

CS/PVA/PVP/GO Hibrit Kompozitlerin Hazırlanması ve Optik Bant Boşluğu Enerjilerinin Belirlenmesi

Ömer Bahadır MERGEN¹

¹ Dokuz Eylül Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Görüntüleme Teknikleri Programı, İzmir.

e-posta: bahadir.mergen@deu.edu.tr. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8829-436X>

Geliş Tarihi: 01.10.2020

Kabul Tarihi: 01.02.2021

Öz

Anahtar kelimeler

Optik bant aralığı;
Tauc yöntemi;
ASF yöntemi;
Kırılma indisi;
Urbach enerjisi

Günümüzde düşük maliyetli, gelişmiş ve çevre dostu nano kompozit malzemeler geliştirme çabaları artmaktadır. Bu nano kompozit malzemelerin optik özellikleri, dolgu konsantrasyonları değiştirilerek kontrol edilebildikleri için mühendislik açısından kritik öneme sahiptir. Bu çalışmada, farklı konsantrasyonlarda grafen oksit (GO) içeren Kitosan/Poli (vinil alkol)/Poli (vinil piroldon) (CS/PVA/PVP) kompozitler, iyi bilinen çözelti karıştırma, ultrasonik karıştırma ve döndürerek kaplama teknikleri ile hazırlandı. Kompozitlerdeki değişen GO konsantrasyonlarının optik özellikler üzerindeki etkisi araştırıldı. CS/PVA/PVP/GO kompozitlerin optik bant aralığı enerjileri (E_g) Tauc ve Soğurma Spektrumunu Fit Etme (ASF) yöntemleri kullanılarak elde edildi ve karşılaştırıldı. Ayrıca bant kuyruğu (Urbach) enerjisi (E_u), kırılma indisi (n), soğurma (α) ve sönüm (k) katsayısı gibi optik parametrelerdeki değişiklikler de araştırıldı. Sonuçlar, CS/PVA/PVP/GO kompozitlerin, ultraviyole koruma, kaplama, fotonik ve optoelektronik cihazlarda uygulanabilirliğinin umut verici olduğunu göstermektedir.

Preparation of CS/PVA/PVP/GO Hybrid Composites and Determination of Optical Band Gap Energies

Abstract

Keywords

Optical band gap;
Tauc method;
ASF method;
Refractive index;
Urbach energy

Today, efforts to develop low-cost, advanced and environmentally friendly nano composite materials are increasing. The optical properties of these nano composite materials are critical for engineering as they can be controlled by changing the filler concentrations. In this study, Chitosan/Poly (vinyl alcohol)/Poly (vinyl pyrrolidone) (CS/PVA/PVP) composites containing different concentrations of graphene oxide (GO) were prepared by well-known solution mixing, ultrasonic mixing and spin coating techniques. The effect of varying GO concentrations in composites on optical properties was investigated. Optical band gap energies (E_g) of CS/PVA/PVP/GO composites were obtained and compared using Tauc and Absorbance Spectrum Fit (ASF) methods. In addition, changes in optical parameters such as band tail (Urbach) energy (E_u), refractive index (n), absorption (α) and extinction (k) coefficient were also investigated. The results show that CS/PVA/PVP/GO composites have promising applicability in ultraviolet protection, coating, photonic and optoelectronic devices.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Son yıllarda toplumun hızlı gelişimi birçok yeni malzemenin araştırılmasına ve geliştirilmesine yol açmıştır. Bu malzemeler arasında polimer kompozitler, hazırlamadaki basitlik, düşük maliyet ve bileşen değişikliği ile fiziksel özelliklerinin kontrolü sayesinde ilk sırada yer alır. Bu polimer kompozitlerin elektronik, fotonik ve optik cihazlardaki sayısız uygulamaları göz önüne

alındığında, optik ve elektriksel özelliklerinin araştırılması gereklidir. Bir malzemenin optik bant aralığı enerjisi (E_g), kırılma indisi (n), soğurma (α) ve sönüm katsayısı (k) gibi parametrelerinin doğru belirlenmesi güneş pilleri, foto lüminesans, lazerler ve diyotlar gibi birçok alanda uygulanabilirliğini ve performansını tahmin etmede kritik öneme sahiptir (Dolgonos *et al.* 2016). Genel olarak, kristalin ve amorf malzemelerin UV-Vis spektrumlarının

incelenmesi, bant yapısı, bant kuyruğu ve optik bant aralığı hakkında faydalı temel bilgiler sağlar (Elsayed *et al.* 2015).

Günümüzde biyolojik olarak parçalanamaz ve yenilenemez petrol kökenli polimer kompozitlerin artması hem ekonomik hem de çevresel sürdürülebilirlik açısından endişelere yol açmaktadır (Mergen *et al.* 2020). Atık kompozitlerin neden olduğu çevre kirliliğinin azaltılması ve petrol alternatiflerinin araştırılması biyobozunur polimerlere ilgiyi arttırmıştır. Bu nedenle, biyobozunurluğu arttırmakla ilgili çalışmalar giderek artmaktadır. Sentetik ve doğal polimerleri karıştırma yöntemi benimsenmiş ve özellikle biyomalzemeler açısından büyük ilgi görmüştür. Biyobozunur, sentetik ve doğal polimerler arasında, kitosan (CS), poli (vinil alkol) (PVA) ve poli (vinil piroolidon) (PVP) çevre dostu malzemeler olarak en değerli adaylardır. PVP ve PVA suda çözünür, biyoyumlu ve tüm oranlarda karıştırılabilir polimerlerdir (Tommalieh *et al.* 2020). CS'ı PVA ve PVP gibi sentetik polimerlerle karıştırmak, biyobozunurluk korunurken, hibrit matrisin hidrofilik karakterini, film oluşturma özelliğini, biyolojik performansını arttırır ve maliyeti düşürür (Saeedi *et al.* 2020, Bourakadi *et al.* 2019, Husain *et al.* 2018). Bu polimerlerin eşsiz özellikleri ve avantajlarına rağmen zayıf mekanik özellikleri, düşük elektrik ve termal iletkenliği endüstriyel kullanım alanlarını sınırlar (Özkan *et al.* 2019). Bu nedenle, biyobozunurluk korunurken bu dezavantajları ortadan kaldırmak için karbon dolgular kullanarak fiziksel özellikleri geliştirilmiş kompozitler üretilebilir. Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için grafen oksit (GO) ideal karbon dolgudur. GO'nin üstün fiziksel özelliklerinden yararlanarak, metal içermeyen gelişmiş özelliklere sahip biyo kompozit malzemeler oluşturmak mümkündür. GO, doğal grafitten üretilen iki boyutlu bir nanomateryaldir, esas olarak birçok fonksiyonel grup içermesi nedeniyle suda kolayca dağılılabılır. GO iyi elektronik özelliklere ek olarak, iyi mekanik, elektrik ve optik özelliklere sahiptir (Salevitera *et al.* 2018).

Bu çalışmada ilk olarak, basit ve tamamen çevre dostu çözelti karıştırma, ultrasonik karıştırma ve döndürerek kaplama yöntemiyle CS/PVA/PVP/GO kompozitleri hazırlama anlatılmaktadır. Çalışmanın

temel amacı ise, Tauc ve ASF yöntemlerini kullanarak CS/PVA/PVP/GO kompozitlerin bant aralığı enerjilerindeki değişiklikleri araştırmaktır. Ek olarak, kompozitlerin Urbach enerjileri (E_u), kırılma indisi (n), soğurma (α) ve sönüm (k) katsayısı gibi parametrelerini belirlemektir.

2. Materyal ve Metot

2.1 Malzemeler

CS (448869 Sigma-Aldrich), PVA (P8136 Sigma-Aldrich), PVP (773417 Sigma-Aldrich) GO (796034 Sigma-Aldrich) ve asetik asit (A6283 Sigma-Aldrich) Sigma Aldrich firmasından alındı. Çözücü olarak % 1 asetik asit ve distile su karışımı kullanıldı. Tüm analitik kimyasallar daha fazla saflaştırılmadan kullanıldı. Kompozit filmler, UV ışığına şeffaf kuvars camlar üzerine kaplandı.

2.2 Kompozit Filmlerin Hazırlanması

CS/PVA/PVP/GO kompozitleri hazırlamak için çözelti karıştırma tekniği kullanıldı. İlk olarak 60 mg CS manyetik karıştırma altında 5 ml % 1 asetik asit-distile su karışımına eklendi. CS çözeltisi 100 °C'de 2 saat karıştırıldı. Daha sonra bu çözeltiliye 260 mg PVA ve 30 mg PVP eklendi ve oda sıcaklığında 1 saat daha karıştırmaya devam edildi. Bundan sonra, farklı miktarlarda GO bu şekilde hazırlanan çözeltilere eklendi ve oda sıcaklığında 48 saat daha manyetik karıştırmaya devam edildi. Son olarak, homojen CS/PVA/PVP/GO çözeltileri elde etmek için karışım ultrasonik banyoda 20 dakika tutuldu. Elde edilen çözeltilerin kütle kesirleri

$$M = \frac{m_{GO}}{m_{GO} + m_{CS} + m_{PVA} + m_{PVP}} \quad (1)$$

ile hesaplandı, burada m_{GO} , m_{CS} , m_{PVA} ve m_{PVP} çözeltilerdeki GO, CS, PVA ve PVP'nin kütleleridir. Optik ölçümler için kompozit filmler, döndürerek kaplama tekniği kullanılarak CS/PVA/PVP/GO çözeltilerinden hazırlandı. CS/PVA/PVP/GO çözeltileri, 1000 rpm'de 2.5x2.5 cm² kuvars camlara kaplandı ve sonra 100 °C'de 2 saat tavlandı. Böylece kompozit filmlerde hiçbir çözücü ve boşluk kalmadı. Ek olarak tavlama, karbon dolguların perkolasyon (sızma) ağı oluşturmaya ve kompozitin elektriksel iletkenliğinin artmasına yardımcı olur (Versavaud *et*

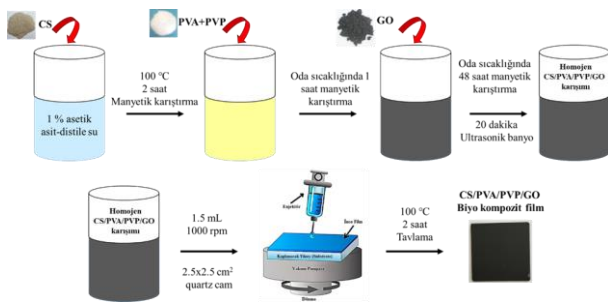
al. 2014). Kompozit filmlerin hazırlanma süreci Şekil-1'de, hazırlanan filmlerin resimleri Şekil-2'de gösterilmiştir.

2.3. UV-Visible Ölçümleri

UV-Vis soğurma spektrumu çalışması, kristalin ve amorf polimerik malzemelerin optik davranışını, optik parametrelerini ve elektronik bant yapısını anlamak için en basit ve en doğrudan yöntemdir (Mergen and Arda 2020). UV-Vis spektroskopisi, radyasyonun incelenen materyalin elektronları ile etkileşimine dayanır. Beer Lambert yasası, aşağıdaki gibi absorbans ve geçirgenlik arasındaki ilişkiyi matematiksel olarak ifade eder:

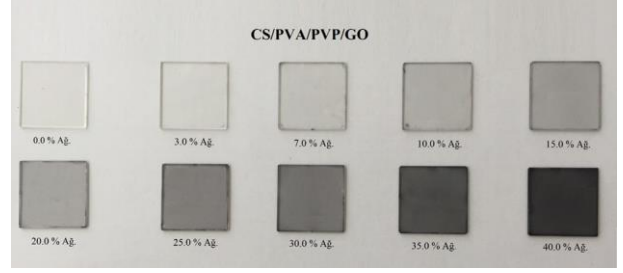
$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = -\log_{10} T \quad (2)$$

Burada A , I , I_0 ve T sırasıyla soğurma, geçen ışık şiddeti, gelen ışık şiddeti ve geçirgenlik değerleridir. Malzeme üzerine gönderilen ışık yapıdan geçerken saçılma, iletim veya soğurma meydana gelebilir. Soğurmayı belirleyen, malzemenin moleküler yapısıdır. İncelenen yapının lüminesans veya elektronik geçiş gibi soğurma özellikleri yoksa A , sadece yapıdaki foton saçıcı merkezler nedeniyle artar. Denklem (2)'ye göre, malzemedeki saçıcı merkezlerin sayısındaki artış iletilen ışık yoğunluğunu azaltır, I ve bunun sonucunda A değeri artar.



Şekil 1. Kompozit filmlerin hazırlanması.

CS/PVA/PVP/GO kompozit filmlerin ultraviyole görünür (UV-Vis) spektrumları, oda sıcaklığında, 190-600 nm dalga boyu aralığında Varian Cary 100 Bio UV-Visible spektrometre kullanılarak toplandı. Hata oranını azaltmak için, ölçümler aynı kütle kesrine sahip 3 eşdeğer örnekten farklı pozisyonlarda 27 kez tekrarlandı ve tekrarlanan bu ölçümlerin ortalama değerleri dikkate alındı.



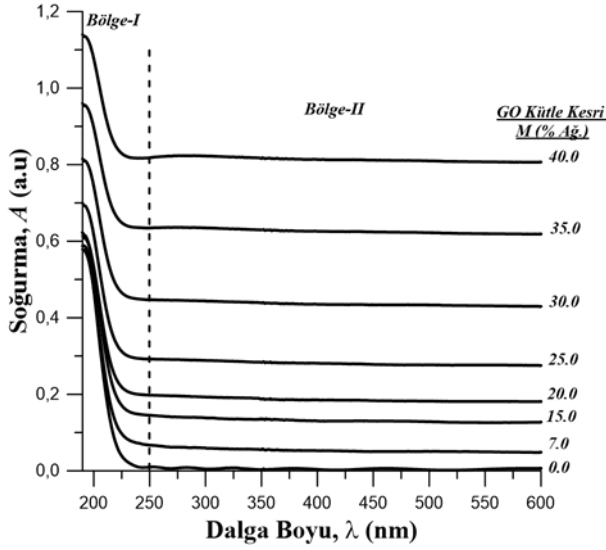
Şekil 2. Hazırlanan kompozit filmlere ait resimler.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Ultraviyole ve Görünür (UV-Vis)

Spektrumunun Analizi

CS/PVA/PVP/GO kompozit filmlerin UV-Vis spektrumları Şekil-3'te gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, kompozit filmlerin UV-Vis soğurma spektrumu iki bölgeye ayrılmıştır. Soğurma, Bölge-I'de ($\lambda=190-250$ nm) çok güçlü iken, Bölge-II'de ($\lambda=250-600$ nm) neredeyse sabittir. Tüm kompozitlerde maksimum soğurma değerleri 190 nm'de gözlemlendi ve spektrumun pik pozisyonlarında kayma gözlemlenmedi. Bununla birlikte, GO'nun kütle kesrinin artması, Bölge-I'de kompozitin soğurmasını arttırdığı açıktır. Kompozitlerdeki GO'nun kütle kesri arttıkça, A 'nın maximum değerleri de artar. Tüm kompozitler için Bölge-II'de soğurma gözlemlenmedi. Yalnızca, kompozitte foton saçıcı merkezler olarak işlev gören GO, Bölge-II'deki soğurma değerlerini artırır. Kompozitteki GO miktarının artması sonucunda A değerleri artar. Bu, kompozit yapıdaki foton saçıcı merkezlerin (GO) miktarı arttıkça daha fazla fotonun saçıldığını ve detektöre ulaşmadığını göstermektedir. Böylece, A değerleri daha yüksek seviyelerde ölçülür. Bölge-I'de soğurmanın şiddetli bir şekilde artması, kompozitlerdeki GO elektronlarının değerlik bandından iletim bandına geçmesi olarak yorumlanabilir. GO miktarı arttıkça, kompozit yapılar daha fazla foton yakalar ve bunun sonucunda soğurma artar.



Şekil 3. CS/PVA/PVP/GO kompozit filmlerin UV-Vis spektrumları.

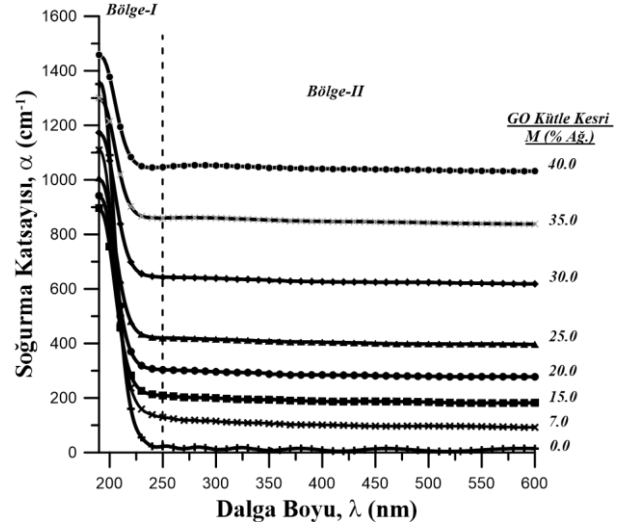
3.2. Soğurma (α) ve Sönüm Katsayısı (k)

Spektrumu

Optik ve elektronik uygulamalar için, bant aralığı enerjisi (E_g), malzemelerin potansiyel kullanımını gösteren en önemli parametredir. Optik soğurma katsayısı (α), bant aralığı enerjisini ve elektronik geçişlerin türünü açıklığa kavuşturmak için kullanışlıdır ve malzemenin birim uzunluğunda soğurulan ışık miktarını ifade eder (Mergen and Arda 2020). Farklı kalınlıktaki malzemeleri karşılaştırırken yararlı bir ölçüttür ve Denklem (3) ile verilir (Mergen *et al.* 2019).

$$\alpha = \frac{(2.303)A}{d} \quad (3)$$

Burada A soğurma ve d numune kalınlığıdır. Şekil-4'te CS/PVA/PVP/GO kompozitlerin optik soğurma katsayısının dalga boyu ile değişimi gösterilmektedir. Şekil-4'teki soğurma katsayısının davranışı, Şekil-3'teki soğurmaya benzer karakterdedir. Soğurma katsayısı Bölge-II'de (yüksek dalga boyu bölgesi, $\lambda > 250$ nm) hemen hemen sabitken, Bölge-I'de (düşük dalga boyu bölgesi, $\lambda < 250$ nm) hızla artmaktadır. Beklendiği gibi, tüm kompozitlerde azalan dalga boyları ile A değerleri artmıştır. Bölge-I'deki foton enerjisi, Bölge-II'den daha yüksek olduğu için, Bölge-I'de GO elektronları değerlik banttan iletim bandına geçebilirken, Bölge-II'de bu geçiş gerçekleşmez. Sonuç olarak, kütle kesrinin (M) bir fonksiyonu olarak Bölge I'de soğurma artar.

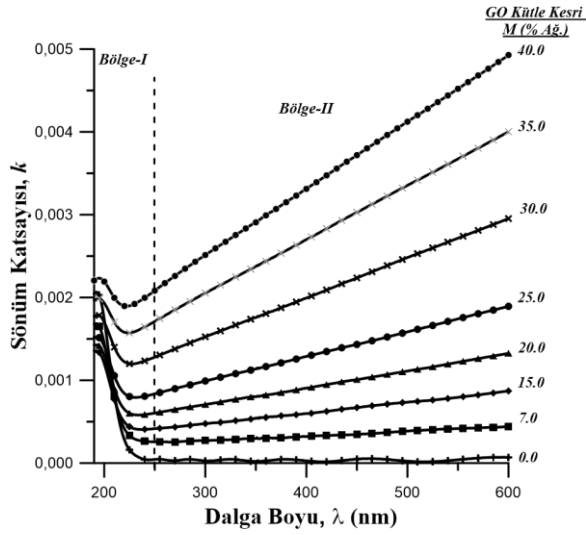


Şekil 4. CS/PVA/PVP/GO kompozit filmlerin optik soğurma katsayısının dalga boyu ile değişimi.

Sönüm katsayısı (k), optoelektronik uygulamalar için değerli bir optik parametredir. Ayrıca k , belirli bir ortamda birim kalınlık başına saçılma ve soğurma nedeniyle kaybedilen elektromanyetik enerjinin ölçüsüdür ve elektronik geçiş olasılığını gösterir. Kompleks kırılma indisinin hayali kısmı olan sönüm katsayısı, (k) aşağıdaki ilişki kullanılarak tüm örnekler için belirlenmiştir (Mergen *et al.* 2019).

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (4)$$

Bu denklemde α soğurma katsayısı ve λ fotonların dalga boyudur. CS/PVA/PVP/GO kompozitler için sönüm katsayısının (k) dalga boyu ile değişimleri Şekil-5'te gösterilmektedir. Bölge-II'de azalan dalga boyu için k değerleri doğrusal olarak azalmakta ve Bölge I'de ise artmaktadır. Bu durum sönme katsayısına ilişkin önceki sonuçlarımızla uyumludur (Mergen and Arda 2020). Gelen ışığın soğurulan kısmının artışına atfedilen, GO kütle kesrinin artmasıyla tüm örneklerin soğurma katsayısı artar ve böylece enerji kaybı meydana gelir (Mergen *et al.* 2019). CS/PVA/PVP/GO kompozitler için, hem α hem de k değerleri, artan M ile hızlı bir artış gösterir (yani kompozitler, daha yüksek GO katkısında daha fazla foton saçar). Sonuç olarak, kompozitlerin enerji azaltma yeteneği artar.



Şekil 5. CS/PVA/PVP/GO kompozit filmlerin sönüm katsayısının dalga boyu ile değişimi.

3.3. Optik Bant Aralığı Enerjisinin Belirlenmesi

Değerlik ve iletim bandı arasındaki ayrıma, bant aralığı enerjisi veya yasak enerji boşluğu (E_g) denir. Polimerik malzemeler için, E_g ayrıca, HOMO (En Yüksek İşgal Edilen Moleküler Orbital) ve LUMO (En Düşük Boş Moleküler Orbital) boşluğu olarak da adlandırılır. Kristalin/kristalin olmayan malzemelerin yarı iletken özellikleri, bant aralığı enerjisinden (E_g) son derece etkilenir. E_g , optoelektronik uygulamalarda optik malzemelerin potansiyel kullanımını ve performansını tahmin etmek için en önemli parametrelerden biridir ve kompozit malzemelerdeki dolgu maddesinin miktarı değiştirilerek kontrol edilebilir. Bant yapısındaki değişiklikleri tespit etmek ve E_g 'yi belirlemek için en doğrudan ve basit değerlendirme yöntemi, kompozitlerin UV-Vis absorpsiyon spektrumlarını kullanmaktır. Şekil-4'te Bölge-I'deki soğurma katsayısı değerlerindeki artış, bazı GO elektronlarının değerlik banttan, boş iletim bandına transfer olduğunu göstermektedir. Yarı iletkenlerin E_g 'sini belirlemek için birkaç alternatif model kullanılmasına rağmen, Tauc yöntemi temel model olarak kabul edilir (Zainudin *et al.* 2017).

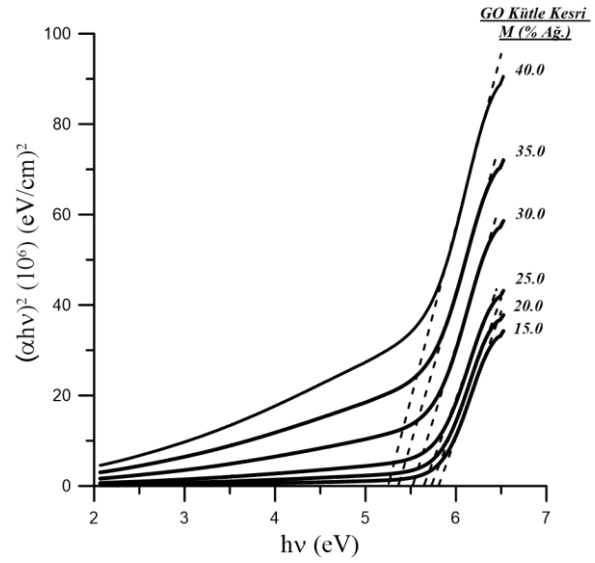
3.3.1. Tauc Yöntemi

Çoğu bilimsel çalışmada, örneğin kristalin/kristalin olmayan yarı iletken malzemeler için E_g geleneksel olarak Tauc yöntemi ile belirlenir (Mergen and Arda 2020). Şekil-4 Bölge-I'de soğurma katsayısındaki

keskin artış Tauc bağıntısı kullanılarak araştırılabilir. $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ olduğu yüksek absorpsiyon katsayısı seviyelerinde Tauc ilişkisi aşağıdaki gibidir (Mergen *et al.* 2019).

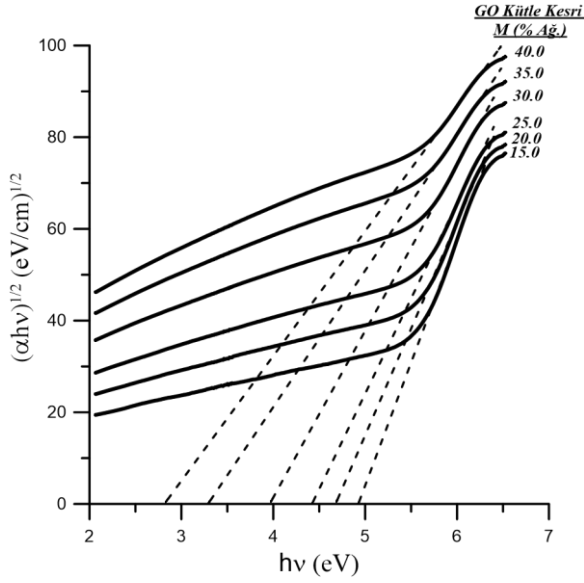
$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \quad (5)$$

Burada (B) örnek yapısına bağlı olan bir sabit, ($h\nu$) gelen fotonun enerjisi, (α) soğurma katsayısı, (E_g) malzemenin değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki optik bant boşluğu enerjisidir. m üssü, yarı iletkendeki optik geçişin doğasını belirtir; izinli direkt geçişler için $m=1/2$ ve izinli indirekt geçişler için $m=2$ 'ye eşittir. Şekil-6, $m=1/2$ izinli direkt geçişlerin ve Şekil-7, $m=2$ izinli indirekt geçişlerin grafiklerini göstermektedir. Her iki grafiğin de sağ tarafında, belirli bir bölgede düz bir çizgi vardır. Bu, hem izinli direkt (E_d) hem de izinli indirekt (E_i) geçiş enerjilerinin CS/PVA/PVP/GO kompozitler için hesaplanabileceğini gösterir.



Şekil 6. Tauc yöntemi ile izin verilen direkt geçiş enerjilerini (E_d) elde etmek için CS/PVA/PVP/GO kompozit filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşı ($h\nu$) grafiği.

E_d ve E_i optik bant aralığı enerjileri, Şekil-6 ve Şekil-7'deki çizgilerin x eksenini kestiği noktadan hesaplanmıştır. Elde edilen E_d ve E_i değerleri Çizelge I'de verilmiştir.



Şekil 7. Tauc yöntemi ile izin verilen indirekt geçiş enerjilerini (E_i) elde etmek için CS/PVA/PVP/GO kompozit filmlerin $(\alpha hv)^{1/2}$ 'ye karşı (hv) grafiği.

3.3.2. Soğurma Spektrumunu Fit Etme (Absorbance Spectrum Fitting Method, ASF) Yöntemi

Tauc yöntemi, kristal ve amorf yarı iletkenlerde bant aralığı enerjisini belirlemek için onlarca yıldır standart bir deneysel model olarak hizmet etmektedir. Ancak Tauc yöntemi ile bant aralığı enerjisi belirlenirken, hata kaynaklarından biri de film kalınlığının doğru tespit edilememesidir. Ek olarak, α 'nın daha kesin tespiti için, yansıma nedeniyle soğurmada düzeltmeler yapmak gerekir. Bu sınırlamalar nedeniyle soğurma verileri kullanılarak, Denklem (5) aşağıdaki gibi dalga boyunun (λ) bir fonksiyonu olarak yeniden yazabilir (Souri and Shomalian 2009):

$$\alpha(\lambda) = B(hc)^{m-1} \lambda \left[\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g} \right]^m \quad (6)$$

Burada $(\alpha(\lambda))$ soğurma katsayısı, (λ_g) optik bant aralığına karşılık gelen dalga boyu, c ışık hızı ve h Planck sabitidir. Beer-Lambert yasası kullanılarak, Denklem (6) aşağıdaki gibi yazılabilir (Souri and Shomalian 2009):

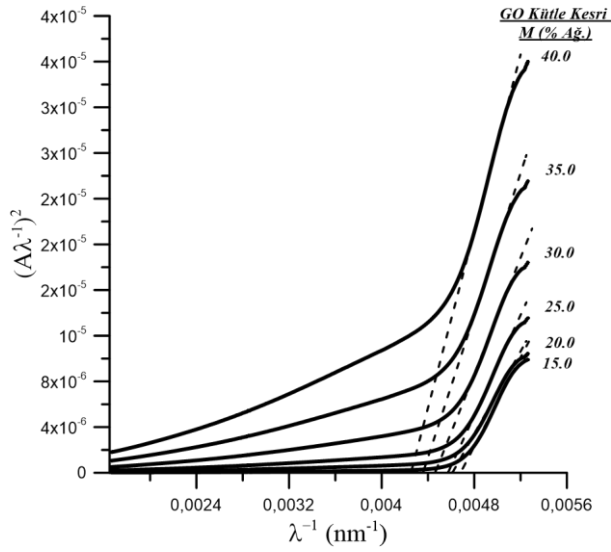
$$A(\lambda) = B_1 \lambda \left[\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g} \right]^m + B_2 \quad (7)$$

burada $(A(\lambda))$ dalga boyu için ölçülen soğurma değeri, $B_1 = [B(hc)^{m-1}d/2.303]$ ve B_2 sabitlerdir. Bu yöntemin avantajı, filmlerin kalınlığına ihtiyaç duymadan, doğrudan soğurma verilerinin kullanılmasıdır. Tauc yaklaşımına benzer şekilde, ilk olarak farklı m değerlerinden optimum olanlar elde edilir ve ardından $(A\lambda^{-1})^{\frac{1}{m}}$ karşı λ^{-1} grafiği çizilerek λ_g değerleri elde edilir. Direkt ($m=1/2$) ve indirekt ($m=2$) geçişler için λ_g değerleri, Şekil-8 ve Şekil-9'daki doğrusal çizgilerin λ^{-1} eksenini kesme noktasından belirlenmiştir. Daha sonra, CS/PVA/PVP/GO kompozitlerin bant aralığı değerleri (E_g), Denklem (8) kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 1'de verilmiştir.

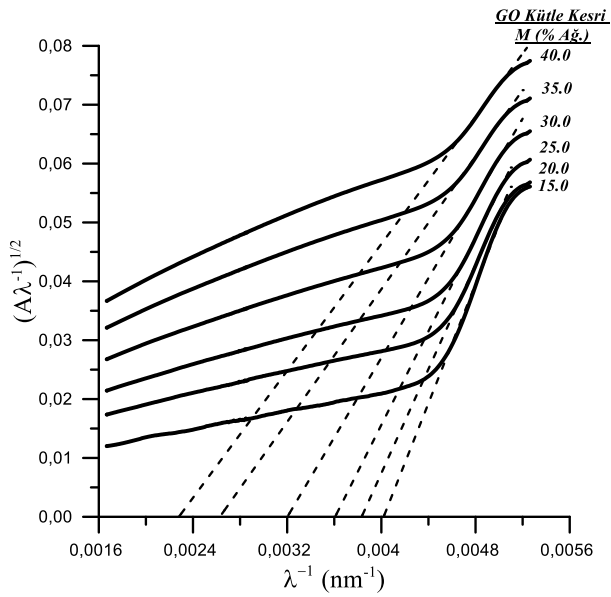
$$E_g = \frac{1239.83}{\lambda_g} \quad (8)$$

Çizelge 1'de görüldüğü gibi, Tauc ve ASF yöntemlerinden hesaplanan E_d ve E_i enerjileri birbirleriyle uyumludur. Her iki yöntemle hesaplanan E_g (E_d ve E_i) değerlerinin artan GO içeriği ile azaldığı açıktır. Bu gözlemlenen eğilim, bant aralığında elektron tuzakları olarak görev yapan yerel enerji seviyelerine atfedilebilir ve böylece değerlik ve iletim bandı arasındaki boşluk azalır. $M=40.0$ (% Ağ.) için elde edilen $E_d=5.25-5.27$ eV ve $E_i=2.87-2.82$ eV değerleri yarı iletken malzemelerin sınırları içerisindedir. Bu beklenen bir sonuçtur, yalıtkan polimer matrisine eklenen iletken katkı maddeleri kompozitlerin iletkenliğini artırır ve kompozit yarı iletken hale gelir. Kompozitlere yüksek miktarda GO yüklenmesi, yük taşıyıcılarında bir artışa yol açar, dolayısıyla E_d ve E_i enerjileri azalır. Bu, kompozit filmdeki fotonları yakalayan GO serbest elektron popülasyonunun sayısındaki artışın, kompozitlerin iletkenliğini arttırdığını (yani, kompozitlerin çok daha fazla sayıda yük taşıyıcıya sahip olduğunu) gösterir. Ek olarak, literatürle uyumlu olarak CS/PVA/PVP/GO kompozitler E_i için E_d 'den daha düşük enerjiye ihtiyaç duyar. Bant aralığı enerjisi (E_g) malzemelerin kristallığı, anizotropileri, sıcaklık, dış basınç, elektrik ve manyetik kuvvetlerin etkileri gibi birçok parametreye bağlıdır (Mergen and Arda 2020).

Bu sonuçlar, kompozitlerin bant aralığı enerjilerini hesaplamak için ASF yönteminin Tauc yöntemi kadar başarılı olduğunu göstermektedir.



Şekil 8. ASF yöntemi ile izin verilen direkt geçiş enerjilerini (E_d) elde etmek için CS/PVA/PVP/GO kompozit filmlerin $(A\lambda^{-1})^2$ 'ye karşı (λ^{-1}) grafiği.



Şekil 9. ASF yöntemi ile izin verilen indirekt geçiş enerjilerini (E_i) elde etmek için CS/PVA/PVP/GO kompozit filmlerin $(A\lambda^{-1})^{1/2}$ 'ye karşı (λ^{-1}) grafiği.

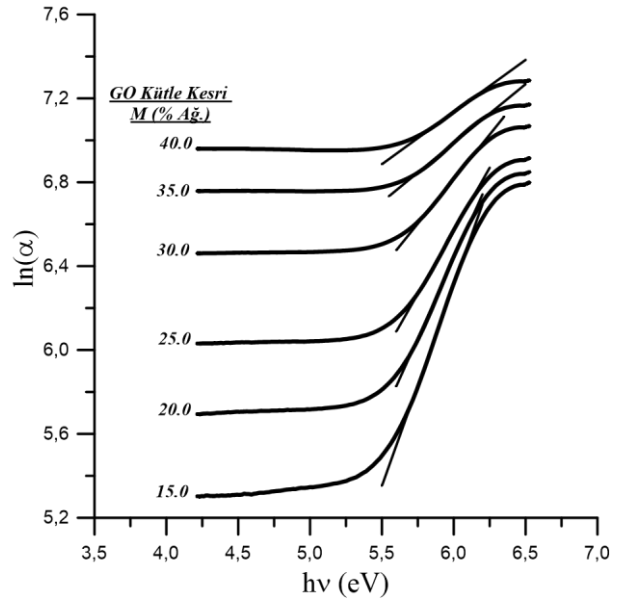
3.4. Urbach Enerjisinin Belirlenmesi

Soğurma ve soğurma katsayısı kenarının düşük değerleri ($\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$) Urbach kuyruğu olarak tanımlanır. Burada düşük enerjiler için genişleyen bir kuyruk vardır. Urbach enerjisi (Bant kuyruğu) düşük kristal, zayıf kristal, düzensiz ve amorf materyallerde görülür ve doping sonrası bir

kompozitin amorf veya kristal olup olmadığını tahmin etmek için kullanılabilir (Mergen and Arda 2020). Bandın kenarına yakın düşük foton enerjisi aralığında, optik soğurma katsayısının (α) foton enerjisine ($h\nu$) bağımlılığı aşağıdaki Urbach ampirik ilişkisiyle ifade edilir (Urbach 1953).

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (9)$$

Denklem (9)'da (α_0) sabit, ($h\nu$) foton enerjisi ve (E_u) kompozitlerin amorf doğası ile ilişkili yasak bant aralığındaki (Urbach enerjisi) lokalize durumların bant kuyruk enerjisidir. Urbach kuyruğunun genişliği, değerlik ve iletim bantları arasındaki yasak bant aralığında bulunan kusur seviyelerinin göstergesidir. Şekil-10'da CS/PVA/PVP/GO kompozitler için $\ln(\alpha)$ 'nın ($h\nu$) ile değişimi gösterilmiştir. Şekilde $\ln(\alpha)$ - $(h\nu)$ grafiğinin eğiminin tersi Urbach enerjisini (E_u) vermektedir. E_u değerleri, Şekil-10'daki düz çizgilerin eğimi ile hesaplanmış ve Çizelge 1'de verilmiştir.



Şekil 10. CS/PVA/PVP/GO kompozit filmlerin $\ln(\alpha)$ 'ya karşı $(h\nu)$ grafiği.

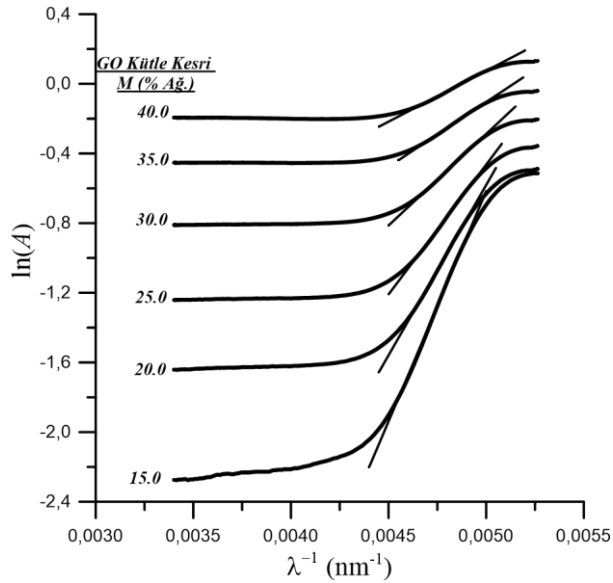
Urbach enerjisi (E_u), film kalınlığına ihtiyaç duymadan soğurma katsayısı yerine soğurma verileri kullanılarak da belirlenebilir. ASF yönteminde, Denklem (9) aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$A(\lambda) = C \exp\left(\frac{hc}{E_u \lambda}\right) \quad (10)$$

Burada C ($\alpha_0 d / 2.303$)'dir. CS/PVA/PVP/GO kompozitler için $\ln(A)$ 'nın λ^{-1} 'e göre değişimi Şekil-11'de verilmiştir. Böylece Urbach enerji değerleri, Denklem (11) kullanılarak $\ln(A) - \lambda^{-1}$ grafiğindeki eğimden hesaplanmış ve Çizelge 1'de verilmiştir.

$$E_u = \frac{1239.83}{Eğim} \quad (11)$$

Çizelge 1'de her iki yöntemle hesaplanan E_u değerleri karşılaştırıldığında, sonuçların yakın olduğu ve GO içeriğinin artmasının E_u değerlerinde artışa neden olduğu görülmektedir. E_u değerlerinde, 0.23 eV'tan 2.00 eV'a (soğurma katsayısından) ve 2.12 eV'a (soğurmadan) üstel artış gözlemlenmiştir. E_u , malzemelerdeki düzensizlik içeriğinin bir ölçüsüdür ve E_u 'daki artış, amorf kısımdaki artışı gösterir (Aziz 2016). Böylece, CS/PVA/PVP/GO kompozitleri, GO içeriğinin artmasıyla daha amorf hale geldiği söylenebilir. E_u ve kompozitin yapısı birbiriyle güçlü bir şekilde bağlantılıdır.



Şekil 11. CS/PVA/PVP/GO kompozit filmlerin $\ln(A)$ 'ya karşı ($h\nu$) grafiği.

Çizelge 1'e tekrar bakarsak, hem E_d hem de E_i değerlerinin E_u 'ya bağlı olduğunu görebiliriz. Artan E_u değerleri ile değerlik ve iletim bandı arasında alt bant durumları meydana gelir ve bu genellikle E_g 'deki (E_d ve E_i) azalmaya katkıda bulunur. Kompozitlerdeki GO katkısı, optik bant aralığındaki lokalize durumların genişliğini değiştirir. E_u 'daki artış, kompozitlerin kusurlarının GO katkısı ile

arttığını göstermektedir. Böylece, lokalize durumların genişliğindeki artış, optik enerji bant aralığının azalmasına neden olur (Mergen *et al.* 2019).

3.5. Kırılma İndisinin Belirlenmesi

CS/PVA/PVP/GO kompozitleri için, hem Tauc hem de ASF yöntemleriyle belirlenen E_g 'nin bir fonksiyonu olarak kırılma indisi (n), Denklem (12) ile hesaplandı (Dimitrov and Sakka 1996).

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = 1 - \sqrt{\frac{E_g}{20}} \quad (12)$$

Burada n , λ_g için doğrusal kırılma indisi. GO kütle kesrine bağlı olarak CS/PVA/PVP/GO kompozitlerin n değerlerinin değişimi Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelge 1'de görüldüğü gibi, kırılma indisleri ASF yöntemi ile ($n_d=1.88-1.96$, $n_i = 1.95-2.44$), Tauc yöntemi ile ($n_d=1.88-1.96$, $n_i = 1.95-2.43$) aralığında bulundu. Her iki yöntemin sonuçları birbirine çok yakındır. Her iki yöntemin E_g değerlerinden hesaplanan n değerleri için benzer yorumlar yapılabilir. Artan GO kütle kesri değerleri ile kompozitteki saçılma merkezlerinin sayısı artar ve ışık malzeme içinde daha fazla dolaşır. Yani artan GO içeriği ile kompozitten geçen ışık hızında bir düşüşe ($n=c/v$) neden olur ve n değerleri artar.

4. Sonuç

Bu araştırma çalışmasında, değişen oranlarda GO içeren CS/PVA/PVP/GO kompozit filmler döndürerek kaplama tekniği kullanılarak başarılı bir şekilde elde edildi. CS/PVA/PVP/GO kompozitlerin optik özellikleri UV-Vis spektrumundan elde edildi. Optik bant aralığı enerjilerindeki (E_g) değişiklikler, Tauc ve ASF yöntemleriyle incelendi. İki yöntemle hesaplanan E_g değerleri birbirine çok yakın bulundu. CS/PVA/PVP/GO kompozitlerin kırılma indisi (n) büyük ölçüde GO kütle kesrine bağlı olduğu bulundu. Kompozitlerin hesaplanan n değerleri doping ile artmıştır. Kompozitlerdeki GO, foton saçılmasını arttırdı, dolayısıyla n değerleri arttı. n değerindeki artış, bu kompozitleri optoelektronik uygulamalar ve kaplamalarda umut verici bir aday olarak ön plana çıkarmaktadır. CS/PVA/PVP/GO kompozitlerin hesaplanan Urbach enerjileri (E_u), Tauc yönteminde 0.23'ten 2.00 eV'a, ASF

yönteminde 0.23'ten 2.12'e yükseldi. GO katkısı sonucunda E_u değerlerindeki artış kompozitlerin heterojenlik seviyesinde artış olarak yorumlandı. Elde edilen sonuçlar CS/PVA/PVP/GO kompozitlerin

optoelektronik, foton enerji uygulamaları, biyotıp ve biyosensör uygulamalarında umut verici bir aday olduğunu göstermektedir.

Çizelge 1. CS/PVA/PVP/GO kompozit filmler için elde edilen Urbach enerjileri (E_u), kırılma indisi değerleri (n) ve optik bant aralığı enerjileri (E_g).

M (% Ağ.)	Tauc Yöntemi					ASF Yöntemi				
	E_d (eV)	E_i (eV)	E_u (eV)	n_d	n_i	E_d (eV)	E_i (eV)	E_u (eV)	n_d	n_i
0.0	5.87	5.32	0.23	1.88	1.95	5.87	5.31	0.23	1.88	1.95
3.0	5.86	5.22	0.32	1.88	1.96	5.86	5.20	0.32	1.88	1.96
7.0	5.84	5.13	0.37	1.88	1.98	5.84	5.11	0.38	1.88	1.98
10.0	5.81	4.99	0.46	1.88	2.00	5.80	5.03	0.46	1.88	1.99
15.0	5.78	4.92	0.52	1.89	2.01	5.78	4.95	0.52	1.89	2.01
20.0	5.73	4.72	0.64	1.89	2.04	5.73	4.75	0.65	1.89	2.03
25.0	5.66	4.45	0.83	1.90	2.08	5.66	4.47	0.84	1.90	2.08
30.0	5.53	3.97	1.14	1.92	2.17	5.54	3.95	1.20	1.92	2.17
35.0	5.37	3.33	1.62	1.94	2.31	5.38	3.29	1.71	1.94	2.32
40.0	5.25	2.87	2.00	1.96	2.43	5.27	2.82	2.12	1.96	2.44

5. Kaynaklar

- Aziz, S.B. 2016. Modifying Poly(Vinyl Alcohol) (PVA) from Insulator to Small-Bandgap Polymer: A Novel Approach for Organic Solar Cells and Optoelectronic Devices. *Journal of Electronic Materials*, **45**, 736–745.
- Bourakadi, K.E., Merghoub, N., Fardioui, M., Mekhzoum, M.E.M., Kadmiri, I.M., Essassi, E.M., Qaiss, A.E.K., Bouhfid, R. 2019. Chitosan/polyvinyl alcohol/thiabendazolium-montmorillonite bio-nanocomposite films: Mechanical, morphological and antimicrobial properties. *Composites Part B*, **172**, 103–110.
- Dimitrov, V. and Sakka, S. 1996. Linear and nonlinear optical properties of simple oxides. II. *Journal of Applied Physics*, **79**, 1741–1746.
- Dolgonos, A., Mason T.O. and Poeppelmeier, K.R. 2016. Direct optical band gap measurement in polycrystalline semiconductors: A critical look at the Tauc method. *Journal of Solid State Chemistry*, **240**, 43–48.
- Elsayed, N.M., Farag, O.F., Elghazaly, M.H. and Nasrallah, D.A. 2015. Investigation of the Effects of Fullerene addition and Plasma Exposure on Optical Properties of Polystyrene Films. *IOSR Journal of Applied Physics*, **7**, 64–70.
- Husain, M.S.B., Gupta, A., Alashwal, B.Y. and Sharma, S. 2018. Synthesis of PVA/PVP based hydrogel for biomedical applications: a review. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **40**, 2388–2393.
- Mergen, Ö.B., Arda E. and Evingür, G.A. 2020. Electrical, optical and mechanical properties of chitosan biocomposites. *Journal of Composite Materials*, **54**, 1497–1510.
- Mergen, Ö.B. and Arda, E. 2020. Determination of Optical Band Gap Energies of CS/MWCNT Bio-nanocomposites by Tauc and ASF Methods. *Synthetic Metals*, **269**, 116539.
- Mergen, Ö.B., Arda E., Kara, S. and Pekcan, Ö. 2019. Effects of GNP Addition on Optical Properties and Band Gap Energies of PMMA Films. *Polymer Composites*, **40**, 1862-1869.
- Özkan, B.C., Soğancı, T., Turhan, H. and Ak, M. 2019. Investigation of rGO and chitosan effects on optical and electrical properties of the conductive polymers for advanced applications. *Electrochimica Acta*, **295**, 1044–1051.
- Saeedi, F., Montazeri, A., Bahari, Y., Pishvaei, M. and Jannat, B. 2020. A study on the viscoelastic behavior of

chitosan-polyvinyl alcohol-graphene oxide nanocomposite films as a wound dressing. *Polymers and Polymer Composites*, <https://doi.org/10.1177/0967391120962375>

Salevitera, S., Fena, Y.W., Omara, N.A.S., Zainudinb, A.A. and Daniyal, W.M.E.M.M. 2018. Optical and structural characterization of immobilized 4-(2-pyridylazo) resorcinol in chitosan-graphene oxide composite thin film and its potential for Co²⁺ sensing using surface plasmon resonance technique. *Results in Physics*, **11**, 118–122.

Souri, D. and Shomalian, K. 2009. Band gap determination by absorption spectrum fitting method (ASF) and structural properties of different compositions of (60-x) V₂O₅-40TeO₂-xSb₂O₃ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **355**, 1597–1601.

Tommalieh, M.J., Ibrahim, H.A., Awwad, N.S., Menazea, A.A. 2020. Gold nanoparticles doped Polyvinyl Alcohol/Chitosan blend via laser ablation for electrical conductivity enhancement. *Journal of Molecular Structure*, **1221**, 128814.

Urbach, F. 1953. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. *Physical Review*, **92**, 1324.

Sophie, V., Gilles, R., Gwénaél, G., Michel, V. 2014. Influence of injection molding on the electrical properties of polyamide 12 filled with multi-walled carbon nanotubes. *Polymer*, **55**, 6811-6818.

Zainudin, A.A., Fen, Y.W., Yusof, N.A. and Omar, N.A.S. 2017. Structural, optical and sensing properties of ionophore doped graphene based bionanocomposite thin film. *Optik*, **144**, 308–315.