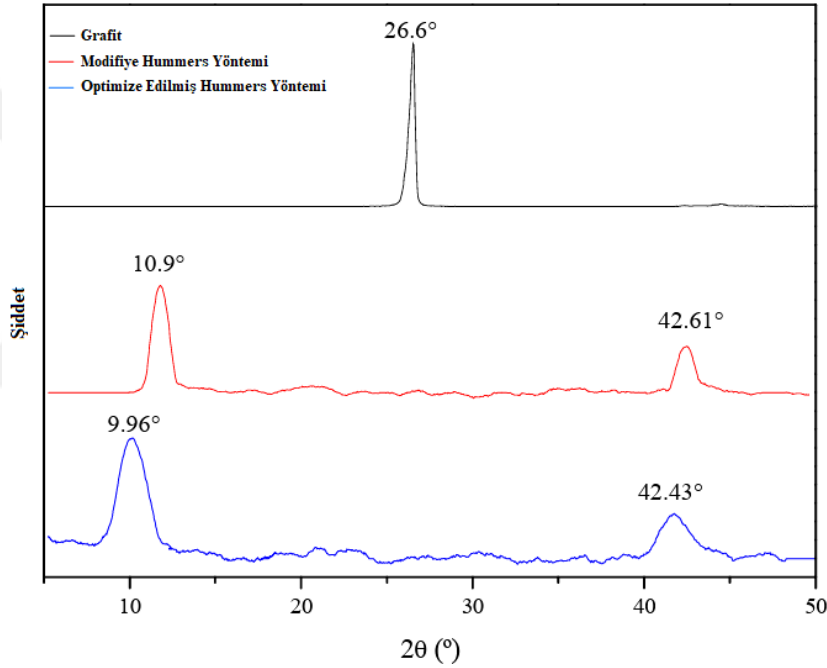


Şekil 5. Brodie, Staunmaider ve Hummer yöntemleri kullanılarak grafitten sentezlenen grafen oksitin şematik gösterimi (Adetayo ve Runsewe, 2019).

GO, grafenin kuvvetli oksitleyicilerle yükseltgenmiş halidir. Grafit ile oksitleyici malzemeler reaksiyona girerek grafitin düzlemleri arasındaki boşluk artırılır ve bu reaksiyon sonucunda oksitlenmiş olan bileşik uygun bir baz içerisinde dağıtılarak GO sentezlenir. GO, homojen bir yapıya sahip değildir ve iletkenliği büyük ölçüde sentez yöntemine bağlıdır. Yani GO'nun bant aralığı, iletkenliği ve geçirgenliği gibi birçok özellikleri sentez yöntemine bağlı olarak değiştirilebilir.

GO'nun bu özelliği elektronik aygıtlarda kullanılmasına avantaj sağlamıştır (Çatır, 2020).

Lavin-Lopez vd., (2016) gerçekleştirdikleri çalışmada Geliştirilmiş Hummers yöntemi ile sentezlenen GO yapısının 2θ : $10,9^\circ$ 'de (002) düzleminden kaynaklanan tepe noktası gösterdiğini belirtirken, Optimize edilmiş Hummers yöntemi ile sentezlenen GO yapısının $9,96^\circ$ 'de karakteristik bir tepe noktası göstermesinin sebebini grafit tabakasına bağlı oksijen gruplarının bozulma derecesine bağlı olarak değişmesinden ve sentez yöntemlerinin farklılık göstermesinden kaynaklandığını belirtmiştir.



Şekil 6. Geliştirilmiş Hummers Yöntemi ve Optimize edilmiş Hummers Yöntemi kullanılarak sentezlenen GO'ya karşılık gelen XRD spektrumları (Lavin-Lopez vd., 2016).

1.2.1. Grafen Oksidin Sentezlenmesi

GO'nun en eski hali İngiliz kimyager Brodie'nin grafiti güçlü oksitleyicilerle karıştırması sonucu elde edilmiştir. Brodie, elde ettiği ürünü grafit oksiti 'grafik asit' olarak adlandırmıştır. 1859 yılında Brodie dumanlı HNO_3 ve KCIO_3 kullanarak bir sentez gerçekleştirdi ama bu yöntem ile sentez 3-4 gün sürüyordu ve zararsız değildi. Daha sonra 1898 yılında Staunmaier, yönteme H_2SO_4 ekleyerek sentez süresini 96

saate düşürdü ve sentez verimini geliştirdi. 1958 yılında Hummers ve Offeman, daha önceki sentez süreçlerini tehlikeli ve zaman alıcı olarak ifade ettiler ve HNO_3 , KClO_3 'ü KMnO_4 ile değiştirerek oksidanları susuz bir karışım haline getirdiler. Bu yeni sentez yönteminde çalışma sıcaklığı daha düşüktü. Ayrıca sentez süresi 2 saatten daha az sürüyordu. Dolayısıyla Hummers yöntemi Brodie ve diğer çalışmaların aksine grafiti katmanlarına ayırmak ve oksitlemek için daha tercih edilir bir yöntem olmuştur. Hummers yöntemi, 5 °C'nin altında interkalasyon, yaklaşık 35 °C sıcaklıkta grafit interkalasyon bileşiklerinin oksitlenmesi ve 98 °C sıcaklıkta ürünlerin hidrolizi olmak üzere üç aşamalı bir reaksiyondur (Sun, 2019). Tablo 1'de grafen oksitin tarihsel olarak sentez yöntemleri ve özellikleri verilmiştir.

Tablo 1. GO Sentez Yöntemleri (Sun,2019).

Yöntem	Karbon Kaynağı	Oksidanlar	Süre	Sıcaklık (°)	Özellikler
Brodie,1859	Grafit	$\text{KClO}_3, \text{HNO}_3$	3-4 gün	60	İlk sentez yöntemi
Staunmaier,1898	Grafit	$\text{KClO}_3, \text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$	96 saat	Oda sic.	İyileştirilmiş verimlilik
Hummers, 1958	Grafit, ~44 µm	$\text{KMnO}_4, \text{NaNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$	< 2 sa.	<20-35-98	Susuz, 2 saatten az süre
Fu,2005	Grafit	$\text{KMnO}_4, \text{NaNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$	< 2 sa.	35	NaNO_3 gereksiz görüldü.
Shen,2009	Koloidal grafit ~10 µm	Benzoil peroksit (BPO)	10 dak.	110	Hızlı ve asitsiz
Su,2009	Sonikasyonlu grafit	$\text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	4 sa.	Oda sic.	Büyük boyutlu GO
Marcano, 2010&2018	Grafit, ~150 µm	$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{KMnO}_4$	12 sa.	50	Çift bileşenli asit, yüksek verim
Sun,2013	Genişletilmiş grafit	$\text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	1.5 sa.	Oda sic.-90	Boyut sınırlı yüksek verim, güvenli
Eigler, 2013	Grafit, ~300 µm	$\text{KMnO}_4, \text{NaNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$	16 sa.	10	Yüksek kalite GO
Chen, 2015	Grafit, 3-20 µm	$\text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	<1 sa.	<20-40-95	Yüksek verim
Panwar, 2015	Grafit	$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{KMnO}_4, \text{HNO}_3$	3 sa.	50	Üç bileşenli asit, yüksek verim
Peng, 2015	Grafit, >10 µm	$\text{K}_2\text{FeO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	1 sa.	Oda sic.	Yüksek verim, az kirlilik
Rosillo-Lopez, 2016	Kusurlu ark-deşarjlı karbon	HNO_3	20 sa.	Oda sic.	Nano boyutlu GO
Yu, 2016	Grafit, ~44 µm	$\text{K}_2\text{FeO}_4, \text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{BO}_3$	5 sa.	<5-35-95	Daha az manganit safsızlığı, daha az asit, yüksek verim
Dimiev, 2016	Grafit	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8, 98\%\text{H}_2\text{SO}_4, \text{dumanlı } \text{H}_2\text{SO}_4$	3-4 sa.	Oda sic.	Hafif oksitlenmiş, 25 nm kalınlık, ~100% dönüşüm
Pei, 2018	Grafit folyo	H_2SO_4	<5 dak.	Oda sic.	Elektrokimya desteği; yüksek verim
Ranjan, 2018	Grafit	$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{KMnO}_4$	>24 sa.	<Oda sic.-35-95	Güvende tutmak için ekzotermal reaksiyonu soğutmak

Günümüzde GO üretimi için yaygın olarak Modifiye Hummers yöntemi tercih edilir. Bu yöntemin tercih edilmesinin nedeni, diğer yöntemlere göre daha düşük maliyetli olması ve daha yüksek miktarda ürün sentezinin gerçekleştirebilmesidir. Modifiye Hummers yönteminde izlenen yol şu şekildedir; Buz banyosu içerisinde bulunan behere toz formdaki grafit parçaları konur ve üzerine sodyum nitrat (NaNO_3) ve yüksek konsantrasyonlu sülfürik asit (H_2SO_4) eklenir ve bir saat süreyle karışıma tabi tutulur. Karışım sıcaklığı $5\text{ }^\circ\text{C}$ altında tutularak yavaş bir şekilde potasyum permanganat (KMnO_4) eklenir ve 2 saat daha karıştırılır. Sıcaklık $35\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sabit tutularak distile su eklenir ve karıştırma işlemine devam edilir. Son aşamada karışıma hidrojen peroksit (H_2O_2) eklenir ve çamur kıvamında grafen oksit elde edilir. Karıştırma işlemi bittikten sonra, pH değeri nötr hale gelene kadar distile su eklenmeye devam edilir ve daha sonra santrifüj işlemi yapılır (Topçu, 2018). GO sentezi sırasında kullanılacak distile suyun miktarı sıcaklık artışının kontrolünde önemli rol oynamaktadır. İstenmeyen ısı artışları, patlamaların gerçekleşmesine ve pembe veya mor renkli zehirli bir gaz bulutunun oluşmasına neden olabilmektedir (Yazıcı vd., 2016).

1.2.2. Grafen Oksidin Karakterizasyonu

Grafen ve türevleri incelenirken genellikle yapıların morfolojik, fizikokimyasal, dokusal, yüzeysel özellikleri ele alınmıştır. Bu bağlamda SEM tekniğinde numuneler üzerine yüksek enerjili elektron uygulanarak numunelerin morfolojik yapıları incelenir. Numuneler belirli bir kalınlığa sahip silikon gofret tabaka üzerine yerleştirilir, renk derinliğine göre katman sayısı tahmin edilir. AFM tekniğinde grafen ve türevlerinin yüzey pürüzlülüğü, kalınlık ve diğer morfolojik özellikleri incelenebilir. Geçirgen elektron mikroskobu (TEM) yönteminde numunenin üzerine yüksek elektron voltajı gönderilir ve elde edilen sinyal analiz edilir. Böylece numunenin atomik seviyede görüntülenmesi sağlanmış olur. Yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM), farklı konumlardaki çok katmanlı grafen levhaların katman sayısını ve enine kesit görünümünü belirleyebilir. Çok katmanlı grafen levhalar elektron ışınına paralel yerleştirildiğinde çoklu koyu çizgiler olarak görüntülenirken, tek katmanlı grafen levhalar ise şeffaf olarak görüntülenir. X-ışını kırınımı yönteminde (XRD) X ışınları, kristal bir malzeme üzerinde yayıldığında, her

bir malzeme için benzersiz bir kırınım modeli oluşur. GO için $2\theta = 9,18^\circ$ 'de karakteristik bir pik gözlemlenir. Katmanlar arası boşluk 9,62 angström (Å) olarak hesaplanır (Lee vd.,2019).

FT-IR, grafen ve türevlerinin sahip olduğu fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanılır. GO spektrumunun karbonil ve karboksilik grupların C = O gerilmesinden dolayı sırasıyla 1785 ve 1707 cm^{-1} 'de ve C–O gerilmesinden dolayı 1105 cm^{-1} 'de pikleri bulunmaktadır. Bu pikler, numunenin oksijenli fonksiyonel grupları bulundurduğunu gösterir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), grafen ve türevlerinde yer alan karbon (C), oksijen (O) ve diğer fonksiyonel grupların göreceli miktarını belirlemek için kullanılır. Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı analizi (BET), grafen ve türevlerinin spesifik yüzey alanını ve gözenek boyutu dağılımını belirlemede kullanılan bir tekniktir (Lee vd.,2019). Raman spektroskopisi analizi yöntemi, numunenin sahip olduğu atom veya moleküllerin yaptığı bağlar ve kristal yapılarında bulunan kusurların belirlenmesi için kullanılır (Laçın ve Dönmez, 2021).

1.2.3. Grafen Oksidin Kullanım Alanları

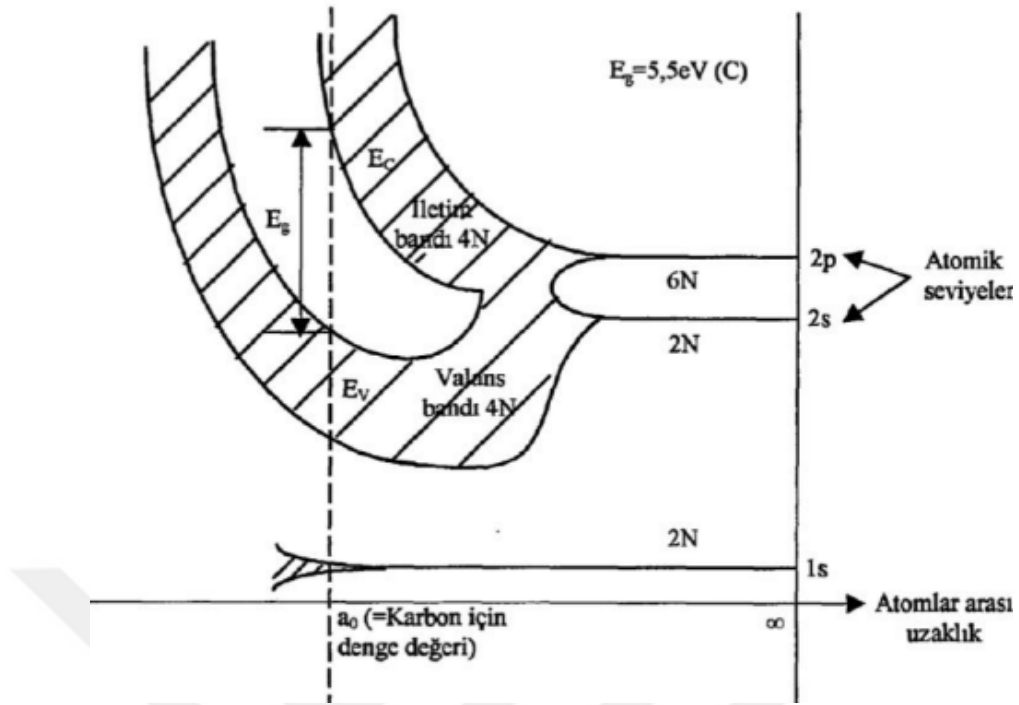
GO yüksek yüzey alanına sahip oluşu, mükemmel biyo-uyumluluk, hidrofilik yapı, korozyon direnci, bol miktarda ve ucuz elde edilme yöntemleri açısından diğer karbon bazlı malzemelere göre daha çok tercih edilir. Çeşitli biriktirme teknikleri (elektro biriktirme, elektriksiz biriktirme, elektroforetik biriktirme vb.) kullanılarak alüminyum, çelik vb. alt tabakalar üzerinde biriktirilerek geçirimsiz ve şeffaf iletken film üretiminde kullanılabilir. Bazı teknik üretim yöntemleriyle (döndürme-kaplama, damla döküm vb.) GO kağıtları elde edilerek su arıtma işlemlerinde kullanılabilir. GO bazlı elektrotlar, elektrokimyasal gaz sensörleri, elektrokimyasal biyosensörler ve analitik kimyada geniş bir uygulama alanına sahiptir. Dokunmatik ekranlarda ve pillerde kalay oksit yerine kullanılabilir. Hidrojen molekülleri, oksijen bazlı fonksiyonel bir GO grubunda depolanabilir dolayısıyla GO, hidrojen depolaması için idealdir. Ayrıca GO, yapısında bulundurduğu oksijenli fonksiyonel grup sayesinde yüzeyindeki nanopartiküllerin daha fazla işlevselleşmesini sağlar ve biyo-uyumluluk gösterir. Bu özellikleri doğrultusunda biyomedikal alanda ilaç dağıtımı, kanser

tedavisi, biyo-görüntüleme ve biyosensör uygulamalarında kullanılabilir (Nanda vd., 2020).

GO'nun üstün çözünürlüğü ve dispersiyon özellikleri kataliz, pil, doku iskelesi ve güneş enerjisi gibi birçok alanda kullanılmasını sağlar. Güneş pili, şeffaf elektrot, LED ve OLED yapımında, alan etkili transistörlerde, kimyasal ve biyosensörlerde grafen oksitin indirgenmiş hali olan indirgenmiş grafen oksit (rGO) başlangıç materyali olarak kullanılmaktadır. Yüksek yüzey alanına sahip olan rGO nanokompozitler, süper kapasitörlerde enerji depolama malzemesi olarak da kullanılmaktadır (URL-2).

1.3. Katılarda Bant Teorisi

Bir katının bant yapısı, o malzemenin elektriksel, optik ve manyetik davranışını anlayabilmemizi sağlar. Katı bir maddenin sahip olduğu her bir atomun kendine özgü bir enerji seviyesi bulunmaktadır ve elektronların bu enerji seviyelerinde dizilimi Pauli dışarlama ilkesine göre gerçekleşmektedir. İki benzer atom arasındaki mesafe azalmaya başladığında bu iki atom etkileşir. Etkileşen atomların elektron dalga fonksiyonları üst üste binmeye başlar ve elektronlar etkileşen iki atoma da aynı anda ait olur. Bu durum Pauli dışarlama ilkesine aykırıdır. Dışarlama ilkesi dolayısıyla enerji seviyelerinde yarılmalar gerçekleşir. Enerji seviyelerindeki yarılmalardan kaynaklanan enerji farkı yaklaşık olarak 10^{-19} eV'tur. Bu farkın çok küçük olması nedeniyle enerji aralığı sürekli olarak kabul edilir ve enerji bandı olarak isimlendirilir (Eşgin, 2014).



Şekil 7. Karbon kristalinde enerji bantlarının oluşumu (Eşgin,2014).

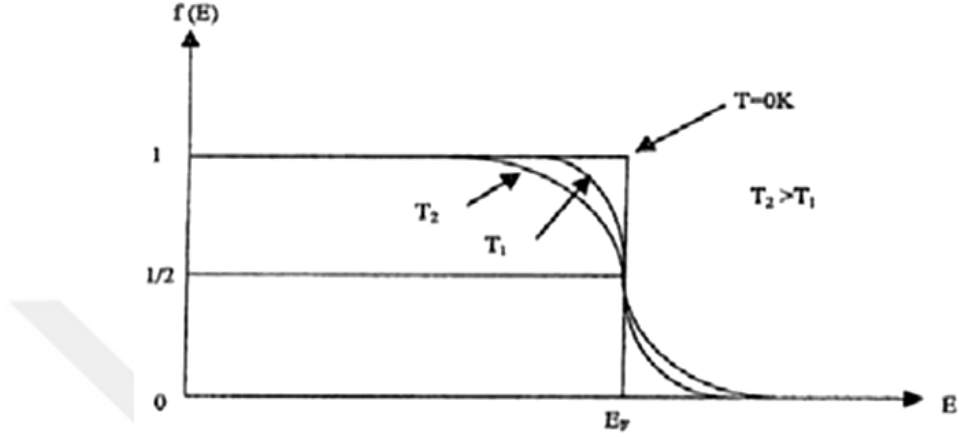
Atomların iç yörüngelerinde bulunan elektronların dış yörüngelere kıyasla komşu atomlardan daha az etkilenmesi sonucunda dış yörüngelerin enerji bantları iç yörüngelerdeki enerji bantlarından daha geniş olur. Yarıılma sonrası ise dış bantlar üst üste binebilir. Çoğunlukla dış bantların kuantum durumları kısmen dolu veya boş bulunmaktadır. Bant oluşumu sonrası Pauli dışarlama ilkesine göre istatistiksel denge oluşana kadar bantlar arası elektron geçişleri gerçekleşir. Yani üst banttaki elektronlarla alt bantlar doldurulur. Dolu bulunan banda valans bandı adı verilir. Üstteki boş bant ise iletim bandı olarak adlandırılır. İletim ve valans bandı arasındaki enerji aralığı yasak enerji bant aralığı (E_g) olarak adlandırılır ve bu enerji aralığında elektronlar bulunamaz (Çağlar,2001).

1.3.1. Bant Yapısı

Yarıiletkenlerin mutlak sıfır sıcaklığında ($T=0$ K) valans bandı tamamen dolu iken iletim bandı ise tamamen boş durumda bulunmaktadır. Bu yüzden yarıiletkenler 0 K'de yalıtkan özellik sergilemektedir. Sıcaklık artırıldığında, yeterli ısı enerjisiye sahip olan elektronlar yasak enerji bant aralığını aşarak iletim bandına geçmeye başlarlar. İletim bandına geçen bu elektronlar valans bandında hol olarak adlandırılan

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (1)$$

Burada E_F Fermi enerji seviyesi, k Boltzmann sabiti ve T mutlak sıcaklıktır.



Şekil 9. $f(E)$ fonksiyonun E enerjisine göre değişimi (Gölcür,2012).

Bu grafik incelendiğinde, sıcaklık arttıkça elektronların Fermi enerji seviyesinden daha yüksek enerji seviyelerine geçme olasılığının arttığı görülür. Yani yüksek enerjili durumların işgal edilmesi, sıcaklık arttığı için artmaktadır. Sıcaklık göz önünde bulundurulmadığında, $E=E_F$ seviyesinde $f(E)=1/2$ 'dir. Yani Fermi enerji seviyesinin işgal edilme olasılığı $1/2$ 'ye eşittir. Değişim miktarı $E-E_F \gg kT$ olduğunda Maxwell-Boltzman dağılım fonksiyonuna dönüşür. (Gölcür,2012). Bu durumda denklem:

$$f(E) = e^{-\frac{(E-E_F)}{kT}} \quad (2)$$

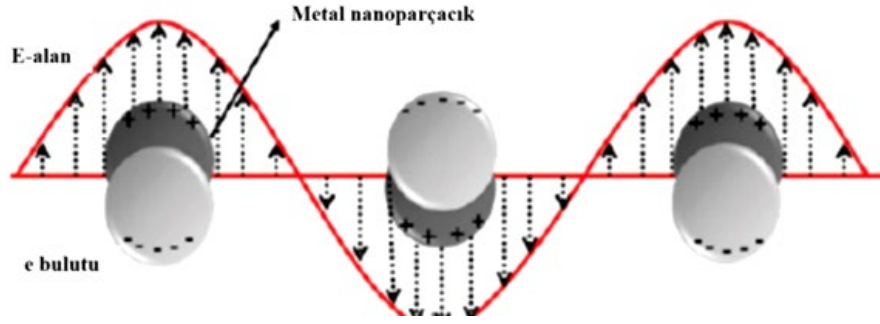
1.4. Metallerin Elektromanyetik Özellikleri

Metallerin elektromanyetik özellikleri dielektrik fonksiyona $\epsilon(\omega)$ bağlı olarak açıklanır. Elektromanyetik spektrumun düşük frekans yani görünür kısma kadar olan bölgesinde metal malzemeler, elektromanyetik dalganın sadece çok küçük bir miktarının metale nüfuz etmesine izin verir ve metal içerisinde bu dalgaların yayılmasına müsaade etmezler. Dolayısıyla metal malzemeler düşük frekanslarda

oldukça yansıtıcı özellik gösterirler. Metallerin bu özelliği uzak kızılötesi ve mikrodalga frekanslarında, metallerin rezonatör ve dalga kılavuzları yapımında kaplama katmanı olarak kullanılmasını sağlar. Elektromanyetik spektrumun daha yüksek frekanslarında yani yakın-kızılötesi ve görünür bölgesine doğru dalganın metale nüfuzu önemli ölçüde artmaktadır. Ultraviyole frekanslarda ise metaller dielektrik özellik sergilerler ve dalganın metal içinde yayılmasına izin verirler. Alkali metaller ultraviyole frekanslarda şeffaf özellik gösterirken Au ve Ag gibi soy metallerde bu frekanslar elektronik bant geçişlerinde güçlü bir absorpsiyona olanak sağlar (Maier, 2007).

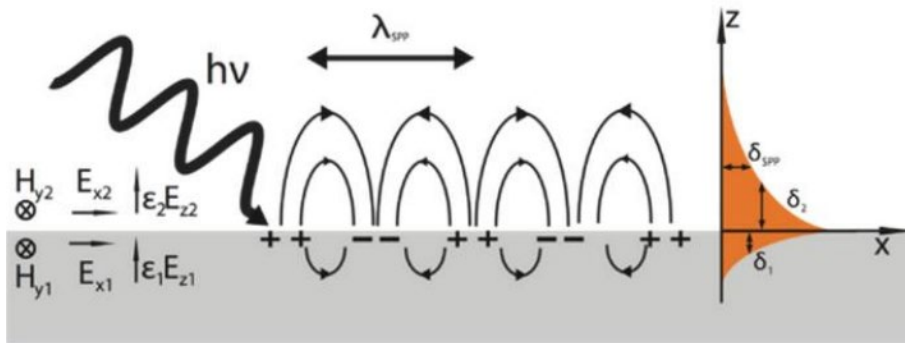
1.4.1. Yüzey Plazmon Rezonans Teorisi (SPR)

Yüzey plazmon rezonansı (SPR), metal bir malzemenin yüzeyine belirli bir açıda gelen ışık fotonlarının metal yüzeyindeki elektronları uyarmasıyla metal yüzeyine paralel olarak yayılması durumudur (Zhu ve Gao, 2019). Metal malzemenin yüzeyindeki elektronlar ve ışık fotonları eşleştiğinde enerji transferi gerçekleşir. Yüzeye gelen ışık fotonları birçok açıda yansırken, eşleşme açısında soğurma meydana gelir ve ışığın bir kısmı soğurulur. Metal yüzeyinden yansıyan ışık miktarının ölçülmesiyle bu enerji transferinin miktarı belirlenebilmektedir (Dibekkaya, 2015). Soğurulan ışık fotonlarının etkisiyle metal malzemenin iletim bandı elektronlarının toplu salınımı plazmon olarak adlandırılır. Plazmon oluşumunu açıklamak için metal malzeme eşit iletken elektrona sahip pozitif iyon bulutu olarak görülebilir. Nötr halde pozitif iyon bulutu ve negatif iyon bulutu örtüşmüş halde bulunur. Bu iyon bulutları, elektromanyetik dalgaya maruz kaldığında elektronlar denge konumundan uzaklaşır ve başka bir bölgede elektronların yoğunluğu artar. Yoğunluğun arttığı bölgede elektronlar birbirini iterek denge konumuna dönmeye çalışır. Böylece ileri-geri salınım yaparlar. Metalin yüzeyindeki elektronların toplu salınımına yüzey plazmonu adı verilir (Candan, 2022).



Şekil 10. İletim elektronlarının oluşturduğu yük bulutunun çekirdeğe göre yer değiştirmesi (Candan, 2022).

Metal bir malzeme ile dielektrik bir malzeme arayüzünde elektromanyetik dalga uyarımı sonucu yüzey elektronlarının eş salınımına yüzey plazmon polaritonu denilir. Yüzey plazmon polaritonları, metal/dielektrik arayüzü boyunca uygulanan dalga boyunun yaklaşık 10 katı mesafeye kadar yayılabilme özelliği gösterir. Uygulanan elektromanyetik dalganın geliş açısı ve frekansı yüzey plazmon polaritonlarının uyarılabilmesi için önemli etkenlerdir. Aşağıdaki şekilde metal yüzeyine gelen ışığın yüzey elektronlarında salınımına neden olduğu ve bu salınımların yüzeyde pozitif ve negatif bölgeler oluşturduğu gözlenmektedir. Turuncu renkteki grafik, elektromanyetik alan şiddetinin mesafe ile ilişkisini ifade etmektedir. Belirli bir açıda yüzeye gelen dalga boyu, yüzey plazmonlarını uyarır ve yüzey elektronlarının titreşim frekansı ile uyumlandığında yansıyan ışığın şiddetinin azalmasını sağlar (Çalışkan, 2014).



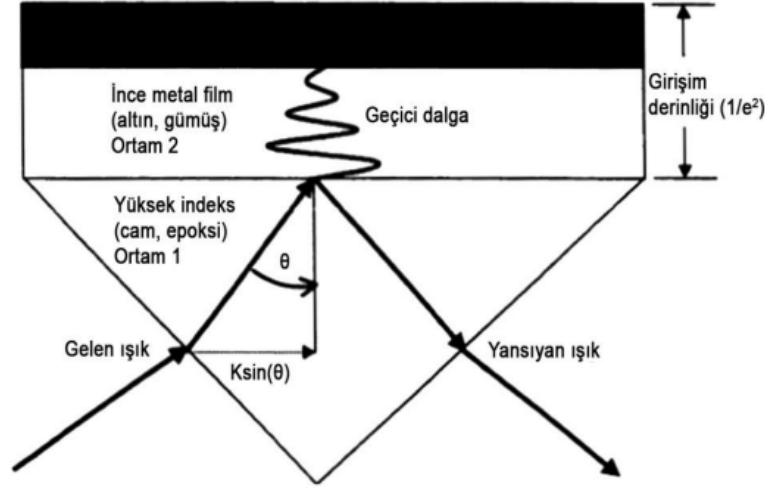
Şekil 11. Yüzey plazmonlarının şematik gösterimi (Çalışkan, 2014).

Metal-dielektrik arayüzeyinde ilerleyen yüzey plazmon polaritonları iki boyutlu elektromanyetik dalgalarır. Bu dalgaların ışık tarafından uyarılabılması için ışığın momentumu ile yüzey plazmon polaritonlarının momentumunun eşleşmesi gerekir. Havadaki ışık yayılması ile yüzey plazmonları üretilemediğinden plazmonların oluşması özel yöntemler kullanılmaktadır. En yaygın yöntem prizma ile eşleme yöntemi olmakla birlikte, periyodik yapı eşlemesi olan ızgara ile eşleme yöntemi de kullanılmaktadır (Onay, 2019; Dibekkaya, 2015).

Prizma ile eşleme yöntemi ilk kez Otto tarafından geliştirilmiş olsa da ticari boyutlara ulaşmasını Kretschmann'ın konfigürasyonu sağlamıştır. Otto konfigürasyonu prizma ile eşlemede kullanılan metal tabakaya ek olarak hava kullandığı için bu yöntem tek kristal incelemeleri gibi hassas çalışmalarda kullanılmaktadır (Hançe, 2018). Kretschmann konfigürasyonu ise üç katmanlı sistem kullanır. Bu katmanlar iki dielektrik malzeme arasında bulunan metal film den oluşur. Tam yansıma mantığına göre çalışan bir sistemdir (Onay, 2019). Bu sistemlerde prizma ve metal arayüzeyinde evanescent (sönümlü) dalgalar oluşur ve bu dalgalar yüzey plazmonları ile eşleşir (Hançe, 2018). Evanescent dalgaların girişim derinliği ışık fotonunun geldiği ortam ve çevresinin kırınım açısı indeksine, dalga boyuna ve parlaklığına bağlı olarak değişir. Yüzeyden uzaklaştıkça üstel olarak enerji alanı azalmakta ve dolayısıyla girişim derinliği azalmaktadır. Girişim derinliği aşağıda verilen formül ile hesaplanır:

$$d_p = \frac{\lambda}{4\pi\sqrt{\eta_1^2 \sin^2 \theta - \eta_2^2}} \quad (3)$$

η_1 ve η_2 sırasıyla birinci ve ikinci ortamın kırınım açısı indeksidir ve θ ışığın metal yüzeye geliş açısıdır (Dibekkaya, 2015).



Şekil 12. Dielektrik sınırdaki gerçekleşen toplam iç kırınım (Dibekkaya, 2015).

Yüzey plazmonlarının oluşabilmesi için metal yüzeyine gelen ışığın p-polarize olması gerekmektedir. Çünkü p-polarize ışık metal yüzeyin normaline uyumlu elektrik alan vektörü salınımına sahipken s-polarize ışığın elektrik alan vektörü metal yüzeyine paralel olarak oluşur. Salınımların dalga vektörü (K_{sp}) aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$K_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_s}{\epsilon_m + \epsilon_s}} \quad (4)$$

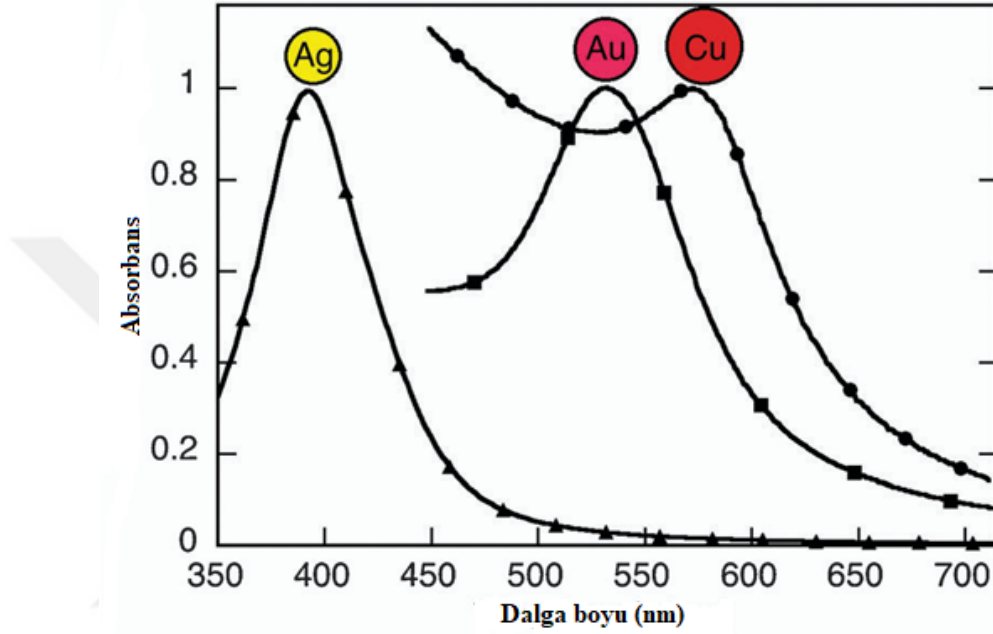
ω salınım frekansı, c ışık hızı, ϵ_s metal yüzeyine temas eden örnek ortamın dielektrik katsayısı, ϵ_m metalin dielektrik fonksiyonudur. Yüzey plazmon dalga vektörü, metal yüzeye yakın çevrenin kırınım indeksi ile ilişkili olduğundan K_{sp} aşağıdaki denklemle basitleştirilir:

$$K_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\eta_m^2 \eta_s^2}{\eta_m^2 + \eta_s^2}} \quad (5)$$

η_m metalin η_s örneğin kırınım indeksidir (Dibekkaya,2015).

1.4.2. Gümüş Nanoparçacıklar (AgNP) ve Optik Özellikleri

Günümüzde metalik nanoparçacıklar yüksek yüzey alanı/hacim oranı ve güçlü absorpsiyon katsayıları ile bilimsel çalışmalarda yoğun ilgi görmektedir. Nano ölçekte bulunmalarından dolayı metalik nanoparçacıklar kütleli yapılarına kıyasla daha iyi optik özellikler sergilerler (Candan,2022).



Şekil 13. Bazı metalik nanoparçacıkların yüzey plazmon soğurma bantları (Scaiano vd., 2012).

Gümüş nanoparçacıklar (Ag-NP), elektromanyetik dalga spektrumunun görünür bölgesinde ~400 nm dalga boyunda plazmon rezonans özelliği sergileyen nanoparçacıklardır. Rezonans frekansı nanoparçacıkların şekline, boyutuna ve ortama bağlı değişkenlik göstermektedir (Candan,2022). Nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte gümüş nanoparçacıkların kataliz, fotonik ve optoelektronik uygulama alanlarında, biyosensör, biyo-etiketleme, kanser araştırmaları gibi farklı tıp dallarında, görüntüleme teknolojilerinde ve birçok uygulamada kullanılması için çalışmalar yapılmıştır (Candan,2022; Akgönüllü, 2020).

1.5. Yarıiletkenler

Katıları iletken, yalıtkan ve yarıiletken olmak üzere üç grupta inceleyebiliriz. Bu grupları, malzemelerin elektriksel özelliklerini ele alarak oluştururuz. İletkenler elektrik akımına karşı çok küçük direnç gösterirken, yalıtkanlar elektrik akımına karşı çok büyük direnç gösterirler. Yarıiletkenler ise normal standartlarda yani 0 K'de yalıtkan özellik gösterirken, ısı, ışık, manyetik alan veya elektriksel etki gibi dış etkiler uygulandığında iletken durumuna geçen maddelerdir. Bu dış etkenlere maruziyet kalktığında yarıiletken malzemeler tekrar yalıtkan duruma geçerler.

Bir iletkenin sıcaklığı artırıldığında sahip olduğu atomların titreşim hareketlerinin genliği de artar. Sıcaklığı artırılan bir iletken malzemenin elektriksel özellikleri incelendiğinde, iletken malzemenin atomlarının akım taşıyan elektronlarla çarpışma sıklığının arttığı gözlemlenir. Bu çarpışmalar sonucunda açığa çıkan enerji ısıya dönüşür. Dolayısıyla iletken malzemelerin direnci sıcaklığın artmasına bağlı olarak artar. Yarıiletken malzemelerde ise sıcaklık arttıkça direnç azalır (URL-3). Yarıiletken malzemelerin elektriksel özellikleri ısı, ışık, manyetik alan, elektriksel alan gibi dış etkilerle değiştirilebildiğinden, elektronik aygıtlarda yarıiletkenlerin bu özelliğinden yararlanılarak diyot, transistör gibi elektronik devre elemanları üretilir.

Yarıiletkenler saf ve katkılı yarıiletkenler olmak üzere iki grupta incelenebilir.

1.5.1. Saf Yarıiletkenler

Saf yarıiletkenler, katkısız yarıiletkenlerdir. Böyle bir malzemedeki mutlak sıfır sıcaklığında yük taşıyıcı yoktur, fakat sıcaklık yükseldikçe elektron-boşluk çiftleri üretirler. İletkenlik bandındaki her bir serbest elektrona karşılık, valans bandında bir boşluk (hol) vardır. Yani valans bandındaki boşluk yoğunluğu (p) iletkenlik bandındaki elektron yoğunluğu (e) birbirine eşittir (Rüzgar, 2017).

$$p = e = n_i(T) \quad (6)$$

Burada n_i doğal taşıyıcı yoğunluğudur ve sıcaklığın bir fonksiyonudur.

1.5.2. Katkılı Yarıiletkenler

Bir yarıiletkene belirli yöntemlerle katkılama (doping) yaparak, yani yabancı bir atom ekleyerek yarıiletkenin bazı özellikleri değiştirilebilir. Bu katkılama işlemi sonucunda taşıyıcı yoğunlukları birbirine eşit olmaz ve malzeme katkılı yarıiletken olarak adlandırılır. N-tipi ve p tipi olmak üzere iki çeşit katkılı yarıiletken bulunur (Bolat,2020).

1.5.2.1. N-tipi Yarıiletkenler

Periyodik tablonun IV. grubunda bulunan Si veya Ge elementine V. grupta bulunan elementlerden (As, P, Sb, N) birinin katkılanması ile n-tipi yarıiletkenler elde edilir. IV. grupta bulunan bir elementin sahip olduğu dört valans elektronu ile V. grup bir elementin dört valans elektronu kovalent bağ yapar. V. grup elementin bir valans elektronu ise bağ yapmaz, atomuna da çok zayıf bir elektriksel kuvvetle bağlıdır. V. grup elementin bağ yapmayan bir valans elektronu ısı enerjisiyle kolayca iyonlaşabilir ve iletim elektronu haline gelir. V. grup element atomlarına donör (verici) atomlar da denilir. V. grup element atomlarının bulundukları enerji seviyesi donör enerji seviyesi (E_d) olarak adlandırılır. Donör atomlarının sahip oldukları iyonlaşma enerjileri, iletim bandına yakın bulunduğundan oda sıcaklığında bu atomlar kolayca iyonlaşabilmektedir. İletim bandına çıkan elektronların yerine valans bandında hol (boşluk) oluşumu gözlenmez. Ayrıca valans bandı elektronları da yeterli ısı enerjisiyle sahip olduklarında iletim bandına geçerler. Sonuç olarak iletim bandında bulunan elektron yoğunluğu, valans bandında bulunan hol yoğunluğundan fazla olur. N-tipi yarıiletkenlerde iletkenliğin çoğunluğunun elektronlar ile sağlanmasının nedeni budur (Gölcür,2012).

1.5.2.2. P-tipi Yarıiletkenler

Periyodik tablonun IV. grubunda yer alan Si veya Ge kristaline, III. grupta bulunan bir elementin (In, Ga, Al, B) katkılanması ile p-tipi yarıiletkenler elde edilir. IV. grup bir element atomunun sahip olduğu dört valans elektronu ile III. grup element atomunun sahip olduğu üç valans elektronu aralarında kovalent bağ oluşur. Ancak IV. grup element atomunda bir bağ boş kalır. Bu boşluk, başka bir bağdaki elektron tarafından doldurulur ve elektron yerine de bir hol geçer. Böylece hol yapı

içerisinde hareket eder ancak iletim bandına bir elektron geçişi olmaz. III. grup atomlarına akseptör atomları adı verilir. Akseptör atomlarının enerji seviyesi (E_a), valans bandının üst sınırına oldukça yakın bulunduğundan küçük bir enerji ile iyonlaşma özelliği gösterirler. Bu atomlar elektron alarak iyonlaştıkları için iyonlaştıkları zaman valans bandında bir hol oluşur. Ancak oluşan bu hole karşılık iletim bandında elektron oluşumu gözlenmez. Aynı zamanda yeterli ısı enerjisi ulaşan valans bandı elektronları iletim bandına geçer. Bu durumda valans bandında bulunan hol miktarı, iletim bandındaki elektron miktarından fazla olur. P-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcılarının hol olmasının nedeni budur (Gölcür, 2012).

1.6. Metal-Yarıiletken Kontaklar

Metal bir malzeme ile yarıiletken bir malzemenin kontak haline getirilmesi ilk kez 1874 yılında Braun tarafından gerçekleştirilmiştir. Braun yarıiletken bir malzeme üzerine metal nokta kontakları kurmuştur. Daha sonraki yıllarda metal ve yarıiletken malzemelerin kontak haline getirilmesi üzerine çalışmalar ilerlemiş ve birbirinden bağımsız yürüttükleri çalışmalarda Schottky ve Mott metal-yarıiletken kontakların teorik açıklamasını ispatlamıştır (Tan,2018). Deneysel çalışmalarında Schottky, metal ve yarıiletken malzemelerin kontak edilmesiyle aralarında potansiyel bir engel oluştuğunu belirterek bu kontakın metal tarafını homojen varsayarak vericilerin tüketim bölgesinde homojen bir uzay yükü oluşturduğunu belirtmiştir. Schottky aynı zamanda kontakın yarıiletken kısmında oluşan elektrik alanının tüketim bölgesinden uzaklaştıkça arttığını, potansiyel engelin ise ikinci dereceden azaldığını belirtmiştir. Bu potansiyel engel Schottky engeli olarak adlandırılmıştır. Mott ise potansiyel için farklı bir yaklaşımda bulunarak yarıiletkenin metal ile temasında vericilerin bulunmadığı ince bir tabakanın varlığından bahsetmiş ve bu tabakanın elektrik alanının sabit kalırken potansiyel engelinin lineer olarak değiştiğinden bahsetmiştir (Kutluca,2007).

Metal-yarıiletken kontaklar omik ve Schottky (doğrultucu) kontak olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Metal-yarıiletken kontak, belirli bir yöndeki elektron hareketini doğru besleme durumunda kolaylıkla gerçekleştirirken ters besleme durumunda zorlanıyorsa bu kontak Schottky (doğrultucu) kontak olarak adlandırılır.

Elektron hareketi her iki besleme durumunda da kolaylıkla gerçekleşiyorsa bu durumda kontak omik kontak olarak adlandırılır (Tan,2018). Metal ve yarıiletken malzemenin iş fonksiyonları (ϕ), kontağın omik veya doğrultucu özellik göstermesini belirlemektedir. İş fonksiyonu (ϕ), bir atomun bir elektronunun Fermi seviyesinden vakum seviyesine çıkarmak için gerekli olan enerji miktarıdır. Vakum seviyesi ise malzemenin yüzeyinden koparılan bir elektronun serbest hale getirilmesi için malzemeye verilmesi gereken en küçük enerji değeridir. Bir diğer önemli parametre olan elektron yakınlığı (χ_s) da yarıiletken malzemenin bir elektronunun iletkenlik bandındaki en üst noktadan vakum seviyesine çıkarılması için gerekli olan enerji miktarını ifade eder. (Kutluca,2007).

1.6.1. P-tipi Yarıiletken/Metal Kontaklar

P-tip yarıiletken malzemelerin metal malzeme ile kontak edildiği durumlarda metalin iş fonksiyonu (ϕ_m), yarıiletkenin iş fonksiyonundan (ϕ_s) küçük ise ($\phi_m < \phi_s$) doğrultucu kontak oluşur. Eğer $\phi_m > \phi_s$ ise omik kontak oluşur.

1.6.1.1. P-tipi Yarıiletken/Metal Doğrultucu Kontaklar

P- tipi yarıiletkenlerde $\phi_m < \phi_s$ durumunda, oda sıcaklığında akseptörlerin tamamının iyonize olduğu varsayılır. Kontak öncesinde yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi, metalin Fermi enerji seviyesinden $\phi_s - \phi_m$ aşağıda bulunur. Kontak yapıldığında yarıiletken malzeme ve metal malzemenin Fermi enerji seviyeleri eşitlenene kadar metal kısımdan yarıiletkene doğru elektron akışı gerçekleşir. Bu durumda yarıiletken kısımda bulunan holler, elektron akışından dolayı iyonize hale gelirler. Yarıiletken kısımdaki negatif yüklü iyonize halde bulunan akseptörler, d kalınlığına sahip bir uzay yük tabakası içerisinde dağılırlar. Yarıiletken kısımdaki enerji seviyelerinin $\phi_s - \phi_m$ kadar yükselmesi sonucunda, yarıiletken tarafında bulunan holler için engel yüksekliği:

$$eV_{\text{dif}} = \phi_s - \phi_m \quad (7)$$

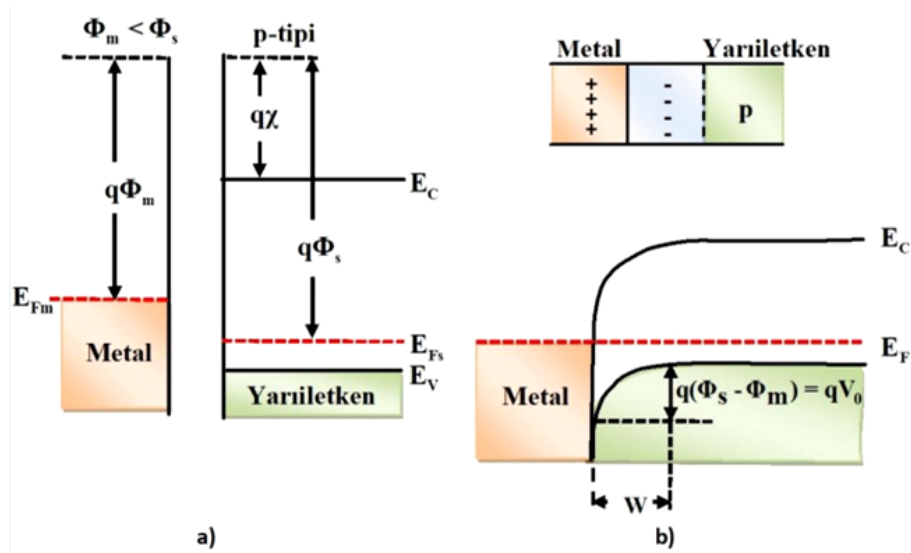
ile ifade edilir. V_{dif} difüzyon potansiyelidir. Metal kısımdaki holler için engel yüksekliği aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$e\phi_b = E_s - \phi_m \quad (8)$$

Termal uyarılma durumu, yarıiletkende bulunan bazı hollerin enerji kazanarak potansiyel engelini aşmasını ve metal kısma geçmesini sağlayabilir. Aynı zamanda metal kısımdaki holler de termal uyarılma sonucunda enerji kazanarak yarıiletken kısma geçebilir. Bu durumda zıt yönlü akımlar oluşur (Kenanoğlu,2006). Termal denge durumunda bu akımlar eşit olur. Eğer yarıiletken tarafına pozitif V gerilimi uygulanırsa, metal kısımdan yarıiletken kısma akan hol akımı değişmezken yarıiletken kısımdan metal kısma akan hol akımının $\exp(eV/kT)$ kadar değiştiği gözlemlenir. Bu değişim yarıiletken kısımdan metal kısma akan holler için engel yüksekliğinin eV kadar azalmasını sağlar. Yarıiletkenden metale akan hollerin akımı pozitif alınırsa diyot akımı aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (9)$$

Bu kontak doğrultucu kontak olarak ifade edilir (Kutluca,2007).



Şekil 14. P-tipi yarıiletken/Metal Doğrultucu kontak. a)Kontak öncesi enerji-bant diyagramı b)Kontak sonrası denge durumu (Karagöz,2018).

1.6.1.2. P-tipi Yarıiletken/Metal Omik Kontaklar

P-tipi yarıiletkenlerde $\phi_m > \phi_s$ durumunda kontak öncesinde yarıiletkenin Fermi seviyesi metalin Fermi seviyesinden $\phi_m - \phi_s$ kadar yukarıda bulunur. Kontak sonrasında yarıiletken kısımdaki elektronlar metale doğru hareket ederler. Yarıiletkendeki Fermi enerji seviyesi $\phi_m - \phi_s$ kadar düşer. Yarıiletken kısımdaki holler metal kısma kolaylıkla geçebilir ve metal kısımdaki yüksek elektron yoğunluğundan dolayı nötrale olurlar. Ters besleme durumunda, metal kısımdaki termal uyarılmadan dolayı iletkenlik bandında oluşan holler de kolaylıkla yarıiletken kısma geçebilir. Her iki yönde de akımı kolaylıkla geçirebilen kontaklar omik kontaklardır (URL-4).

1.6.2. N-tipi Yarıiletken/Metal Kontaklar

N-tip yarıiletken malzemelerin metal malzeme ile kontak edildiği durumlarda metalin iş fonksiyonu (ϕ_m), yarıiletkenin iş fonksiyonundan (ϕ_s) büyük ise ($\phi_m > \phi_s$) doğrultucu kontak oluşur. Eğer $\phi_m < \phi_s$ ise omik kontak oluşur.

1.6.2.1. N-tipi yarıiletken/Metal Doğrultucu Kontak

N-tipi yarıiletkenlerde $\phi_m > \phi_s$ durumunda metal ile kontak oluşturulduğunda yarıiletkenin ve metalin Fermi enerji seviyeleri eşitlenene kadar yarıiletkenin iletkenlik bandında bulunan elektronlar metale doğru hareket eder. Bu durumda yarıiletkendeki enerji seviyeleri $\phi_m - \phi_s$ kadar aşağı düşer. Bu durumda yüzeyde potansiyel engel oluşur. Yarıiletken taraf için bu engel yüksekliği:

$$eV_{\text{dif}} = (\phi_m - \phi_s) \quad (10)$$

ile ifade edilir. Metal taraf için engel yüksekliği:

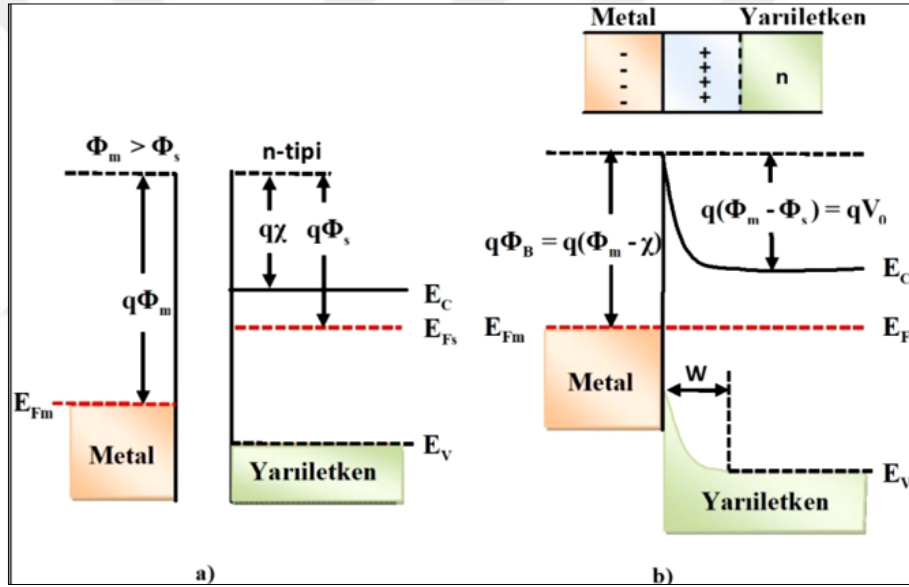
$$(\phi_m - \phi_s) + (\phi_s - \chi_s) = (\phi_m - \chi_s) \quad (11)$$

ile ifade edilir. Termal uyarılma durumunda, metaldeki bazı elektronlar potansiyel engelini aşacak kadar enerji kazanarak yarıiletken kısma geçebilir ve aynı şekilde yarıiletkendeki bazı elektronlar da metale geçiş sağlayabilir. Termal denge

durumunda ise bu olay zıt yönlü eşit iki akımın oluşmasına neden olur. Yarıiletken kısma ters besleme yapılması durumunda, metal kısmından yarıiletken kısma doğru hareket eden elektronlar için potansiyel engel yüksekliği değişmezken yarıiletken kısımda enerji seviyelerinin eV kadar yükselmesinden dolayı yarıiletken kısmından metal kısma hareket eden elektronlar için potansiyel engel yüksekliği eV kadar artmış olur. Diyot akımı:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (12)$$

ile ifade edilir (URL-4).



Şekil 15. N-tipi yarıiletken/Metal doğrultucu kontak. a) Kontak öncesi enerji bant diyagramı. b) Kontak sonrası denge durumu (Karagöz,2018).

1.6.2.2. N-tipi yarıiletken/Metal Omik Kontak

N-tipi yarıiletkenlerde $\phi_m < \phi_s$ durumunda metal ile kontak oluşturulduğunda Fermi seviyeleri eşitlenene kadar malzemeler arasında yük transferi gerçekleşir. Metal kısımdan yarıiletken kısma doğru akan elektronlar geride pozitif yükler bırakır ve yarıiletken kısımda da elektron konsantrasyonunun artmasını sağlar. Termal denge durumunda yarıiletken Fermi enerji seviyesi $\phi_s - \phi_m$ miktarında artar. Yarıiletken kısımda bir tüketim bölgesinin oluşmaması elektronların hareketini engelleyecek bir

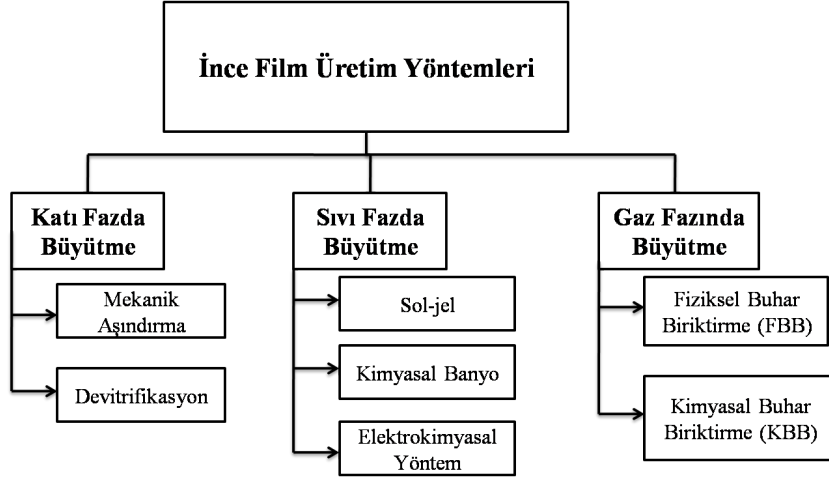
potansiyel engelinin oluşmamasını sağlar. Akımı iki yönlü ileten bu kontak omik kontak olarak adlandırılır (Kutluca, 2007).

1.7. İnce Film Teknolojisi

İnce film teknolojisi belirli bir altlık yüzeyine, istenilen malzemenin biriktirilerek kaplanması temeline dayanır. Biriktirilen malzemenin kalınlığı mikrometre boyutlarından nanometre boyutlarına kadar (10^{-6} - 10^{-9}) değişebilmektedir (Çoşğun vd., 2021). Elektronik devre yapımında, yarıiletken teknolojisinde, optik çalışmalarda, biyosensör uygulamalarında, hafıza disklerinde ve daha birçok alanda ince film teknolojisi kullanılmaktadır. İnce film boyutunda, malzemelerin parçacık sayısının artmasına bağlı olarak katı yapıdan moleküler yapıya geçiş gözlenir ve bu geçiş, kuantum fiziğini geçerli kılarak malzemelerin mekanik, optik ve elektriksel özelliklerinin artmasını sağlar (Sönmezoğlu vd., 2012).

1.7.1. İnce Film Üretim Yöntemleri

Genel olarak ince film üretimi üç aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada altlığa taşınacak olan malzemenin sentezi yapılır. İkinci aşamada, bu malzemenin altlığa taşınması gerçekleştirilir. Son aşamada ise, malzemenin altlık üzerinde birikmesi sağlanarak ince film üretimi gerçekleştirilir. İnce film üretimi için çeşitli biriktirme yöntemleri mevcuttur. Ancak bir ince film üretileceği zaman, ince filmin kullanım alanına yönelik olan en uygun yöntemin tercih edilmesi önemlidir. Çünkü her malzemenin mikro yapısı, yüzey morfolojisi, elektriksel, optik, sertlik ve korozyon gibi karakteristik özellikleri biriktirme yöntemine göre farklılıklar göstermektedir. Temel olarak ince film üretim yöntemleri katı faz, sıvı faz ve buhar fazında biriktirme olmak üzere üç sınıfta incelenmektedir. Buhar fazında biriktirme ise fiziksel buhar biriktirme (FBB) ve kimyasal buhar biriktirme (KBB) olmak üzere iki grupta incelenir. Fiziksel buhar biriktirme yönteminde vakum ortamında bir ısıtıcı ile buharlaştırılan kaplayıcı malzeme, bir altlık üzerinde ince film tabakası halinde biriktirilir. Kimyasal buhar biriktirme yönteminde ise buhar, altlık üzerinde kimyasal bir reaksiyon gerçekleşmesine neden olarak ince film oluşumunu sağlar (Abegunde vd., 2019).



Şekil 16. İnce Film Üretim Yöntemleri

Fiziksel buhar biriktirme (FBB) yönteminde katı veya sıvı fazda bulunan malzemeler, vakum ortamında belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılır ve malzemenin atomlarının sıçrama veya buharlaşma yoluyla yüzeyden kopartılması sağlanarak altlık yüzeyinde atomik olarak yoğunlaşması sağlanır. FBB yönteminde kimyasal atıklar oluşmaz ve geniş sıcaklık aralıklarında yüksek kalitede tek kristal ince film üretilebilir. Günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Rezistans, ark, endüktif, elektron bombardımanı, lazer buharlaştırma ve diyet, triyot, manyetik ve iyon demeti sıçratma olmak üzere farklı FBB yöntemleri mevcuttur (Buldu, 2019). Kimyasal buhar biriktirme (KBB) yöntemi ise kimyasal bir bileşiğin difüzyon yoluyla kapalı bir ortamdaki taşıyıcı gazlar tarafından altlık yüzeyine taşınarak ince film oluşturması temeline dayanır. Bu yöntemde biriktirme parametreleri (sıcaklık, basınç, işlem süresi) değiştirilerek ince filmin morfolojik özellikleri ve kristal yapısı ayarlanabilir. Biriktirme işlemi sonucunda oluşan atık gazlar egzoz sistemi ile ortamdan uzaklaştırılır. (Çoşğun vd., 2021).

1.7.2. İnce Film Oluşumu ve Büyüme Mekanizmaları

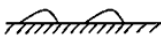
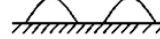
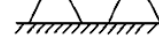
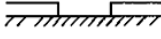
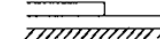
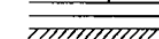
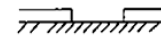
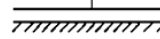
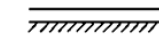
Katılar doğada amorf veya kristal yapıda bulunurlar. Ancak kristal yapıda bulunan katılar da içsel ve dışsal kusurlara sahiptir. Bu kusurlar katının optik ve elektriksel iletken özelliklerini etkilerler. İnce film yapısındaki kusurların miktarı ise filmin üretimine bağlı olarak katı malzemenin doğada bulunduğu halinden yaklaşık 5

kat daha fazla kusura sahip olabilir. Dolayısıyla film yapısı malzemenin toplu yapısından büyük ölçüde farklı özelliklere sahip olur (Kaiser,2002).

İnce film yapısı çekirdeklenme, birleşme ve kalınlık artışı süreçlerinden oluşur. Çekirdeklenme sürecinde, altlık üzerinde biriktirilecek olan malzemenin atomları, altlık tarafından adsorblanarak altlık üzerinde yoğunlaşırlar. Termodinamik dengede bulunmayan ve kararsız olan bu tanecikler, altlık yüzeyinde hareket halindedirler ve bu hareketlilik hali, taneciklerin birbiriyle etkileşerek daha büyük boyutlu tanecikleri oluşturmaya neden olur (Mando,2019). Altlık atomlarının ve altlık üzerinde biriktirilecek olan film atomlarının etkileşim enerjilerine bağlı olarak üç farklı büyüme durumundan biri gerçekleşerek çekirdeklenme süreci gerçekleştirilir (Kaiser,2002).

İnce film büyüme modları aşağıdaki gibidir:

- Tabaka-Tabaka büyüme (Frank-van der Merwe) modu: İki boyutlu gerçekleşen bu büyüme modunda film atomları, altlık atomlarıyla birbiriyle olduğundan daha kuvvetli etkileşir. Bir sonraki tabakanın oluşumu, önceki tabakanın oluşumu tamamlanıncaya kadar gerçekleşmez.
- Ada büyüme (Volmer-Weber) modu: Film atomları kendi aralarında altlık atomuyla etkileşimlerinden daha kuvvetli şekilde bağlanırlar. Dolayısıyla altlık yüzeyinde doğrudan üç boyutlu ada şeklinde çekirdekleşerek büyüme gerçekleşir.
- Stranski-Krastanov büyüme modu: Büyüme başlangıçta iki boyutlu olarak gerçekleşir; yani tabakalar halinde büyüme başlar. Daha sonra büyüme adalar halinde üç boyutlu olarak devam eder (URL-5).

	$\Theta < 1ML$	$1 ML < \Theta < 2 ML$	$\Theta > 2ML$
Volmer – Weber			
Frank - van der Merwe			
Stranski – Krastanov			

Şekil 17. Film büyüme modları. ML mono-tabaka sayısını ifade etmektedir (Kaiser,2002).

Film oluşumunun birleşme olarak adlandırılan bir diğer aşamasında, adalar birbiri ile birleşene kadar büyür. Büyük boyutlu adalar için bu aşama kümelenme olarak ifade edilir. Büyük boyutlu adalar birleşerek kesintisiz film oluşmasını sağlar (Mando,2019).

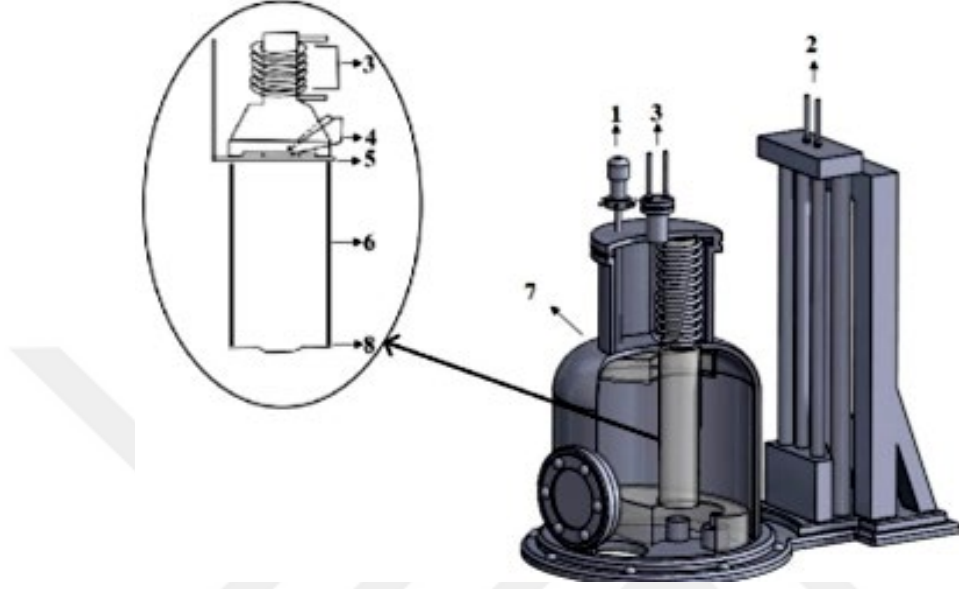
1.7.3. Yapısal Bölge Modeli ve Soliton Dalga

Fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle üretilen filmlerin oluşumunu açıklamak için yapısal bölge modeli kullanılmaktadır. Yapısal bölge modeline göre buhar ortamındaki taneciklerin altlığa doğru difüzyonu, altlık sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Yani altlık sıcaklığı azaldıkça, taneciklerin buhar ortamından altlığa doğru olan difüzyonu azalmaktadır. Günümüzde fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle üretilen filmlerde altlık sıcaklığı >300 K olarak belirtilir. Bu sıcaklık, homojen özellikli kristal filmler oluşturmak için oldukça uygundur. Ancak yapısal bölge modelinde altlık sıcaklığı azaldıkça difüzyonun azalması, oluşan filmlerin tanecik boyutunun küçülmesine neden olur. Bununla birlikte (T_s altlık sıcaklığı ve T_m altlığa yerleşecek malzemenin erime sıcaklığı olmak üzere) $T_s/T_m < 0,2$ olduğu durumlarda tanecikler sütunlu bir yapı oluşturur ve film kalınlığı arttırıldığında gölgeleme etkisi oluşturarak homojen yüzey yapısının bozulmasına neden olur (Nevruzoglu vd., 2023).

Yapısal bölge modeline göre altlık sıcaklığının azalması durumunda üretilen filmlerin kalitesinin azalmasına karşılık bazı filmlerin düşük altlık sıcaklıklarında yüksek kalitede film oluşturabildiği görülmüştür. Bu durumu açıklamak için Soliton dalga modeli kullanılmıştır (Nevruzoglu vd., 2020). Soliton dalgalar, birbirleriyle doğrudan çarpışma sonrası sahip oldukları şekilde değişme olmaksızın hızlarını koruyarak hareketine devam edebilen dinamik yapıları dalgalarıdır (Mawlood,2016). Bu dalga modeli, altlık yüzeyine gelen tanecikler ile altlık ve film arayüzey bölgesinde bulunan dislokasyon etkileşimine dayandırılmıştır. Kütle taşıma özelliğine sahip olan Soliton dalgalar, taneciklerin altlık yüzeyinde enerji kaybına uğramadan hareket etmesini sağlar (Nevruzoğlu vd., 2020). Ayrıca, kristal yapıya sahip altlıklarda Soliton dalgalar, tek yönde Burger vektörünün oluşmasını sağlar ve taneciklerin aynı yönde taşınımı homojen bir film oluşturur. Amorf yapıya sahip

altlıklarda ise Burger vektörleri farklı yönelimlere sahip olurlar ve Soliton dalgalarının etkisiyle yüzey homojenliği olumsuz etkilenir (Buldu, 2019).

1.7.4. Soğuk Altlık Yöntemi ile İnce Film Üretimi



Şekil 18. Soğuk altlık cihazı şematik gösterim (1.Pencere ayar kolu, 2.Vakum çember yükseklik ayar kolu, 3.Sıvı azot girişi, 4. Termo-çift, 5.Ayarlanabilir pencere, 6. Kuartz reaktör, 7.Vakum çemberi, 8.Buharlaştırıcı kaynak) (Manır vd., 2023).

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Enerji Sistemleri Mühendisliği bölümümüzde tasarımı yapılmış ve bu projede kullanılmış olan soğuk altlık cihazının şematik modeli şekil 18’de verilmiştir.

Soğuk altlık cihazının kuartz reaktör kısmında yer alan ısıtıcı, altlığa kaplanacak olan malzemenin ısıtılmasını sağlar. Kısmen kapalı ortamda ısıtılan malzemenin atomları süblimasyona uğrar. Süblimasyona uğrayan atomların hareketliliği artar ve doymuş buhar ortamında farklı boyutlarda kümelenmeler oluşturur. Cihazın soğutucu kısmında yer alan bakır borular, içerisinde sıvı azot bulundurur ve altlığın oda sıcaklığının altındaki sıcaklık değerlerine soğutulmasını sağlar. Ayarlanabilir pencere ise soğutulmuş altlığın doymuş buhar ile temasını sağlar. Bu temas sonucu oluşan sıcaklık gradyanı, doymuş buhar ortamında oluşan farklı boyutlara sahip kümelerin altlığa taşınmasını sağlar. Altlık yüzeyine taşınan bu kümeler, altlık sıcaklığına bağlı olarak kritik öncesi, kritik ve kritik ötesi boyutlu

kümeler olarak gruplandırılır. Kritik öncesi boyutlu kümelerde, ortamdaki atomların basıncı çok yüksektir ve atomlar buhar ortamında oluşan kümelerle yapışmış haldedir. Dolayısıyla ortamda serbest atom bulunmaz ve bu ortamda kümeler birbirine çarparak büyümektedir. Kritik boyutlu kümelerde ise ortamda bulunan atomların basıncı, doymuş buhar basıncından biraz yüksektir ve atomlar hareket edebilmektedir. Bu durumda ortamda bulunan atomlar, buhar ortamında oluşan kümelerle yapışarak kümelerin büyümesini sağlar. Kritik boyutlu kümelerde genellikle oluşan kümeler eşit boyutlara sahip olmaktadır. Kritik ötesi boyutlu kümeler, sadece kritik ve kritik öncesi boyutlu kümelerin oluşmadığı durumlarda oluşmaktadır. Kritik ötesi boyutlu kümelerde küme büyümesi, küçük kümelerin sahip olduğu atomların buharlaşarak büyük kümelerle yapışması sonucu gerçekleşir. Bahsedilen bu küme çeşitlerinden sadece kritik boyutlu kümeler Soliton dalgası oluşturma özelliğine sahiptirler. Kritik öncesi ve kritik ötesi boyutlu kümeler ise soliton dalgası oluşturmazlar ve doymuş buhar ortamına geri dönerler. Bu sayede altlık yüzeyinde eşit boyutlara sahip nano ölçekli kümelerle sahip bir kaplama elde edilir ve üretim süreci tamamlanmış olur. Altlık üzerindeki kümelerin yoğunluğu ise ayarlanabilir pencere yardımıyla kontrol edilebilmektedir. Kritik boyutlu kümelerin soliton dalgası oluşturabilmesi için aşağıdaki eşitsizliği gerçekleştirmesi gerekmektedir:

$$\frac{a(T_r)-b(T_f)}{b(T_f)} > \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{f}{\pi} a(T_r)} \quad (13)$$

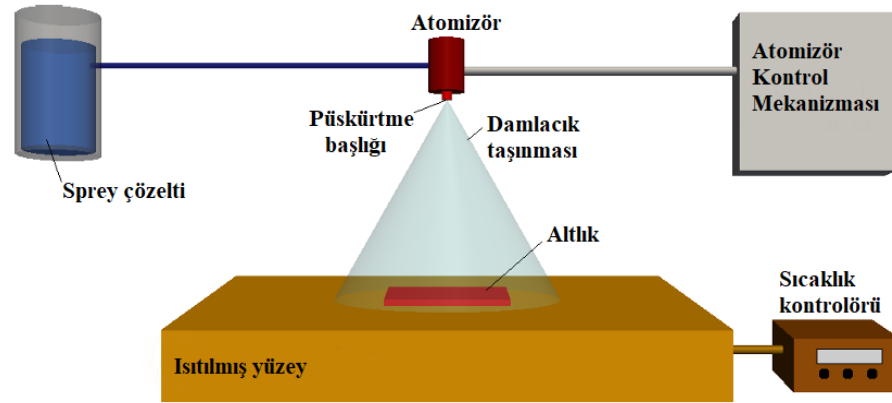
Burada; T_r altlık yüzeyindeki kümenin sıcaklığını, T_f altlığın sıcaklığını, f altlıkla küme (doymuş buhardan gelen tüm kümeler) arasındaki etkileşme kuvvetini, λ altlık atomları arasındaki etkileşme kuvvetini göstermektedir. a ve b değerleri ise malzemenin doğal yapısına bağlı olarak değişen katsayılardır (Mando,2019).

Soğuk altlık yönteminin diğer buharlaştırma tekniklerine göre en büyük avantajı, doymuş buhar ortamından altlık yüzeyine taşınarak altlık yüzeyine yerleşen kümelerin altlık atomlarıyla çarpışması sonucu soliton dalgalarını oluşturmalarıdır. Soliton dalgalarının kütle taşıma özelliğine sahip olması, taneciklerin altlık yüzeyinde enerji kaybetmeksizin hareket edebilmelerini sağlar. Bu yöntemde

kullanılan altlıkların kristal yapıda bulunması ise tek yönde Burger vektörü oluşturmaktadır. Oluşan Burger vektörü, soliton dalgası etkisiyle taneciklerin aynı yönde taşınımını ve dolayısıyla homojen bir kaplamanın elde edilmesine olanak sağlamaktadır (Mando,2019).

1.7.5. Kimyasal Püskürtme Yöntemi ile İnce Film Üretimi

Kimyasal püskürtme yöntemi, ince film üretimi için yaygın olarak kullanılan basit ve az maliyetli bir yöntemdir. Bu yöntemle üretilen filmlerin özellikleri üretim aşamasının parametrelerine bağlı olarak şekil almaktadır. Bu parametreler arasında en önemli olanı ise altlığın yüzey sıcaklığıdır. Düşük altlık yüzeyi sıcaklıklarında filmler çatlayabilirken sıcaklığın artmasıyla doğru orantılı olarak filmlerin gözenek sayısında ve pürüzlülüğünde artış gözlenir. Bir diğer parametre ise üretimde kullanılan öncü çözeltilerdir. Öncü çözeltinin özellikleri, üretilen filmin morfolojik yapısını etkilemektedir. Öncü çözeltinin içeriğinde farklı katkı maddeleri kullanılarak, morfolojik olarak farklı yapıya sahip ince filmler üretilmektedir (Perednis ve Gauckler, 2005).



Şekil 19. Kimyasal püskürtme yönteminin şematik olarak gösterimi (Filipovic vd., 2013).

Kimyasal püskürtme yönteminde ilk olarak biriktirmenin yapılacağı altlık hazırlanır. Daha sonra öncü çözelti içeriği oluşturulur. Püskürtme cihazı kullanılarak oluşturulan çözelti altlık üzerine istenilen hızda ve molaritede püskürtülür. Altlık

üzerinde istenilen kalınlık elde edilene kadar püskürtme işlemine devam edilir. Daha sonra belirli bir sıcaklıkta film kurumaya bırakılır.

1.8. Analiz Sistemleri

Bu tez çalışması kapsamında X-ışınları difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Raman spektroskopisi, ultraviyole-görünür spektroskopi (UV-Vis), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve I-V ölçüm yöntemi kullanılarak numuneler analiz edilmiştir.

1.8.1. X-Işınları Difraktometresi (XRD)

Katı bir malzemenin sahip olduğu atom veya moleküllerin belirli bir geometrik düzende yerleşmiş olması, malzemenin kristal yapıda olmasını sağlar. Bu kristal yapıların özelliklerini inceleyebilmek ve parametrelerini belirleyebilmek için x-ışını kırınımı tekniği kullanılmaktadır. X-ışınları, yıkıcı özelliğe sahip olmadıkları için incelenen malzemenin yapısını değiştirmeden özelliklerini analiz etme imkânı sunmaktadır. Malzemenin üzerine gönderilen x-ışınları, yüzeye temas ettiklerinde tam yansımaya uğrarlar ve kristal atomlarının paralel düzlemleri doğrultusunda saçılmaya uğrarlar. Bu saçılım Bragg kanunu ile açıklanan kırınım olayıdır. Bragg kanunu:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (14)$$

ile ifade edilmektedir (URL-5). λ x-ışınlarının dalga boyu, n yansıma derecesi, θ yüzeye gelen x-ışınlarının kristal yüzeyle yaptığı açı ve d kristal yapıdaki düzlemler arası uzaklığı ifade etmektedir. Kristal tanecik boyutu hesaplamasını hesaplamak için ise Debye-Scherrer formülü kullanılır:

$$d_{tb} = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} \quad (15)$$

ile ifade edilmektedir. λ x-ışınlarının dalga boyu, K boyutsuz sabit, θ Bragg açısı, D maksimum şiddetin yarı pik genişliğini belirtmektedir.

Kübik yapıya sahip kristaller için örgü parametreleri:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (16)$$

eşitliği ile hesaplanmaktadır. Hegzagonal yapıya sahip kristaller için ise örgü parametreleri:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2} \right) \frac{l^2}{c^2} \quad (17)$$

eşitliği ile hesaplanmaktadır (Ongül, 2010). a ve c birim hücre parametreleri, d düzlemler arası mesafe ve h, k, l Miller indislerini ifade etmektedir.

1.8.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemi, malzemelerin yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinmek amacıyla kullanılır. Bu yöntemde elektron ışınlarından faydalanılır. Elektron ışını ince bir sondaya odaklanarak analiz edilecek malzeme üzerindeki küçük bir alanda tarama gerçekleştirir. Malzemeyle etkileşimi devam eden elektron ışını foton emisyonları, ikincil elektronlar ve iç akımlar gibi farklı sinyaller oluşturur ve bu sinyallere uygun dedektörler tarafından toplanarak malzemenin analiz edilmesini sağlar (Miyoshi, 2004).

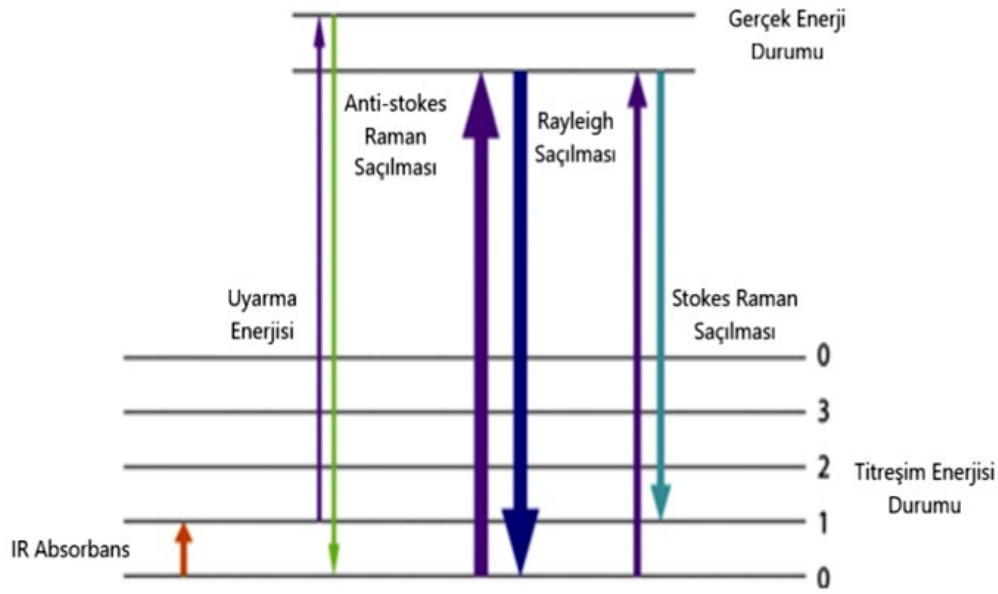
1.8.3. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR)

FT-IR tekniğinde kızıl ötesi ışık kullanılarak analiz edilecek olan malzemenin sahip olduğu molekül veya bileşiklerin titreşmesi sağlanır. Bu titreşimlerin soğurulduğu enerji miktarı, zamanın bir fonksiyonu olarak işlenir. İşlenen verilerin dalga boyuna karşı grafiğinin oluşturulması ile malzemenin sahip olduğu moleküler bağlar ve fonksiyonel gruplar analiz edilir (Ateş, 2018).

1.8.4. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, malzemelerin kimyasal özelliklerini ve bağ yapısını incelemeyi sağlayan bir analiz yöntemidir. Güçlü bir lazer ışınının analiz edilmesi istenen malzemenin üzerine gönderilmesi sonucunda malzemeden saçılan ışınların ölçülmesi temeline dayanmaktadır. Saçılma olayında üç farklı durum gözlenir.

Malzeme üzerine gönderilen lazer ışınının dalga boyu ile saçılan ışının dalga boyunun eşit olması durumu Rayleigh saçılması olarak adlandırılır. Bir diğer durumda malzemeye gönderilen lazer ışınının enerjisinin bir miktarının malzemeye geçtiği durumdur. Bu olay Stokes Raman olarak ifade edilir. Üçüncü durumda ise numunenin enerjisinin bir miktarı lazer ışınına aktarılır; yani saçılan ışının enerjisi malzemeye gelen ışının enerjisinden daha yüksek olur. Bu durum da Anti-Stokes saçılma olarak ifade edilir (Yakut vd., 2022).



Şekil 20. Raman saçılma durumları (Yakut vd., 2022).

Raman spektroskopisi, karbon temelli malzemelerin analizinde standart olarak tercih edilen yöntemlerden biridir. Ayrıca metal oksitlerin ve nanomalzemelerin analizinde de yaygın olarak kullanılmaktadır (Yakut vd.,2022).

1.8.5. Ultraviyole-Görünür Spektroskopi (UV-Vis)

Optik spektrofotometre, elektromanyetik dalga spektrumunun UV-görünür bölgesindeki radyasyonun malzeme tarafından absorbe edilmesini veya yansıtılmasını ölçmek için kullanılan tekniktir (Potts,1987). Bu yöntemde spektrofotometre cihazı, analiz edilmek istenen malzemeye gönderilen ışığın yoğunluğunu malzemedan geçmeden önce ve malzemedan geçtikten sonra ölçerek iki durumu karşılaştırır (Mando, 2019). Bu yöntem kullanılarak malzemenin

elektronik geçişleri incelenebilir ve enerji band aralığının yaklaşık olarak değeri hesaplanabilir (Yakut vd., 2022).

Optik spektrofotometre ölçümleri sonucunda elde edilen veriler ile malzemenin optik bant aralığının hesaplanabilmesi için Tauc denkleminden faydalanılmaktadır. Tauc denklemi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$\alpha hv = (hv - E_g)^n \quad (18)$$

burada α absorpsiyon katsayısı, $h\nu$ foton enerjisi, E_g yasak enerji bant aralığıdır. n ise doğrudan bant aralıklı yarıiletkenler için $\frac{1}{2}$ değerini almaktadır. Optik spektrofotometre ölçüm verileri kullanılarak oluşturulan $h\nu-(\alpha h\nu)^2$ grafiğinin lineer bölgesinin eğimi, malzemenin optik bant aralığını verir (Bhargava ve Khan, 2018).

1.8.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

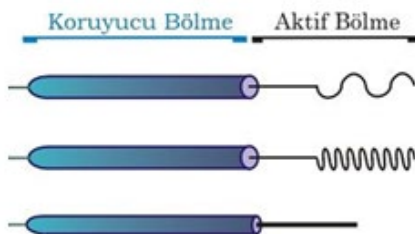
Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), alternatif akım (AC) sinyal uygulanan bir elektrot/çözelti ara yüzeyine karşılık ölçülen toplam direnç (empedans) değerinin frekans aralığına göre değişiminin analizidir. Bir EIS deneyinde, bir potansiyostat bir elektrokimyasal sisteme sinüzoidal potansiyel (veya akım) sinyali uygular ve ortaya çıkan akım (veya potansiyel) sinyali kaydedilir ve analiz edilir. Uygulanan sinyal potansiyel ise ve ölçülen sinyal akımsa, buna "potansiyostatik EIS" denir. Uygulanan sinyal akım olduğunda ve ölçülen sinyal potansiyel olduğunda, "galvanostatik EIS" olarak adlandırılır (URL-6). Elektrot/çözelti arayüzeyine karşılık ölçülen toplam empedans (Z) değerinin, uygulanan alternatif gerilimin frekansın (f) bir fonksiyonu olarak elde edilmesiyle, basit elektrik devre elemanlarının (direnç, kapasitör, indüktans vb.) farklı kombinasyonları ile eşdeğer devre modelleri oluşturulur. Eşdeğer devre modellemesi, numunenin karakteristik özelliklerini incelemede yardımcı olur.

Bir elektrokimyasal sistemi nasıl modelleyebileceğimizi anlamak için, iletken bir çalışma elektrodunun analit olarak redoks aktif bir molekülle sulu bir elektrolit içine batırıldığı 3 elektrotlu bir konfigürasyonu ele alalım. Sistemde yük dengesini korumak için bir sayaç (yardımcı) elektrot ve kararlı bir referans noktası olarak

hareket edecek bir referans elektrot bulunur. Çalışma, sayaç ve referans elektrotlarının hepsi bir potansiyostata bağlıdır.

Üç elektrotlu elektrokimyasal bir sistemde çalışma elektrodu (WE), referans elektrot (RE) ve karşıt elektrot (counter) bulunur. Elektrotların hepsi bir potansiyostata bağlı bulunur. Deneyde gözlenen akım değeri, çalışma elektrodundan geçen akımın değeridir. Çalışma elektrodunda maddelerin yükseltgenmesinden dolayı oluşan akım anodik, indirgenmesinden dolayı oluşan akım katodik akımdır. Çalışma elektrotları elektrokimyasal çalışmaya bağlı olarak farklı metallerden seçilebilir (camsı karbon, platin, altın, asılı cıva damla elektrot (HMDE) ve cıva film elektrot (MFE)). Referans elektrotlar polarize edilemeyen yani gerilim değeri sabit kalan elektrotlardır. Genellikle çalışma elektroduna yakın tutulmakla birlikte bazı çalışmalarda kirlenmeyi önlemek amacıyla farklı bölmede tutulurlar. Karşıt elektrodun görevi ise, çalışma elektrodu üzerinde gerçekleşen Faradaik akımı dengeleyecek karşıt bir reaksiyon oluşturmaktır. Yani WE elektrodunda indirgenme meydana geliyorsa, karşıt elektrotta yükseltgenme gerçekleşir. Karşıt elektrotta küçük akımların meydana gelmesi ve deney süresinin kısa tutulmasından dolayı çoğunlukla bu elektrotta gerçekleşen reaksiyon göz ardı edilir (Soğancı, 2019).

Çalışma elektrodu (WE)



Karşıt elektrot. İnce platin, altın tel veya grafit tel kullanılır.



Referans Elektrodu (RE)

Şekil 21. 3 elektrotlu elektrokimyasal bir sistemde kullanılan elektrotlar (Soğancı, 2019).

Elektrokimyasal bir hücrede, akımın geçiş yolu üzerinde; elektrot/çözelti arayüzeyi ve farklı tür metallerin birleşme noktalarından oluşan arayüzeyler söz konusudur. Öncelikle her bir arayüzeyde yük birikir (kapasitif davranış), karşılıklı yüklerin birikmesiyle de bir potansiyel fark oluşur. EIS tekniğinde oluşturulan hücre dizaynının uygun frekans aralığı ayarlanarak çalışma elektrodu/çözelti arayüzeyinin hem kapasitif özelliği hem de akım geçirebilme yeteneği ayrı ayrı analiz edilebilir. Frekans aralığı genellikle 1 mHz ile 1 MHz arasında bulunur ve ölçüm süresi frekansa bağlı olarak değişmektedir. Frekans, uygulanan AC gerilimle ilişkilidir ve devre üzerindeki sabit bir noktadan birim zamanda geçen tam dalga sayısını ifade eder (Tüken, 2016).

1.8.7. I-V Karakterizasyonu

I-V karakteristik ölçüm yöntemi, belirli ortam koşullarında elektronik bir cihaza uygulanan voltaja karşılık cihazdan akan akımın akım-voltaj ilişkisini inceler. Elde edilen parametrelerden cihazın elektriksel özellikleri belirlenir.

Bir diyotun elektriksel parametrelerini hesaplamak için termiyonik emisyon (TE) modeli kullanılabilir. TE modeline göre akım denklemi:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{qV}{kT}\right)\right] \quad (19)$$

Bu denklemde I_0 sızıntı akımıdır ve aşağıdaki denklemle hesaplanır:

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{b0}}{kT}\right) \quad (20)$$

Bu denklemde ϕ_{b0} sıfır beslem bariyer yüksekliği, q elektron yükü, k Boltzman sabiti, T mutlak sıcaklık, A^* etkin Richardson sabiti ve A diyot alanıdır. ϕ_{b0} hesabı için kullanılan formül aşağıdaki gibidir:

$$\phi_{b0} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{AA^*T^2}{I_0}\right) \quad (21)$$

Diyodun idealite faktörünün (n) hesaplanması için (19) eşitliği kullanılarak aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$n = \frac{k}{qT} \left(\frac{dV}{d \ln I} \right) \quad (22)$$

$\frac{dV}{d \ln I}$ teriminin hesaplanmasında için lnI-V grafiği kullanılır. Grafiğin doğru besleme kısmındaki lineer kısmın eğimi $\frac{dV}{d \ln I}$ teriminin değeridir (Güçlü vd., 2019).

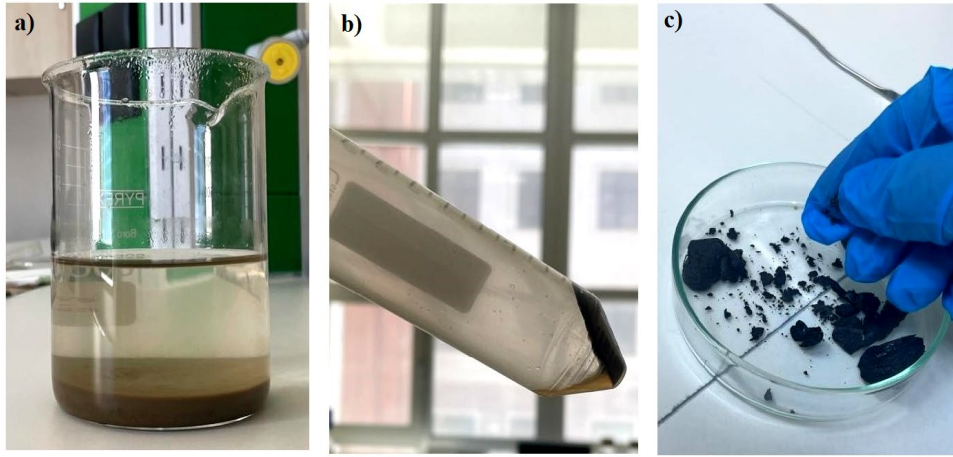


2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Grafen Oksitin (GO) Sentezlenmesi

Çalışmanın birinci aşamasında Sigma-Aldrich marka grafit tozu kullanılarak Modifiye Hummers yöntemi ile grafen oksit (GO) sentezlendi. Sentez süreci için Liu ve ark. (2019)'nın yaptığı çalışma referans alındı. Sentez sürecinde aşağıdaki işlem adımları izlendi.

- Sentezin ilk aşamasında 1 gram grafit tozu ve 23 ml sülfirik asit (H_2SO_4), 500 ml'lik beher içerisine konularak bir buz banyosu içerisinde manyetik karıştırıcıyla 30 dakika süre ile karıştırıldı.
- Ardından 3 gram potasyum permanganat ($KMnO_4$) tozu sistem sıcaklığı $5\text{ }^{\circ}C$ 'den yukarı çıkmayacak şekilde yavaşça karışıma eklenerek karıştırılmaya devam edildi.
- $KMnO_4$ tozu eklendikten sonra karışım 30 dk boyunca $40\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıktaki su banyosuna daldırılarak karıştırıldı.
- Su banyosundan sonra karışım 15 dk süre ile $95\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıktaki manyetik karıştırıcıda ısıtıldı.
- Ardından 150 ml ultra saf su ve 5 ml hidrojen peroksit (H_2O_2)(%30'luk) karışıma yavaşça eklendi. Daha sonra 135 ml hidroklorik asit (HCl) (ağırlıkça %36) ve 15 ml ultra saf su karışıma eklendi.
- Elde edilen karışım 30 dakika süre ile ultrasonik banyoda tutulduktan sonra 1 gece dinlenmeye bırakıldı. Dinlendirilen karışım daha sonra süzüldü.
- Bulamaç halindeki numuneye ultra saf su eklendi ve santrifüj işlemine tabi tutuldu. Santrifüj işlemi 9000 rpm'de 5 dakika süre ile gerçekleştirildi. Her santrifüj işlemi sonrası karışım süzülerek ultra saf su eklendi ve santrifüj işlemi 4 kez tekrarlandı.
- Santrifüj işlemi sonrası $60\text{ }^{\circ}C$ etüvde 24 saat süre ile kurumaya bırakıldı. Daha sonra kuruyan numune analiz için XRD'ye gönderildi. Ardından numune 3 bar basınçta 1 cm çaplı 0,3 cm kalınlığa sahip tabletler haline getirilerek diğer işlemler için hazır hale getirildi.



Şekil 22. a) Modifiye Hummers yöntemi ile elde edilen GO bulamacı. b) Santrifüj işlemi sonrası GO numunesi. c) Kurutulan GO numunesi.

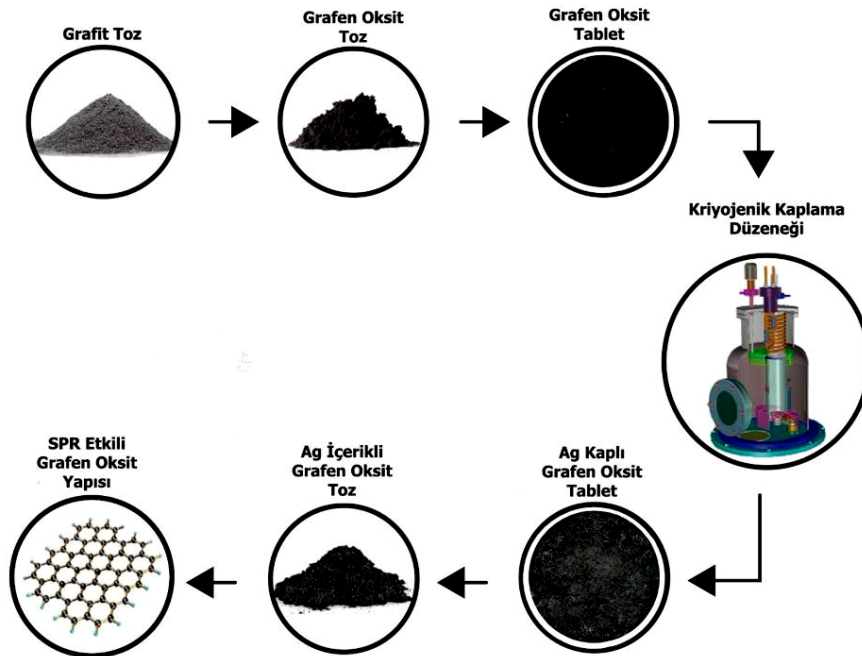
2.2. Soğuk Altlık Yöntemi ile Ag kaplama

Bu çalışmada altlık olarak tablet haline getirilen GO numunesi kullanıldı. Kaplama işleminin başlangıcında vakum kazanı açılarak altlık perdeleme haznesi alındı. Daha sonra altlık kapama perdesi açıldı ve GO altlık, altlık tutucuya yerleştirildi. Altlık yerleştirildikten sonra altlık tutucu ve perdeleme haznesi tekrardan eski konumuna getirildi. Altlığa buharlaştırılacak olan gümüş (Ag), Tungsten kayıkçıga yerleştirildi.



Şekil 23. Soğuk altlık yöntemi için kullanılan cihaz.

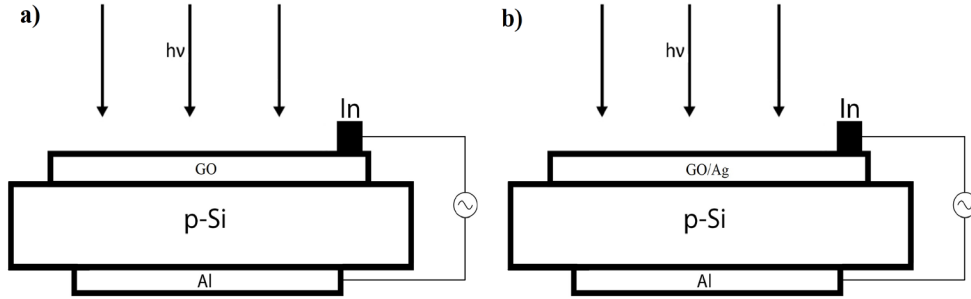
Kazan basıncının 1×10^{-6} Torr'a ulaşması için öncelikle mekanik pompa ile sistemin kaba vakumu alındı. Daha sonra difüzyon pompası kullanılarak kazan basıncı 1×10^{-6} Torr'a getirildi. Kazan basıncı ayarlandıktan sonra sisteme sıvı azot eklenerek GO altlığın soğutulma işlemi gerçekleştirildi. Altlık için sıcaklık değeri 200 K olarak belirlendi. Bu sıcaklıkta çalışılmasının nedeni, Soliton büyüme mekanizmasının 200 K altlık sıcaklığında gerçekleştiği daha önce yapılan çalışmalardan tespit edilmiştir (Nevruzoğlu vd., 2020). Altlıkta istenilen sıcaklık elde edildikten sonra tungsten kayıkçıktan geçirilen akım, termal kontrol cihazından kontrol edilerek yavaşça artırıldı. Yükselen akım değeri ile tungsten kayıkçık kızarmaya ve üzerindeki Ag de eriyip buharlaşmaya başladı. Sistemde doymuş buhar ortamı oluşturulduğunda, kaplamanın gerçekleşmesi için altlık kapama perdesi açıldı ve buharlaşan Ag, GO altlık üzerine biriktirildi. Daha sonra sistemin oda sıcaklığına gelmesi beklenildi. Sistem oda sıcaklığına eriştiğinde, sistemi atmosfer basıncına getirmek için kazan vakum kırma vanası yavaşça açıldı ve sistem atmosfer basıncına getirildi. Ardından kaplanan numune vakum kazanından çıkarıldı. Kaplama süreci şekil 24'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 24. Ag kaplama üretim aşamalarının şematik görünümü.

2.3. Kimyasal Püskürtme Yöntemi ile Diyot Hazırlanması

Diyot elde etmek için kimyasal püskürtme tekniği tercih edildi. Altlık olarak kullanılacak olan p-tipi Silisyum (p-Si) kristal altlık kimyasal olarak temizlendi ve diyot oluşumuna hazır hale getirildi. Altlıklara omik kontak için maskeleme tekniği kullanılarak vakum ortamında alüminyum (Al) buharlaştırıldı ve 550 °C’de yarım saat süre ile tavlandı. Daha sonra GO ve GO/Ag yapılarının püskürtülmesi için etil alkol kullanılarak 40 ml’lik iki ayrı çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözelti 250°C’de ısıtılmış Si altlıklar yüzeyine 15 dk süre ile püskürtüldü. Püskürtme başlığı ile altlık arasındaki mesafe 50 cm’ye ayarlanarak film büyüme hızının dakikada yaklaşık 50-60 Å olması sağlandı. Böylece uygulama sonrası Si yüzeyinde yaklaşık 100-150 nm kalınlığında GO ve GO/Ag yapılı katmanlar elde edildi. Elde edilen yeni numunelerin ısıtmadan kaynaklı yapısal tahribatının önlenmesi için UV ışını altında (254 nm) 1 saat süreyle foto-uyarlamalı sürece tabi tutuldu ve diyot oluşumu gerçekleştirildi. Oluşturulan diyotların şematik gösterimi şekil 25’te a ve b olarak verildi.



Şekil 25. a) Al/p-Si/GO/In b) Al/p-Si/GO+Ag/In diyot yapıları.

3. BULGULAR

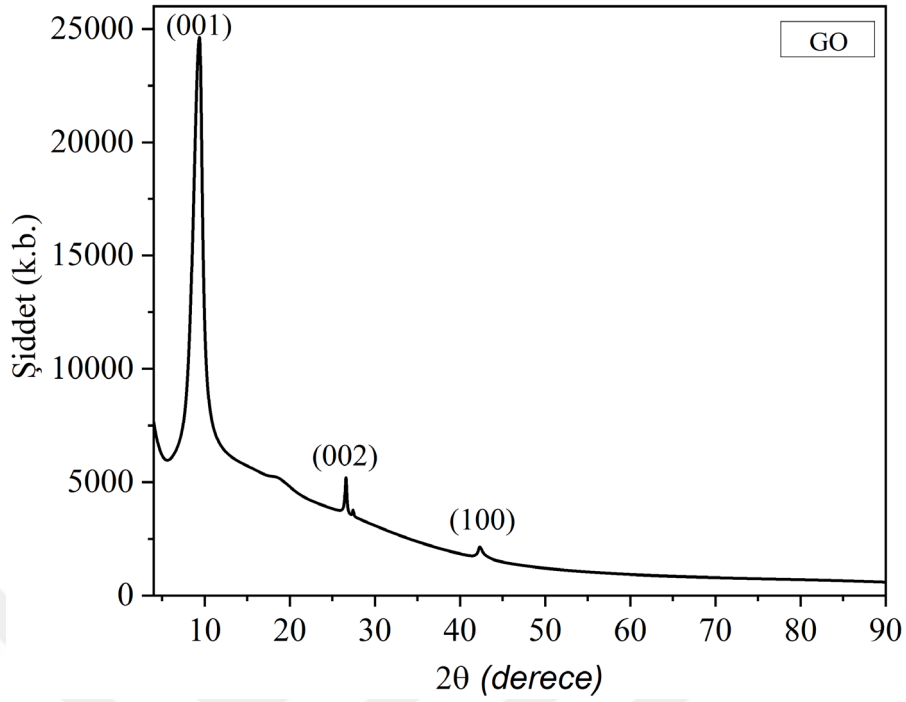
3.1. XRD Analizi

X-ışını kırınımı analizi için Rigaku marka SmartLab X-ışını difraktometresi kullanıldı. Analiz süreci oda sıcaklığında gerçekleştirildi. 40 keV’luk bir gerilim ve 30 mA’lık bir akım uygulanarak elde edilen CuK α ($\lambda = 1,5408 \text{ \AA}$) X-ışını kullanıldı. Cihaz şekil 26’da gösterilmiştir.



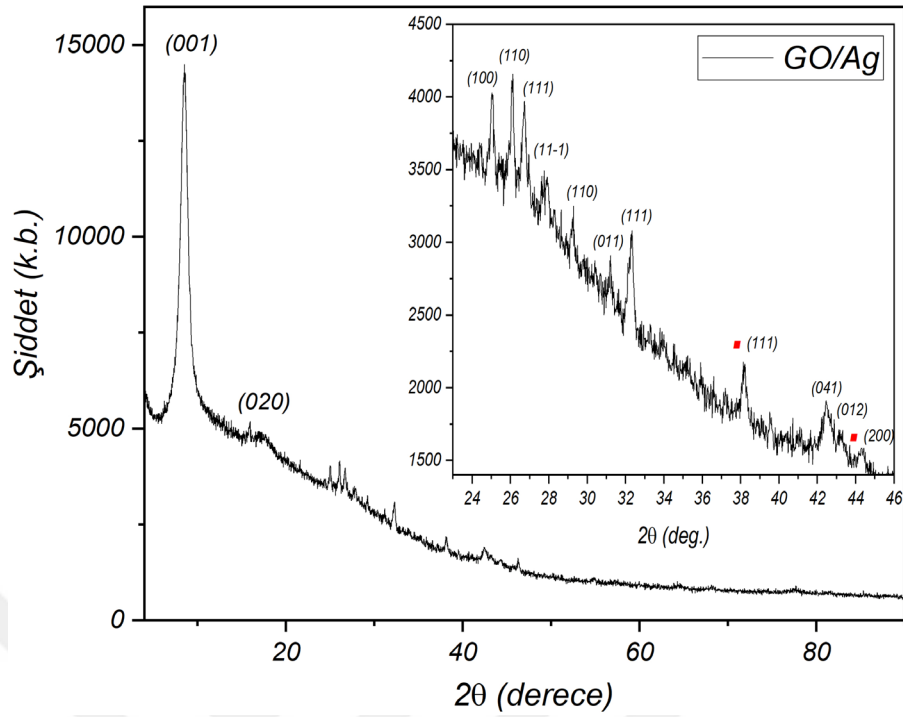
Şekil 26. Rigaku marka SmartLab X-ışını difraktometresi.

Aşağıda şekil 27’de GO numunesinin XRD spektrumu verilmiştir. Spektruma bakıldığında $2\theta=9,4^\circ$ açısında sergilenen yansıma pikinin hegzagonal yapıya ait (001) düzleminden kaynaklandığı görüldü. Bu sonuç literatürdeki değerlerle uyum içerisindedir (Liu vd., 2019; Surekha vd., 2020).



Şekil 27. GO numunesinin XRD verisi.

Aşağıda şekil 28’de GO/Ag numunesinin XRD spektrumu verilmiştir. Sergilenen spektrumda 2θ değerlerinde $38,17^\circ$ ve 44° ’de görülen ve sırasıyla (111) ve (200) düzlemlerine karşılık gelen pikler, saf Ag metalinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca gümüş oksit (Ag_2O ve Ag_2O_3) fazlarından kaynaklı yansıma pikleri de gözlenmiştir. Ag atomlarına ait bu oksit piklerinin varlığı GO’nun yapısında bulunan oksijenli fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır. Bu veriler Ag üzerine yapılmış daha önceki çalışma verileriyle uyushmaktadır (Mehta vd., 2017; Korkmaz ve Karadağ, 2021).



Şekil 28. GO/Ag numunesinin XRD verisi

XRD spektroskopisinden faydalanılarak GO ve GO/Ag numunelerinin (001) düzlemindeki kristal tanecik boyutları, Debye-Scherrer formülü kullanılarak hesaplandı. Katman sayıları ise tanecik boyutunun düzlemler arası d-mesafesine oranlanmasıyla elde edildi. XRD verileri ve yapılan hesaplamalar tablo 2’de gösterildi. Elde edilen verilere bakıldığında gümüş katkılı GO yapısının katman sayısının arttığı gözlemlendi.

Tablo 2. GO ve GO/Ag numunelerinin XRD verileri

XRD Verileri ve Hesaplamalar	GO	GO/Ag
Pik pozisyonu (2θ) (0 0 1) (°)	9,40	8,55
Yarı yükseklik genişliği (°)	1,71	1,86
d-mesafesi (0 0 2) (nm)	0,94	1,03
Kristal tanecik boyutu (t_c) (nm)	6,96	9,78
Katman sayısı (n)	7,40	9,51

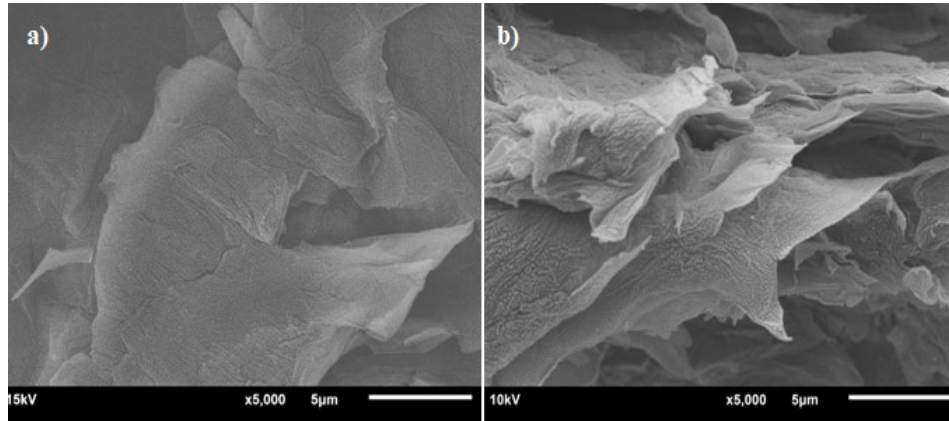
3.2. SEM Analizi

Numunelerin SEM analizini gerçekleştirmek için JEOL marka JSM-6510 model taramalı elektron mikroskobu kullanıldı. Kullanılan cihaz şekil 29’da gösterilmiştir.



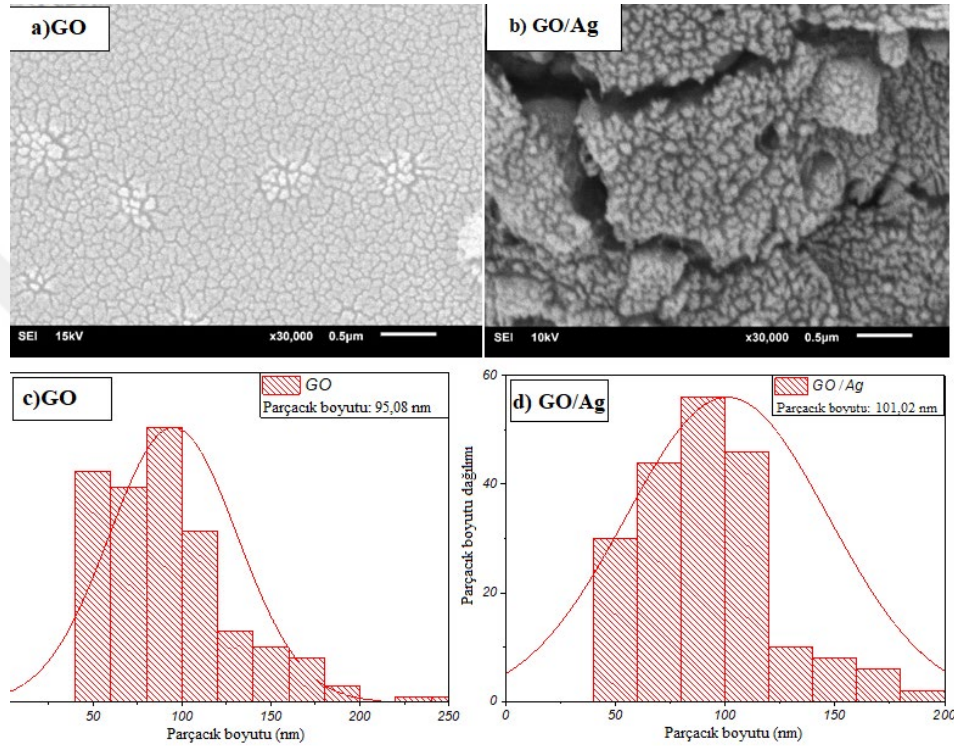
şekil 29. JEOL marka JSM-6510 model taramalı elektron mikroskobu.

Aşağıda şekil 30 a ve b’de sırasıyla GO ve GO/Ag numunelerine ait SEM görüntüleri verildi. SEM görüntülerinden, gümüş katkılı GO numunesinin katkısız GO numunesine kıyasla daha katmanlı bir yapıya sahip olduğu ve GO yapısına uygun olarak esnek bir kristal yapı sergilediği sonucuna varıldı. Bu görüntülerin XRD verilerinden elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu görüldü.



şekil 30. a) GO, b) GO/Ag numunelerine ait SEM görüntüleri.

Aşağıda verilen şekil 31 a ve b’de sırasıyla GO ve GO/Ag numunelerine ait 30000 büyütme SEM görüntüleri gösterilirken, c ve d’de sırasıyla GO ve GO/Ag numunelerinin SEM görüntülerinden faydalanılarak Image J programı ile hesaplanan parçacık boyutu dağılımı verilmiştir. Hesaplamalar, GO yapısına Ag katkılanmasıyla parçacık boyutunun arttığını göstermektedir.



Şekil 31. a) GO numunesine ait 30000 büyütme SEM görüntüsü, b) GO/Ag numunesine ait 30000 büyütme SEM görüntüsü, c) ImageJ ile hesaplanan GO parçacık boyutu d) ImageJ ile hesaplanan GO/Ag parçacık boyutu.

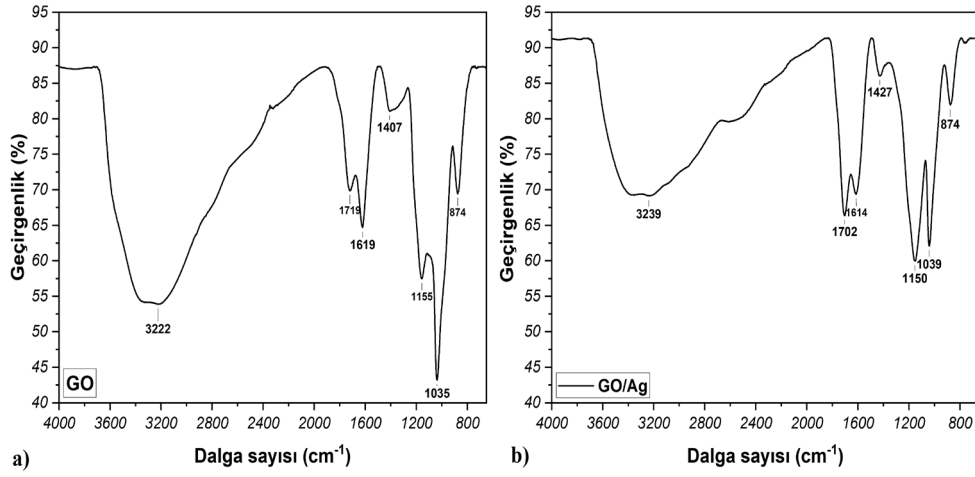
3.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi

GO ve GO/Ag numunelerinin yapılarında bulundurduğu fonksiyonel grupların belirlenmesi için FT-IR analizi kullanıldı. FT-IR analizi için Perkin-Elmer Spectrum 100 cihazı kullanıldı. Kullanılan cihaz şekil 32’de gösterilmiştir.



Şekil 32. Perkin-Elmer Spectrum 100 spektrofotometre cihazı.

Aşağıda şekil 33 a ve b’de sırasıyla GO ve GO/Ag numunelerine ait FT-IR analiz sonuçları gösterilmiştir. Bu spektrumlarda 3222 cm^{-1} ve 3239 cm^{-1} ’de görülen piklerin hidroksil grubuna ait (O-H) gerilme titreşimlerinden kaynaklı olduğu yapılan önceki çalışmalarda rapor edilmektedir (Andrijanto vd., 2016; Khalili,2016). Ayrıca GO numunesinde 1719 cm^{-1} ve GO/Ag numunesinde 1702 cm^{-1} ’de görülen soğurma piklerinin karbonil grubunun (C=O) gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı bilinmektedir. Bununla birlikte GO’da 1619 cm^{-1} ve GO/Ag’de 1614 cm^{-1} ’de görülen piklerin literatürde yaygın olarak C=C bağlantılarında gerçekleşen gerilme titreşimlerinden kaynaklı oldu vurgulanmaktadır. 1700 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} dalga boylarında görülen bu iki soğurma bantları GO’ya ait FT-IR spektrumlarında gözlenmesi gereken spesifik bantlardır. $1000\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen diğer piklerin ise karbon-oksijen (C-O) grubuna ait bileşiklerden (fenolik karbon, epoksi, alkoksi) kaynaklandığı söylenebilir (Laçın ve Dönmez, 2021). 874 cm^{-1} dalga boyunda görülen soğurma bandının ise GO yapısındaki C-H bağları deformasyon titreşiminden kaynaklı görüldüğü literatür çalışmasında belirtilmiştir (Nair vd., 2023).



Şekil 33. a) GO ve b) GO/Ag numunelerine ait FT-IR spektrumları.

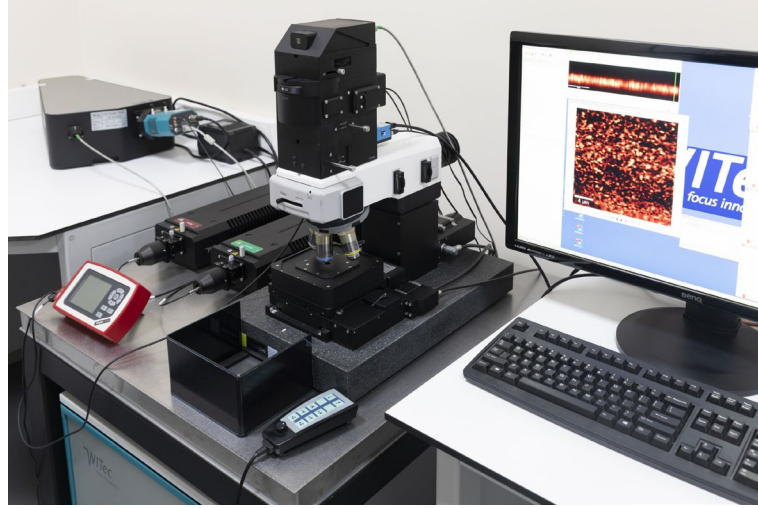
GO ve GO/Ag numunelerine ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, GO'da 1719 cm^{-1} 'de ve GO/Ag'de 1702 cm^{-1} 'de görülen karbonil grubu gerilme titreşimlerinden kaynaklı piklerdeki şiddet değişimi için GO yapısına katılan Ag iyonlarının GO'nun yapısında bulunan karboksilat gruplarıyla etkileşmesinden kaynaklı olduğu yorumu yapılabilir (Bao vd., 2011). Aşağıda verilen tablo 3'te analiz sonucu elde edilen dalga sayısı değerleri ve band atamaları verilmiştir.

Tablo 3. FT-IR spektrumunda görülen pikler.

Dalga Sayısı (cm^{-1})		Fonksiyonel Grup
GO	GO/Ag	
3222	3239	-OH gerilme titreşimi
1719	1702	C=O karbonil gerilme titreşimi
1619	1614	C=C titreşimi
1407	1427	karbon-oksijen bağları titreşimi
1155	1150	karbon-oksijen bağları titreşimi
1035	1039	karbon-oksijen bağları titreşimi
874	874	Aromatik C-H deformasyon titreşimi

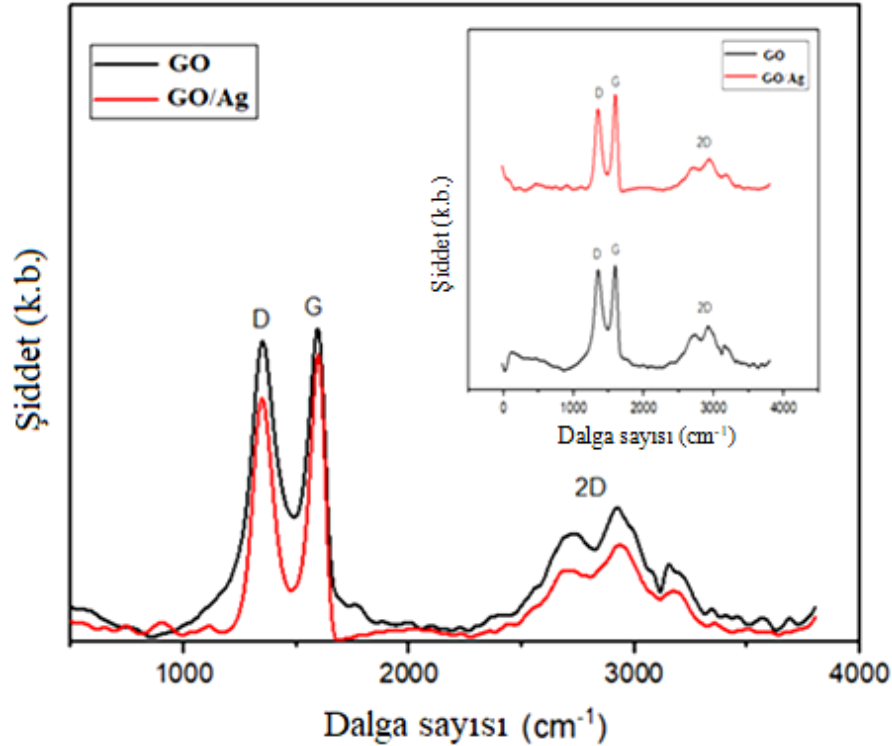
3.4. Raman Spektroskopisi Analizi

Numunelerin sahip olduğu bağ yapılarının ve kristal yapıdaki kusurların belirlenmesinde Raman analizi kullanıldı. Raman analizi için WITech alpha 300R model spektroskopisi kullanıldı. Kullanılan cihaz şekil 34'te gösterilmiştir.



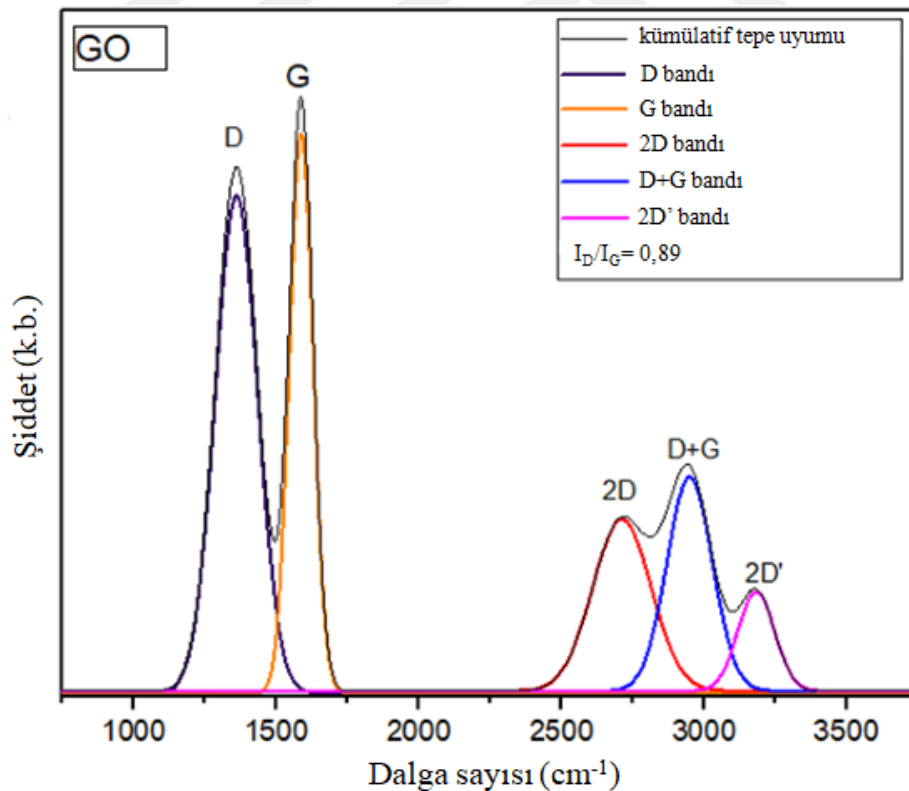
Şekil 34. WITech alpha 300R model spektroskopi cihazı.

Grafen oksidin Raman spektrumu, malzemenin özelliklerinin anlaşılması ve potansiyel uygulama alanlarının değerlendirilmesi için önemli bilgiler sağlar. D, G, 2D, D+G ve 2D' gibi öne çıkan bantlar, I_D/I_G oranı, sp^2 ve sp^3 hibridizasyonları GO'nun yapısal özelliklerinin belirlenmesinde kritik parametrelerdir. GO'nun Raman spektrumları, malzemenin kendine özgü özelliklerini anlamak için zengin bir kaynaktır. Bu spektrumlar $1000-2000\text{cm}^{-1}$ arasında D ve G bantları ile 2D, $2500-3500\text{ cm}^{-1}$ arasında üç omuz şeklinde D+G ve 2D' bantlarını içerebilmektedir.

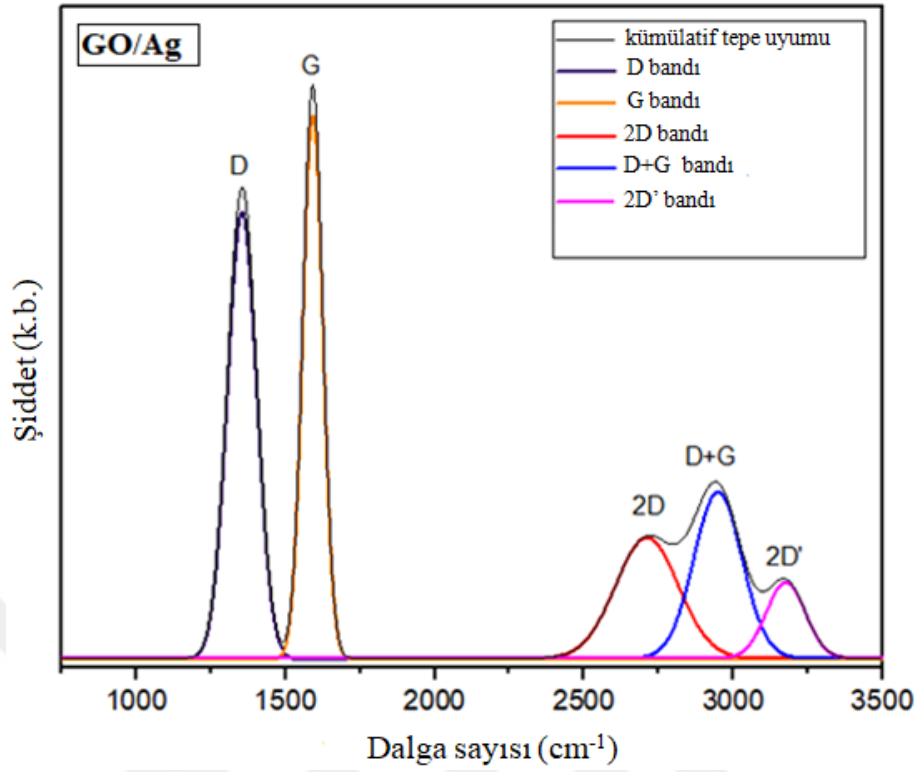


Şekil 35. GO ve GO/Ag numunelerinin Raman Spektrumu.

Şekil 35, üst üste bindirilmiş GO ve GO/Ag yapılarının Raman spektrumlarını göstermektedir. GO/Ag için G bandı, genellikle malzeme içindeki kusurlar ve amorf bölgelerle ilişkilendirilen D bandından daha yoğundur. G bandı GO ve sp^2 hibritlenmiş karbon atomlarının kristal düzenini yansıtır. I_D/I_G oranı, D bandının yoğunluğu ile G bandının yoğunluğu arasındaki oranı temsil eder. GO/Ag için hesaplanan I_D/I_G oranı (0,82), GO'ya göre (0,89) düşüktür. Bu durum Ag iyonlarının katkılanmasının yapıdaki kusurları azalttığını göstermektedir. Kusurların azalması, GO yapısında sp^2 hibridizasyonu ile karbon atomlarının varlığının artmasından kaynaklanmaktadır. Bu, elde edilen malzemenin çeşitli alanlarda işlevselleştirilmesine olanak tanır ve uygulama yelpazesini genişletir. Genel olarak I_D/I_G oranı arttıkça kusur yoğunluğu ve amorf yapı da artar. Öte yandan Raman spektrumu, GO'nun sp^2 ve sp^3 hibridizasyonunu ayırt edebilir. sp^2 hibridizasyonu malzemenin elektriksel iletkenliğini ve sensör hassasiyetini artırırken, sp^3 hibridizasyonu genellikle kusurlarla ilişkilendirilir ve mekanik özelliklerini etkiler.

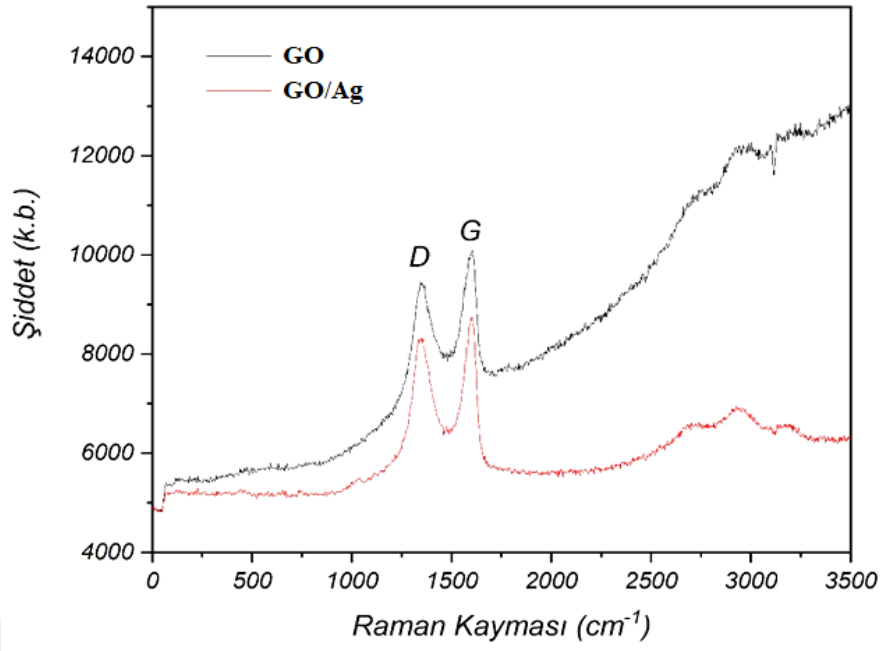


Şekil 36. GO'nun Dekonvolüsyon Spektrumu.



Şekil 37. GO/Ag'nin Dekonvolüsyon Spektrumu.

Raman spektrumları, özellikle geniş bantlar altındaki gizli bileşenleri tanımlamak için Gauss uyum fonksiyonuyla değiştirilerek daha ayrıntılı olarak analiz edildi. Şekil 36 ve 37'de verilen ayrıştırılmış spektrumlar, kusurların ve katman sayısının kesin olarak belirlenmesi için özellikle öğreticidir. D ve G bantlarının yanı sıra 2D, D+G ve 2D' bantlarının göreceli konumu açıkça görülebilmektedir. 2D, D+G ve 2D' bantlarını üç tepe olarak görüntüleyen bölgeyi inceleyen 2D bandı ($2600-2700\text{ cm}^{-1}$), katman sayısının belirlenmesinde çok önemlidir ve genellikle iki katmanlı GO'nun göstergesidir. Aynı zamanda sp^2 hibridizasyonunun güvenilir bir göstergesidir. D+G bandı kusurları ve kristal düzenini temsil eder. 2D'deki bant ($2700-2900\text{ cm}^{-1}$), 2D bandın ikinci dereceden etkileşimidir ve katman sayısındaki değişiklikleri gösterebilir. Yeni bir yöntem kullanılarak Ag iyonlarının GO yapısına katkılanması, malzemenin yapısında iyileşme, kusurlarda azalma ve çeşitli uygulamalarda kullanım potansiyelinin artmasıyla sonuçlandı.



Şekil 38. GO ve GO/Ag numunelerinin Raman spektrumları.

3.5. UV-Vis Spektroskopisi Analizi

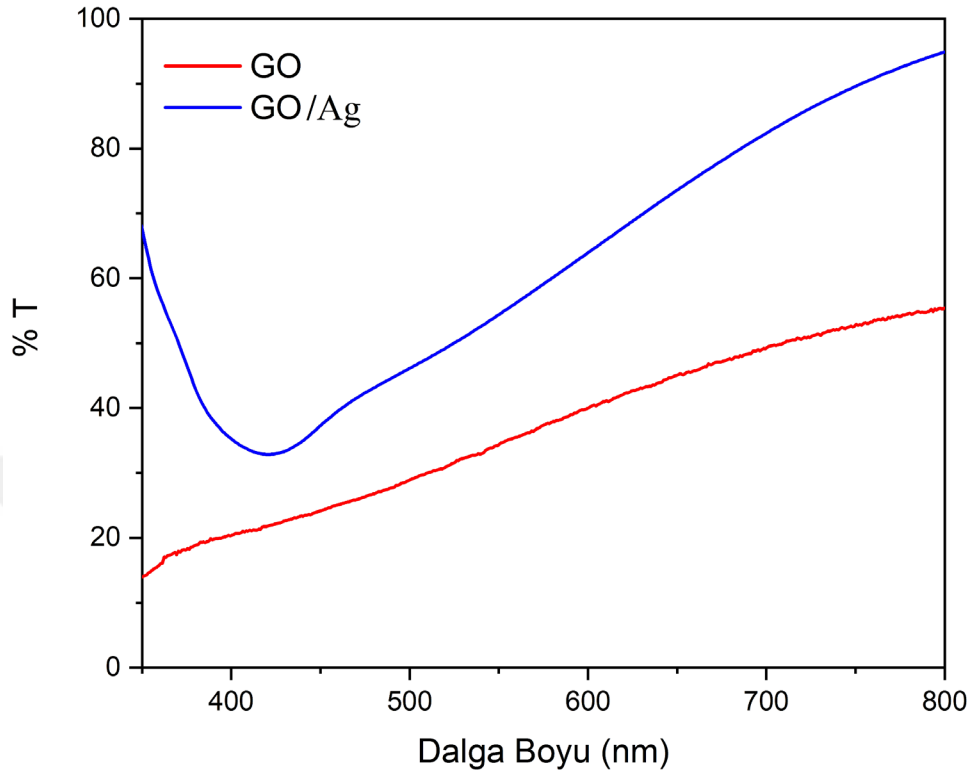
Optik ölçümler için SpectraMax marka M5 model spektrofotometre cihazı kullanıldı. Ölçüm aralığı 300-1000 nm aralığında tutuldu. Kullanılan spektrofotometre cihazı şekil 39’da gösterilmiştir.



Şekil 39. SpektraMax M5 UV-Vis. spektrofotometresi.

GO ve GO/Ag numunelerinin optik geçirgenlik spektrumları şekil 40’ta gösterildi. Optik geçirgenlik spektrumları incelendiğinde, yaklaşık 450 nm’de

GO/Ag'nin pik verdiği görüldü. Bu sonuç, Ag katkılandırma işlemi doğrultusunda GO'ya SPR özelliği kazandırıldığını gösterdi.

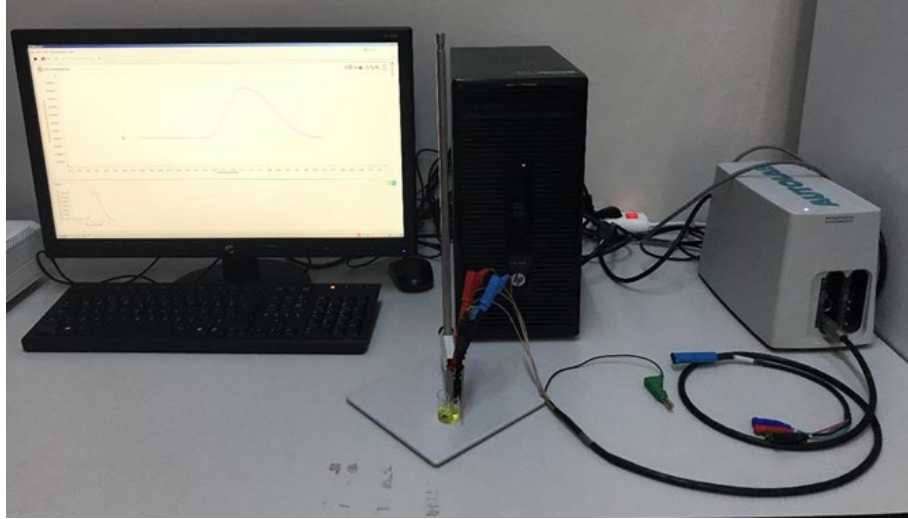


Şekil 40. GO ve GO/Ag numunelerinin optik geçirgenlik eğrileri.

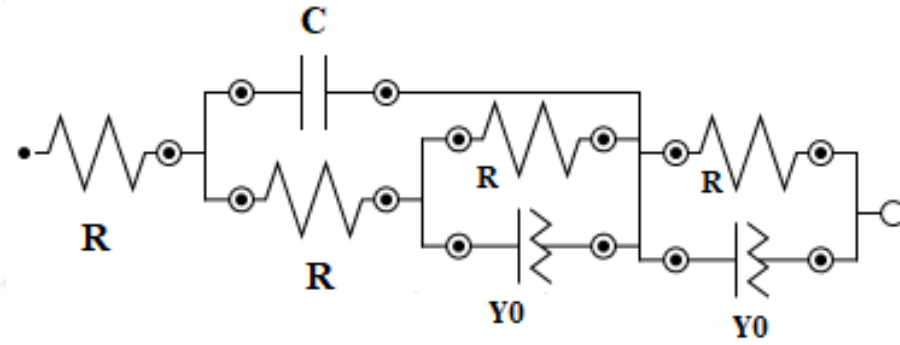
Optik geçirgenlik spektrum verilerinden yararlanılarak soğurma spektrumları oluşturuldu ve $h\nu - Ah\nu^2$ ekseninde çizildi. $Ah\nu^2=0$ 'daki grafiklerin lineer bölgesinin $h\nu$ eksenini kestiği noktadan GO'nun optik bant aralığı 3,27 eV, GO/Ag'nin ise 3,12 eV olarak hesaplandı.

3.6. EIS Analizi

Elektrokimyasal ölçümler AUTOLAB PGSTAT 204 cihazı ile alındı. Verilerin incelenmesinde Nova 2 yazılımından yararlanıldı. Kullanılan cihaz şekil 41'de gösterilmiştir. Ölçümlerde çözelti olarak tamponsuz 5mM Ferri-ferro 0,1 M KCl kullanıldı. GO ve GO/Ag numunelerinin oda ışığı altında, 366 nm ve 450 nm dalga boyları altında elektrokimyasal ölçümleri yapılarak Nyquist eğrileri elde edildi ve karşılaştırıldı. EIS ölçümlerinde eşdeğer devre olarak $[R(C[R(RQ)])(RQ)]$ devresi kullanılmıştır.

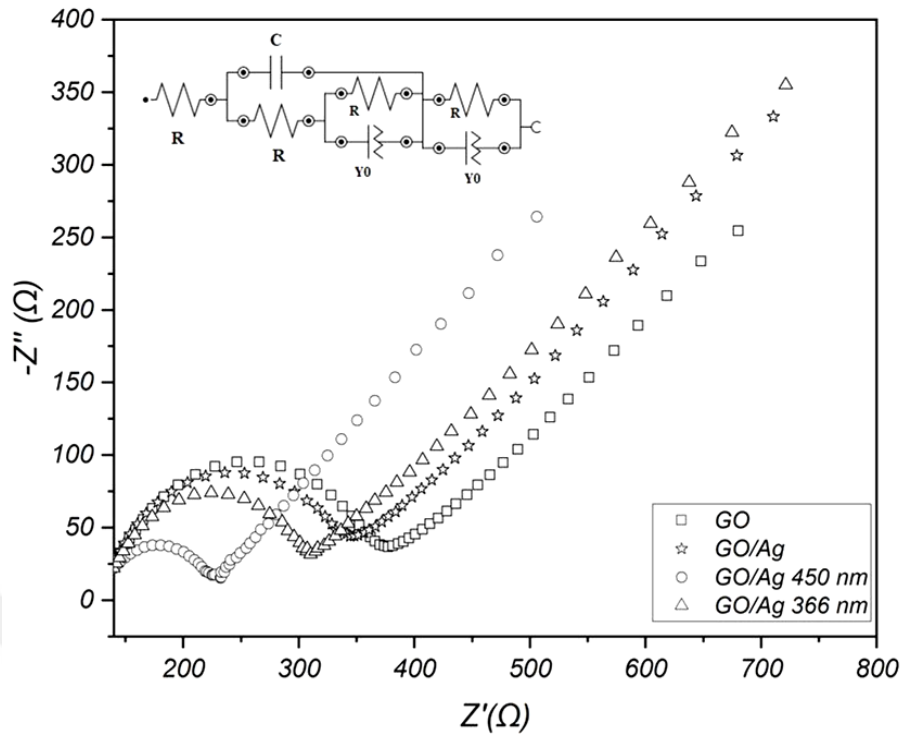


Şekil 41. Elektrokimyasal ölçümler için kullanılan cihaz.



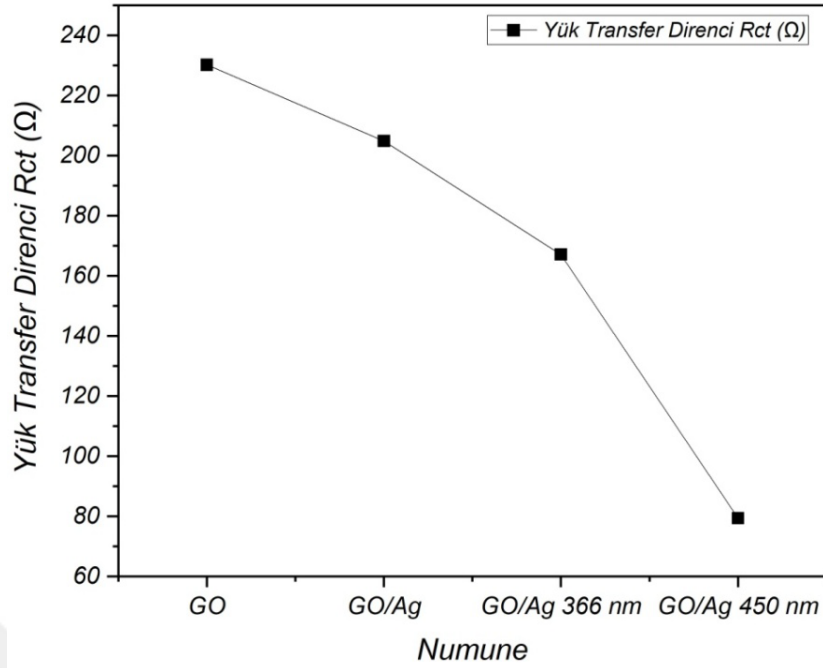
Şekil 42. $[R(C[R(RQ)])(RQ)]$ eşdeğer devresi.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemi kullanılarak 0,005 V_{RMS} sabit genlikte, 0,1 Hz ile 10000 Hz frekans aralığında numunelerin Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Yarım daire çaplarının büyüklüğü, numunelerin elektron aktarımına karşı gösterdiği dirençlerin büyüklüğü olarak yorumlanmıştır (Bilgi,2020). GO, GO/Ag, GO/Ag 366 nm ve GO/Ag 450 nm numunelerinin Nyquist eğrilerinin karşılaştırılması şekil 43'te gösterilmiştir.



Şekil 43. GO, GO/Ag, GO/Ag 366 nm ve GO/Ag 450 nm Nyquist eğrilerinin karşılaştırılması.

GO, GO/Ag, GO/Ag 366 nm ve GO/Ag 450 nm numunelerinin Nyquist eğrilerinden edinilen yük transfer direnç değerleri şekil 44'te grafik olarak verilmiştir. Oda şartlarında ölçülen GO ve GO/Ag numunelerine ait yük transfer dirençlerinin sırasıyla 230,17 Ω ve 204,84 Ω olduğu görüldü. GO/Ag numunesinin 366 nm dalga boyu ve 450 nm dalga boyunda ölçülen yük transfer direnci değerleri ise sırasıyla 167,08 Ω ve 79,38 Ω değerlerini verdi. Bu durum, 450 nm dalga boyundaki aydınlatma altında GO/Ag numunesinde SPR olayının gözlenmesi sayesinde elektron aktarımında iyileşme olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte katkısız GO numunesinde kullanılan dalga boylarına bağlı olarak yük transfer dirençlerinde yükselmeler gözlemlendi. GO/Ag numunesinde dalga boyuna göre yük transfer dirençlerinde azalmalar, kristal bünyesinde bulunan katman sayısı ile ilişkilendirilebilir. Katman sayısının artması, iletim kanallarının artışı anlamına gelmektedir.



Şekil 44. Numunelere ait yük transfer direnci değerleri.

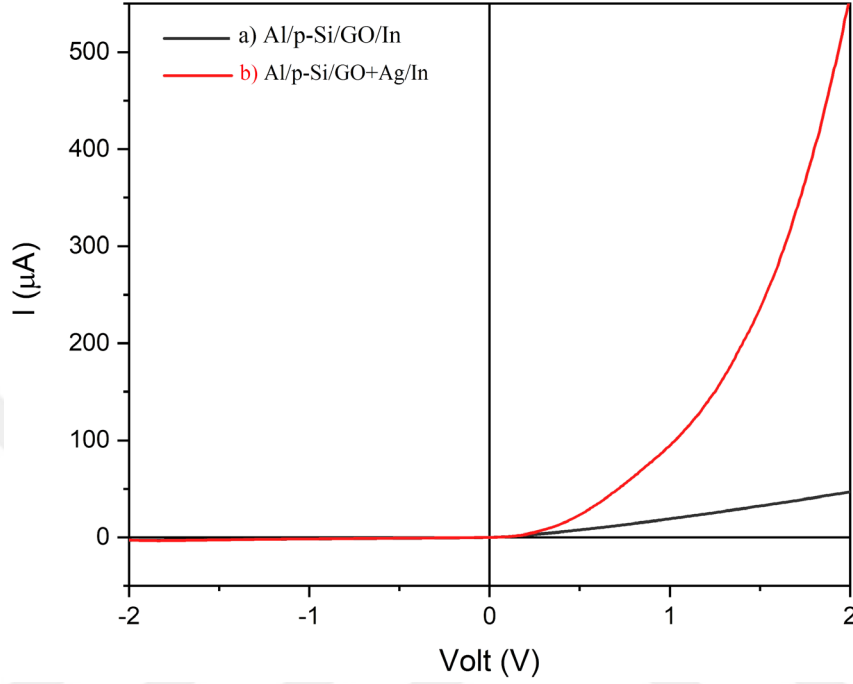
3.7. I-V Ölçümü

Çalışmanın aygıt oluşum aşamasında ekonomik bir yöntem olarak tanımlanan kimyasal püskürtme yöntemi kullanıldı. Bu yöntemde film oluşumu oda ortamında gerçekleşmektedir. İlk önce buharlaştırılan GO ve GO/Ag tozları, etil alkol kullanılarak çözüldü ve 40 mL olarak beherlere yerleştirildi. Bu yöntem ile elde edilen Al/p-Si/GO/In ve Al/p-Si/GO+Ag/In diyot yapılarının I-V ölçümleri, karanlık ve aydınlık (93 mW/cm^2) ortamlarda gerçekleştirildi. Ölçümler için kullanılan İvium CompactStat.h10800 cihazı şekil 45'te gösterilmiştir.



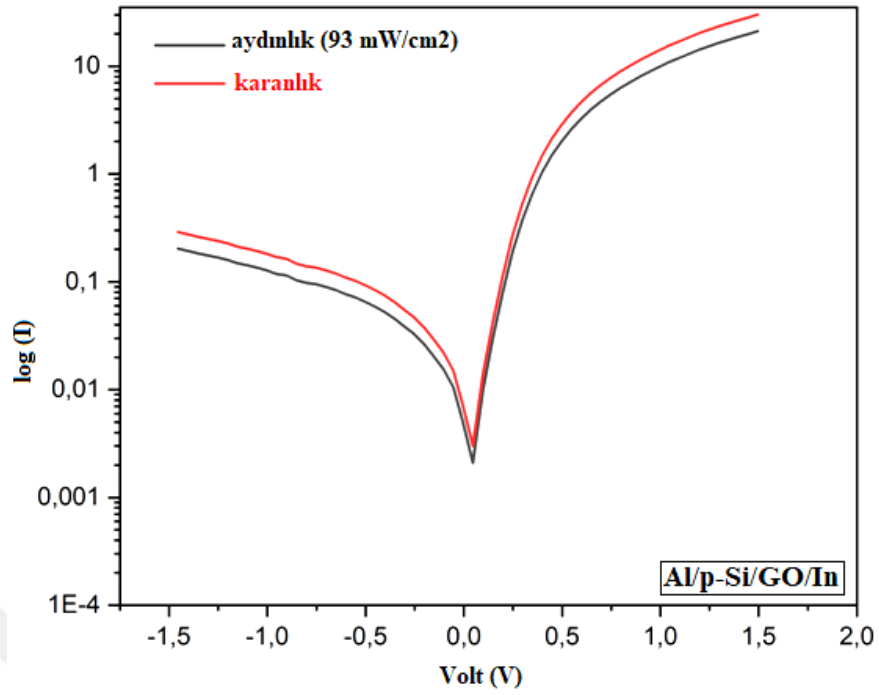
Şekil 45. Elektriksel ölçümler için kullanılan cihaz.

Üretilen diyet yapılarının karanlık ortamda I-V ölçümleri gerçekleştirildi. I-V eğrileri şekil 46’da verilmiştir. Al/p-Si/GO+Ag/In diyetunun Al/p-Si/GO/In diyetuna kıyasla daha doğrultucu bir karakteristik sergilediği görüldü.



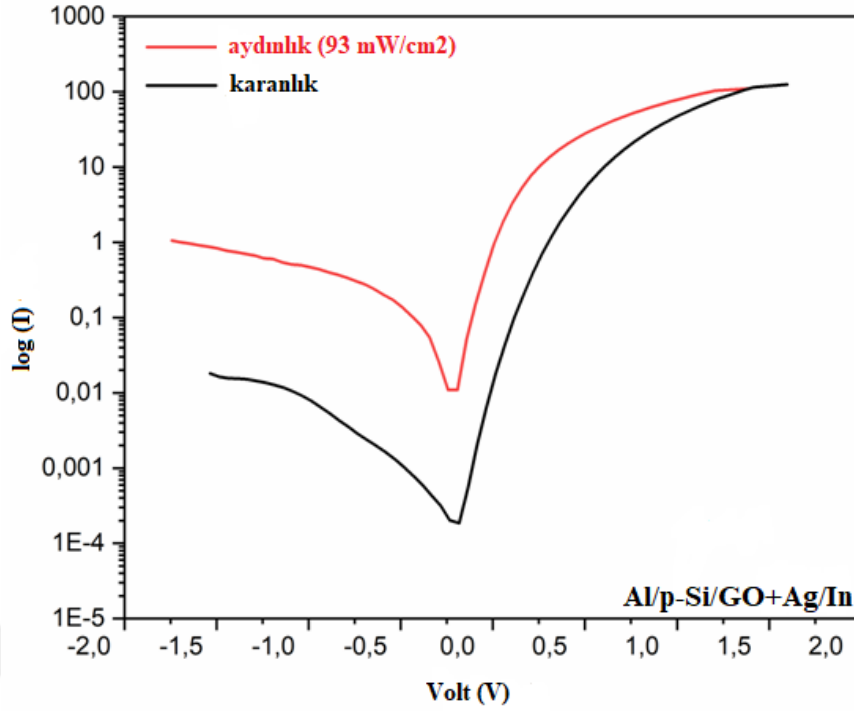
Şekil 46. Diyet yapılarına ait I-V grafikleri.

Aşağıda verilen şekil 47’de katkısız GO yapısına ait (Al/p-Si/GO/In) I-V ölçümlerinin logaritmik olarak gösterimleri verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere katkısız GO yapıları ışığa duyarlılık özelliği sergilememektedir. Bunun nedeninin Raman spektroskopisinde de belirtildiği gibi I_D/I_G oranının büyük olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca daha önce yapılan çalışmalarda GO yapılarında ters akım değerinin büyük olmasının nedeni olarak temas bölgesinde kusur yoğunluğunun fazla olduğu gösterilmiştir (Çatır,2020).



Şekil 47. Al/p-Si/GO/In diyotunun aydınlık ve karanlık ortam logaritmik I-V grafiği.

Şekil 48’de Ag katkılı GO yapılarına ait I-V karakteristikleri logaritmik değerlerle ifade edilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere Ag katkılılandırılması ile elde edilen ikili yapı yüksek ışığa duyarlılık özelliği sergilemektedir. Ayrıca 93 mW/cm^2 aydınlatma altında foto-akım değerlerindeki yükselişler ve doyum akımındaki düşüşler, Ag katkılılandırılması ile temas bölgesinde kusur yoğunluğundaki azalmaları göstermektedir (Çatır, 2020).



Şekil 48. Al/p-Si/GO+Ag/In diyotunun aydınlık ve karanlık ortam logaritmik I-V grafiği.

Aşağıda verilen tablo 4'te karanlık ortamda incelenen GO ve GO/Ag numunelerine ait diyotların karakteristik parametreler verildi. Bu parametrelerin hesaplanmasında termiyonik emisyon teorisinden (TE) yararlanıldı. Diyotlara ait idealite faktörlerinin (n) 1 değerinden uzak olması bu diyotların sahip oldukları seri dirençten kaynaklandığı düşünülmektedir. Bilindiği üzere yüksek seri direnç, iki kontak arasında olan kaçak akımların artmasına ve buna bağlı olarak diğer parametrelerin artmasına neden olmaktadır. Ayrıca verilere bakıldığında şönt direncinin Ag katkılılandırılması ile azaldığı görülmektedir. Bilindiği üzere şönt direnci diyotta paralel direnci ifade eder ve yapıda bulunan kusurların dirençlerini gösterir. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda Ag katkılılandırması ile GO yapısında kusur dirençlerinin azaldığı ve buna bağlı olarak kusur yoğunluğunun azaldığı yorumlaması yapılabilir.

Tablo 4. Numunelere ait karanlık ortamda n , ϕ_b , I_0 , R_s ve R_{sh} değerleri.

Numune	İdealite faktörü (n)	Bariyer Yüksekliği (ϕ_b)	Sızıntı akımı $I_0(A) \times 10^{-6}$	Seri direnç R_s (ohm)	Şönt direnç R_{sh} (ohm)
GO	3,51	0,63	6,90	2,15	8,24
GO/Ag	2,67	0,62	5,20	1,94	5,65

Tablo 5’te aydınlık ortamda incelenmiş GO ve GO/Ag numunelerine ait diyotların karakteristik parametreleri verilmiştir. Yukarıda verilen karanlık ölçümlerde yapılan yorumlardan faydalanılarak, elde edilen aydınlık ortam parametrelerinin yorumlanması mümkündür.

Tablo 5. Numunelere ait aydınlık ortamda n , ϕ_b , I_0 , R_s ve R_{sh} değerleri.

Numune	İdealite faktörü (n)	Bariyer Yüksekliği (ϕ_b)	Sızıntı akımı $I_0(A) \times 10^{-6}$	Seri direnç R_s (ohm)	Şönt direnç R_{sh} (ohm)
GO	3,23	0,58	6,37	1,90	7,86
GO/Ag	1,54	0,37	4,85	1,55	4,58

4. SONUÇ

Yapılan bu tez çalışmasında Modifiye Hummers yöntemi ile Sigma-Aldrich marka grafit tozundan GO yapısı üretildi. Daha sonra elde edilen GO yapısı ilk kez Ag atomlarıyla vakum ortamında (10^{-6} Torr) kriyojenik sıcaklıklarda katkılılandırıldı. Bu işlem sonucunda elde edilen GO/Ag ikili yapısına yüzeysel plazmon rezonans (SPR) özelliği kazandırıldı. Optiksel ölçümler GO/Ag yapısında SPR olayının yaklaşık 450 nm dalga boyunda gerçekleştiğini gösterdi. GO ve GO/Ag yapılarına ait yasak bant aralıklarının sırasıyla 3,27 eV ve 3,12 eV değerlerinde olduğu hesaplandı. Bununla birlikte Ag katkılılandırılması ile GO yapısında katman sayısının artışı XRD ve SEM analizleri ile tespit edildi. Elde edilen XRD spektrumlarında katkısız GO numunesine kıyasla GO/Ag numunesinde Ag_2O , Ag_2O_3 ve saf Ag atomlarına ait yansıma piklerine rastlandı. Raman spektrumlarından GO yapılarına ait D, G, 2D, D+G ve 2D' bantları tespit edildi. Bu verilerden I_D/I_G oranları hesaplandı ve bu oran GO yapısında 0,89 iken GO/Ag yapısında 0,82 olarak bulundu. Bu sonuç Ag katkılılandırılması ile GO kristal yapısının daha kusursuz bir dizilime sahip olduğunu gösterdi. Elektrokimyasal yöntemlerle farklı dalga boylarında aydınlatılmış (oda, 366, 450 nm) numunelerin yük transfer dirençleri incelendi. Diğer numunelere kıyasla 450 nm dalga boyunda aydınlatılmış GO/Ag numunesine ait yük transfer direncinin en düşük değere sahip olduğu görüldü. Bu sonuç Ag katkılılamasıyla yapıya kazandırılan SPR özelliğinin yapıdaki elektron aktarımını iyileştirdiğini gösterdi. Çalışmanın ikinci aşamasında p-Si temelli tek kristal yüzeyinde Ag katkılı ve katkısız GO katmanlar kimyasal püskürtme yöntemiyle oluşturuldu. P-n geçidin oluşumunda GO yapılarının sıcaklıktan etkilenmemesi için geçit oluşumu foto-uyarmalı süreç (254 nm, 60 dak.) uygulanarak gerçekleştirildi. Uygulama sonucunda Al/p-Si/GO/In ve Al/p-Si/GO+Ag/In içerikli diyotlar elde edildi. Diyotların I-V karakteristikleri karanlık ve aydınlık ortamlarda incelendi ve GO temelli diyota (Al/p-Si/GO/In) kıyasla GO/Ag temelli diyotun (Al/p-Si/GO+Ag/In) daha uygun karakteristik özellikler sergilediği görüldü. Elde edilen sonuçlar bu tez kapsamında kullanılan soğuk altlık yönteminin organik yapıların katkılılandırılması için kullanımının uygun olduğunu gösterdi.

5. ÖNERİLER

Aşağıda bu tez çalışmasından elde edilen ileriye yönelik öneriler sıralanmıştır:

- 1- Soğuk altlık yönteminin diğer organik yapıların katkılandırılması için kullanılması,
- 2- Diğer plazmonik özellikli metalik yapıların söz konusu yöntemle GO yapılarına katkılandırılmasında kullanılması ve incelenmesi,
- 3- Yenilikçi yöntemle elde edilen GO/Ag yapılarının süper kapasitör özelliklerinin incelenmesinde elektrokimyasal yöntem analizi ile farklı dalga boyları altında analiz işlemlerinin yapılması,
- 4- Gümüş katkılandırılması ile GO yapısında çok sayıda yarıiletken özellikli Ag metale ait gümüş oksit fazlarının ve faz türevlerinin oluşumundan dolayı bu yapıların alternatif bir enerji kaynağı aygıtı üretiminde kullanılması,
- 5- Kriyojenik altlık yönteminin sıcaklığa duyarlı diğer organik yapıların katkılandırılmasında kullanılması,
- 6- Bu yenilikçi yöntemin çok sayıda yüksek lisans ve doktora öğrencilerinde tez konusu olarak kullanılması ve genç bilim adamlarının yetiştirilmesi.

KAYNAKÇA

- Abegunde, O. O., Akinlabi, E. T., Oladijo, O. P., Akinlabi, S., & Ude, A. U. (2019). Overview of thin film deposition techniques. *AIMS Materials Science*, 6(2), 174-199.
- Adetayo, A., & Runsewe, D. (2019). Synthesis and fabrication of graphene and graphene oxide: A review. *Open journal of composite materials*, 9(02), 207.
- Andrijanto, E., Shoelarta, S., Subiyanto, G., & Rifki, S. (2016). Facile synthesis of graphene from graphite using ascorbic acid as reducing agent. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1725, No. 1). AIP Publishing.
- Akgönüllü, S. (2020). *Yüzey Plazmon Rezonans (Spr) Temelli Aflatoksin Sensörlerin Hazırlanması*. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Alasağ Güleç, S. (2014). *Plazmonik davranış gösteren metal-dielektrik nano-kompozit filmlerin atomik kaplama metodu ile üretilmesi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Arifuzzaman, M., Saha, T., Podder, J., Al-Bin, F., & Das, H. N. (2024). Effect of silver doping on the band gap tuning of tungsten oxide thin films for optoelectronic applications. *Heliyon*, 10(6).
- Ateş, M. (2018). Nanoparçacıkların ölçme ve inceleme teknikleri. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 11(1), 63-69
- Bao, Q., Zhang, D., & Qi, P. (2011). Synthesis and characterization of silver nanoparticle and graphene oxide nanosheet composites as a bactericidal agent for water disinfection. *Journal of colloid and interface science*, 360(2), 463-470.
- Berlin, I. J., & Joy, K. (2015). Optical enhancement of Au doped ZrO₂ thin films by sol-gel dip coating method. *Physica B: Condensed Matter*, 457, 182-187.
- Bhargava, R., & Khan, S. (2018, May). Structural, optical and dielectric properties of graphene oxide. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1953, No. 1). AIP Publishing.
- Bilgi, M. (2020). *İndirgenmiş grafen oksit/au nanopartiküllerle modifiye edilmiş karbon keçe üzerinde elektrokatalitik hidrojen üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.
- Bolat, K. (2020). *ZnSe/CuS İnce Film Heteroeklem Yapısının Üretilmesi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

- Buldu, İ. (2019). *Soğuk altlık tekniğiyle TiO₂ üzerinde nano boyutlu Ag yapılarının üretilmesi ve incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize.
- Candan, İ. (2022). *Plazmonik Soy Metal (Au,Ag) Nanoparçacıklara Dayalı Sensör Üretimi ve Analizi*. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Chalana, S. R., Ganesan, V., & Mahadevan Pillai, V. P. (2015). Surface plasmon resonance in nanostructured Ag incorporated ZnS films. *AIP Advances*, 5(10).
- Çağlar, Y. (2001). *CdZnSSe Yarıiletken Filmlerinin Bazı Elektriksel ve Optik Özellikleri*. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Çakıcı, T. (2020). Investigation of Go: Cu nanoparticles produced by green synthesization method and fabrication of Au/Go: Cu/p-Si/al diode. *Journal of Molecular Structure*, 1199, 126945.
- Çalışkan, M. D. (2014). *Yeni Nesil İnce Filmler ile Optoelektronik Uygulamaların Araştırılması*. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Çatır, F. E. C. (2020). Grafen Oksitin Modifiye Hummers Yöntemi ile Sentezi ve Film Olarak Al/GO/n-InP Diyot Performansına Etkileri. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 11(1), 235-244.
- Çoşğun, A., Taşcıoğlu, A., & Yılmaz, G. (2021). İnce Film Üretiminde Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ve Çeşitleri. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12(2), 351-363.
- Chen, D., Feng, H., & Li, J. (2012). Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical reviews*, 112(11), 6027-6053.
- Dibekkaya, H. (2015). *Ccp Antikorlarının Tayini İçin Yüzey Plazmon Rezonans Temelli Biyosensörlerin Hazırlanması*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Eşgin, H. (2014). *Kobalt Oksit Filminin Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Filipovic, L., Selberherr, S., Mutinati, G. C., Brunet, E., Steinhauer, S., Köck, A., ... & Schrank, F. (2013). Modeling spray pyrolysis deposition. In *Proceedings of the world congress on engineering* (Vol. 2, pp. 987-992).
- Gölcür, D. (2012). *CdInTe İnce Filmlerinin Elektriksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.

- Güçlü, Ç. Ş., Özdemir, A. F., & Aldemir, D. A. (2019). Mo/n-Si Schottky Diyotların Akım-Voltaj ve Kapasite-Voltaj Karakteristiklerinin Analizi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 7(3), 2142-2155.
- Gumus, I., & Aydoğan, S. (2021). The electrical and dielectric properties of the magnetite nanoparticles supported graphene-oxide/n-Si MOS type device that operates across a wide temperature range. *Sensors and Actuators A: Physical*, 331, 112989.
- Hançe, S. (2018). *Biyosensör Uygulamaları İçin Yüzey Plazmon Rezonans Deneysel Sisteminin Oluşturulması*. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Hong, J., Park, S. J., & Kim, S. (2019). Synthesis and electrochemical characterization of nanostructured Ni-Co-MOF/graphene oxide composites as capacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 311, 62-71.
- Jin, M., Jeong, H. K., Yu, W. J., Bae, D. J., Kang, B. R., & Lee, Y. H. (2009). Graphene oxide thin film field effect transistors without reduction. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(13), 135109.
- Kaiser, N. (2002). Review of the fundamentals of thin-film growth. *Applied optics*, 41(16), 3053-3060.
- Kanbur, K., Birlik, I., Sargın, F., Azem, N. F. A., & Ahmet, T. Ü. R. K. (2022). Grafen Oksit Üretiminde pH Değeri Etkisinin Araştırılması. *Euroasia Journal of Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences*, 9(20), 189_197-189_197.
- Karagöz, E. (2018). *Farklı Fonksiyonel Grup Bulunduran Naftalimit Bileşiği ile Schottky Diyot Yapımı ve Diyotun Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Khalili, D. (2016). Graphene oxide: a promising carbocatalyst for the regioselective thiocyanation of aromatic amines, phenols, anisols and enolizable ketones by hydrogen peroxide/KSCN in water. *New Journal of Chemistry*, 40(3), 2547-2553.
- Khamaj, J. A. (2017). Effect of heat treatment in electrical transport characteristics of graphene-oxide transistor. *Applied Materials Today*, 6, 62-65.
- Korkmaz, N., & Karadağ, A. (2021). Microwave assisted green synthesis of Ag, Ag₂O, and Ag₂O₃ nanoparticles. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 8(2), 585-592.
- Kumar, N., Alam, F., & Dutta, V. (2014). Deposition of Ag and Au–Ag alloy nanoparticle films by spray pyrolysis technique with tuned plasmonic properties. *Journal of alloys and compounds*, 585, 312-317.

- Kumar, P., & M Ahmad, M. (2015). Plasmonic resonance in spray deposited Au nanoparticles grown on TiO₂ thin film. *Advanced Materials Letters*, 6(7), 628-632.
- Kutluca, H. (2007). *Schottky Diyotların Elektriksel Karakteristiklerinin Sıcaklığa Bağlı İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Lavin-Lopez, M. D. P., Romero, A., Garrido, J., Sanchez-Silva, L., & Valverde, J. L. (2016). Influence of different improved hummers method modifications on the characteristics of graphite oxide in order to make a more easily scalable method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(50), 12836-12847.
- Laçin, Ö., & Dönmez, B. (2021). Modifiye Hummers Yöntemi ile Elde Edilen Grafen Oksit Sentezleri İçin: Kısım3, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Analizi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (28), 985-989.
- Laçin, Ö., & Dönmez, B. (2021). Modifiye Hummers Yöntemi ile Elde Edilen Grafen Oksit Sentezleri İçin: Kısım 4, Raman Spektroskopisi Analizi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (28), 993-997.
- Lee, X. J., Hiew, B. Y. Z., Lai, K. C., Lee, L. Y., Gan, S., Thangalazhy-Gopakumar, S., & Rigby, S. (2019). Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 98, 163-180.
- Liu, Q., Hu, S., Yang, Z., Zhang, X., & Ge, J. (2019). Green synthesis of composite graphene aerogels with robust magnetism for effective water remediation. *Materials*, 12(24), 4106.
- Lokman, N. F., Bakar, A. A. A., Suja, F., Abdullah, H., Ab Rahman, W. B. W., Huang, N. M., & Yaacob, M. H. (2014). Highly sensitive SPR response of Au/chitosan/graphene oxide nanostructured thin films toward Pb (II) ions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 195, 459-466.
- Maier, S. A. (2007). *Plasmonics: fundamentals and applications* (Vol. 1, p. 245). New York: springer.
- Mando, M. (2019). *Püskürtme Yöntemi ile Hazırlanan Çinko Oksit İnce Filmlerine Soğuk Altlık Metodu ile Gümüş Buharlaştırılarak Diyot Üretimi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize.
- Manır, M., Genç, G., Aytemiz, G., & Nevruzoğlu, V. (2023). CdS/CdTe Güneş Pili Üretiminde Kriyojenik Etki Uygulamaları. 2. *Uluslararası Malzeme Mühendisliği ve İleri İmalat Teknolojileri Kongresi (IMEAMTC'23)* (pp.217). İstanbul, Türkiye.

- Mawlood, R. M. (2016). *Sonlu farklar yöntemi ile KdV denkleminin nümerik çözümleri*. Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.
- Mehta, B. K., Chhajlani, M., & Shrivastava, B. D. (2017, April). Green synthesis of silver nanoparticles and their characterization by XRD. In *Journal of physics: conference series* (Vol. 836, No. 1, p. 012050). IOP Publishing.
- Miyoshi, K. (2004). Surface characterization techniques: An overview. *Mechanical Tribology*, 45-68.
- Nair, V. A., Manoj, B., & Radhu, S. (2023). Bandgap modification of graphene oxide in GO-silver nanocomposites (synthesized using tulsi and blueberry) as an alternative for fluorination. *Materials Today: Proceedings*.
- Nanda, S., Gaur, A., & Duchaniya, R. K. (2020). Synthesis, properties and applications of graphene oxide: an overview. *World Scientific News*, 143, 17-27.
- Nevruzoğlu, V., Bal Altuntaş, D., & Tomakin, M. (2020). Cold substrate method to prepare plasmonic Ag nanoparticle: deposition, characterization, application in solar cell. *Applied Physics A*, 126, 1-9.
- Nevruzoglu, V., Tomakin, M., Manır, M., Demir, S., Beris, F., & Cetin, A., (2023). Enhancing Label-Free Biosensing With Cryogenic Temperature-Induced Plasmonic Structures. *PLASMONICS*, vol.18, no.6, 2437-2445.
- Obodo, R. M., Mbam, S. M., Nsude, H. E., Ramzan, M., Ezike, S. C., Ahmad, I., ... & Ezema, F. I. (2022). Graphene oxide enhanced Co₃O₄/NiO composite electrodes for supercapacitive devices applications. *Applied Surface Science Advances*, 9, 100254.
- Onay, G. (2019). *Grafen Tabanlı Plazmonik Sensörler ve Uygulamaları*. Doktora Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya.
- Ongül, F. (2010). *CdZnTe ve CdZnS ince filmlerin hazırlanması ve incelenmesi*. Doktora tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özerli, H., Bekereci, A., Türüt, A., & Karataş, Ş. (2017). Electrical and photovoltaic properties of Ag/p-Si structure with GO doped NiO interlayer in dark and under light illumination. *Journal of Alloys and Compounds*, 718, 75-84.
- Özkan, M. (2010). *Termoiyonik Vakum Ark (TVA) Tekniği ile II-VI Grubu Bazı Yarıiletken Bileşiklerin İnce Filmlerinin Üretilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Perednis, D., & Gauckler, L. J. (2005). Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of electroceramics*, 14, 103-111.

- Potts, P.J. (1987). Optical spectrometry: principles and instrumentation. In: A Handbook of Silicate Rock Analysis. Springer, Dordrecht.
- Riahi, K. Z., Sdiri, N., Ennigrou, D. J., & Horchani-Naifer, K. (2020). Investigations on electrical conductivity and dielectric properties of graphene oxide nanosheets synthesized from modified Hummer's method. *Journal of Molecular Structure*, 1216, 128304.
- Rüzgar, H. (2017). *CdS/CuO Heteroeklem Yapının Elde Edilmesi ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Eskişehir Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Sahu, D., Sarkar, N., Sahoo, G., Mohapatra, P., & Swain, S. K. (2015). Silver imprinted graphene nanocomposites: synthesis and morphological study. *Appl Sci Adv Mater Int*, 1.
- Scaiano, J. C., Stamplecoskie, K. G., Hallett-Tapley, G. L., 2012. "Photochemical norrish type I reaction as a tool for metal nanoparticle synthesis: importance of proton coupled electron transfer", *Chem. Commun.*, 48, 4798-4808.
- Singh, N. S., Mia, A. K., & Giri, P. K. (2024). Role of oxygen functional groups and attachment of Au nanoparticles on graphene oxide sheets for improved photodetection performance. *Nanoscale Advances*, 6(8), 2136-2148.
- Soğancı, K. (2019). *Grafen esaslı iletken desenlerin hazırlanması ve elektrokimyasal karakterizasyonu*. Doktora tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Sun, L. (2019). Structure and synthesis of graphene oxide. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(10), 2251-2260.
- Surekha, G., Krishnaiah, K. V., Ravi, N., & Suvarna, R. P. (2020, March). FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1495, No. 1, p. 012012). IOP Publishing.
- Sönmezoğlu, S., Mehmed, K. O. Ç., & Seçkin, A. K. I. N. (2012). İnce film üretim teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 28(5), 389-404.
- Tan, S. O. (2018). Schottky yapılar üzerine inceleme ve analiz çalışması. *Politeknik Dergisi*, 21(4), 977-989.
- Topçu, H. M. (2018). *Grafen Oksit içeren Aerojellerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tüken, T., (2016) "Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopi Tekniğinin Elektrokimyasal Sistemlerde Uygulanması", *IV. Ulusal Uygulamalı Elektrokimya Lisansüstü Yaz Okulu ve Çalıştayı*, 167-184, Manisa.

- URL-1, (2023). <https://shop.nanografi.com.tr/blografi/grafen-oksit-ve-indirgenmis-grafen-oksit-arasindaki-farklar-nelerdir/> (23 Eylül 2023).
- URL-2, (2023). <https://grafen.com.tr/grafen-oksit-ozellikleri/> (24 Eylül 2023).
- URL-3, (2023). <https://bilimgenc.tubitak.gov.tr/makale/neden-sicaklik-arttikca-elektriksel-iletkenlik-azalir> (26 Eylül 2023).
- URL-4, (2023). https://acikbilim.yok.gov.tr/bitstream/handle/20.500.12812/670543/yokAcikBilim_9007836.pdf?sequence=-1 (14 Ekim 2023).
- URL-5, (2023). <https://bilsenbesergil.blogspot.com/p/ince-film-buyume-modlar-thin-films.html> (30 Ekim 2023).
- URL-6, (2023). <https://pineresearch.com/shop/kb/theory/eis-theory/eis-basics/> (7 Kasım 2023).
- Wang, Y., Yang, S., Lambada, D. R., & Shafique, S. (2020). A graphene-silicon Schottky photodetector with graphene oxide interlayer. *Sensors and Actuators A: Physical*, 314, 112232.
- Yakut, M., Kum, M., Şendoğdular Topçu, S., & Şendoğdular, L. (2022). Nanoteknolojide Karakterizasyon Teknikleri, İksad Yayınları.
- Yazıcı, M., Tiyek, İ., Ersoy, M. S., Alma, M. H., Dönmez, U., Yıldırım, B., ... & Yıldız, K. (2016). Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (GO) Sentezi ve Karakterizasyonu. *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology*, 4(2), 41-48.
- Zhu, X., & Gao, T. (2019). Spectrometry. In *Nano-inspired biosensors for protein assay with clinical applications* (pp. 237-264). Elsevier.
- Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, 22(35), 3906-3924.