



POLİTEKNİK DERGİSİ

*JOURNAL of POLYTECHNIC*

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



# Nitrojen katkılı grafen film sentezi ve karakterizasyonu

## *Nitrogen doped graphene film synthesis and characterization*

*Yazarlar (Authors):* Recep ZAN<sup>1</sup>, Ali ALTUNTEPE<sup>2</sup>, Serkan ERKAN<sup>3</sup>, Ayşe SEYHAN<sup>4</sup>

ORCID<sup>1</sup>: 0000-0001-6739-4348

ORCID<sup>2</sup>: 0000-0002-6366-4125

ORCID<sup>3</sup>: 0000-0001-7249-6701

ORCID<sup>4</sup>: 0000-0001-8090-1404

**Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article):** Zan R., Altuntepe A., Erkan S. ve Seyhan A., "Nitrojen katkılı grafen film sentezi ve karakterizasyonu", *Politeknik Dergisi*, 25(2): 667-673, (2022).

**Erişim linki (To link to this article):** <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

**DOI:** 10.2339/politeknik.830591

# Nitrojen Katkılı Grafen Film Sentezi ve Karakterizasyonu

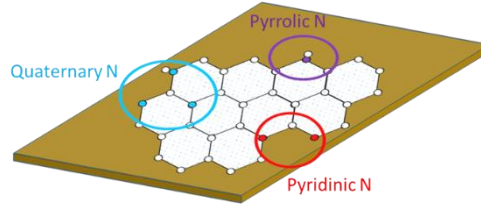
## Nitrogen Doped Graphene Film Synthesis and Characterization

### Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Grafen/Graphene
- ❖ CVD/CVD
- ❖ Katkılama/Doping
- ❖ Nitrojen/Nitrogen
- ❖ Raman spektroskopisi/Raman Spectroscopy

### Grafik Özet (Graphical Abstract)

Bu çalışmada CVD sistemi kullanılarak bakır folyo üzerinde katkısız ve nitrojen katkılı grafen sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. / In this study, the synthesis of pristine and nitrogen-doped graphene were carried out on copper foil using CVD system and then chracterized.



**Şekil.** Bakır alttaş üzerinde sentezlenen nitrojen katkılı grafen filme ait quaternary N, pyrrolic N ve pyridinic N konfigürasyonlarının oluşumu temsili olarak gösterilmiştir. / **Figure.** The representation of configuration of quaternary N, pyrrolic N and pyridinic N of the nitrogen doped graphene film synthesized on copper substrate.

### Amaç (Aim)

Sunulan çalışmada, CVD sistemi kullanılarak bakır folyo üzerinde katkısız ve nitrojen katkılı grafen film sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. / In present study, the synthesis of pristine and nitrogen-doped graphene films were carried out on copper foil using CVD system and then characterized.

### Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Katkılı grafen sentezi için sıvı formda kullanılan piridin hem karbon hem de nitrojen kaynağı olarak kullanılmıştır. CVD tekniğinin kullanımı hem homojen hem de kalıcı katkılama gerçekleştirilebilmesine imkan vermiştir. / Pyridine was used for the synthesis of the doped graphene, as a carbon and nitrogen source. We found out that the use of the CVD technique allows both homogeneous and permanent doping.

### Özgünlük (Originality)

Methan destekli piridin kullanımı ile yüksek kaliteli grafen film elde edilmiştir. / High quality graphene film was obtained with methane supported pyridine.

### Bulgular (Findings)

5 sccm metan destekli piridin ile yüksek kaliteli katkılı grafen film sentezlenmiştir. / High quality doped graphene film was synthesized via 5 sccm methane supported pyridine.

### Sonuç (Conclusion)

CVD sisteminde, sıvı formdaki piridin (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) hem karbon kaynağı hem de nitrojen kaynağı olarak kullanımı ile nitrojen katkılı grafen filmler başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. / In the CVD system, nitrogen doped graphene films were successfully synthesized using pyridine in liquid form (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) as both carbon source and nitrogen source.

### Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazarları çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The authors of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

# Nitrojen Katkılı Grafen Film Sentezi ve Karakterizasyonu

*Araştırma Makalesi / Research Article*

**Recep ZAN<sup>1,2</sup>, Ali ALTUNTEPE<sup>1</sup>, Serkan ERKAN<sup>1,2</sup>, Ayşe SEYHAN<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Nanoteknoloji Uyg. ve Arş. Merkezi Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Türkiye

<sup>2</sup>Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Türkiye

(Geliş/Received : 24.11.2020 ; Kabul/Accepted : 07.01.2021 ; Erken Görünüm/Early View : 18.01.2021)

## ÖZ

Karbon atomlarının hekzagonal örgüde bir araya gelerek oluşturduğu tek atom kalınlığındaki grafen son yılların en yoğun araştırılan konularından bir tanesi olmasının yanı sıra yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, yüksek ışık geçirgenliği, yüksek dayanım ve geniş yüzey alanı gibi birçok üstün özellikleri ile geniş bir yelpazede kullanım alanına sahiptir. Bu üstün özelliklere karşın grafenin sahip olduğu yüksek tabak direnci ve yasak enerji aralığının olmaması grafenin optoelektronik uygulamalarda kullanımını sınırlamaktadır. Grafenin bu dezavantajları grafen yapısına yapılan katkılama ile aşılabilmektedir. Ancak, katkılı grafen sentez sürecince katkıcı seçimi ve sentez yöntemi çok önemli olmakla birlikte özellikle katkılamanın kalıcılığı ve homojenliği daha değerlidir. Bu çalışmada CVD sistemi kullanılarak bakır folyo üzerinde katkısız ve nitrojen katkılı grafen sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Katkılı grafen sentezi için piridin kullanılmış olup, piridin hem karbon hem de nitrojen kaynağı olarak kullanılmıştır. CVD tekniğinin kullanımı hem homojen hem de kalıcı katkılama gerçekleştirilebilmesine imkan vermiştir. Çalışma kapsamında ayrıca piridine ek olarak sentez sırasında CVD sistemine düşük miktarda metan gaz akışı sağlanarak film kalınlığı optimize edilmiştir. Katkılı filmlerin karakterizasyonu kapsamında Raman spektroskopisi, Enerji Dağılımlı X-ışını spektroskopisi ve X-ışını foto elektron spektroskopisi teknikleri kullanılmış olup, film kalitesi, kalınlığı, homojenliği, katkılama oranı ve türü belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Grafen, CVD, katkılama, nitrojen, raman spektroskopisi.

# Nitrogen Doped Graphene Film Synthesis and Characterization

## ABSTRACT

Having a single atom thickness formed by the combination of carbon atoms in a hexagonal mesh, graphene has been one of the most intensely researched areas in recent years. This is especially due to its wide range of uses thanks to its numerous superior properties such as high electrical and thermal conductivity, high light transmittance, high strength and large surface area. Despite these superior properties, graphene's high sheet resistance and lack of energy band gap limit its use in optoelectronic applications. Yet, these disadvantages can be overcome by implementing doping to the graphene structure. However, although the doping selection and synthesis method are very important in the doped graphene synthesis process, the permanence and homogeneity of the doping is even more critical. In this study, the synthesis and characterization of pure and nitrogen-doped graphene were carried out on copper foil using CVD system. Pyridine was used for the synthesis of the doped graphene, as a carbon and nitrogen source. We found out that the use of the CVD technique allows both homogeneous and permanent doping. In addition to pyridine, in the present study, the film thickness was also optimized by providing a low amount of methane gas flow to the CVD system during the synthesis. To enable the characterization of doped films, Raman spectroscopy, Energy Dispersive X-ray spectroscopy and X-ray photo electron spectroscopy techniques were used, and the film quality, thickness, homogeneity, doping rate and type were determined.

**Keywords:** Graphene, CVD, doping, nitrogen, raman spectroscopy

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Grafen en temel anlamda altıgen bal peteği örgüsüne sahip bilinen ilk iki boyutlu malzeme olarak tanımlanmaktadır. 2004 yılında Novoselov ve arkadaşları tarafından mekanik ayırıştırma yöntemiyle izole edilen bu malzeme kısa sürede birçok araştırmacının ilgi odağı haline gelmiştir [1, 2]. Yüksek dayanım, yüksek elektrik iletkenliği, yüksek ışık geçirgenliği ve geniş yüzey alanı gibi birçok üstün özelliği bünyesinde barındırmaktadır. Bu üstün özellikleri bir arada bulundurması grafeni birçok

uygulama alanında kullanılabilir hale getirmiştir. Grafen; güneş hücreleri, yakıt pilleri, sensörler, transistörler gibi elektronik ve optoelektronik gibi birçok alanda uygulamalara sahiptir [3-5].

Grafen birçok üstün özelliğe sahip olmasına rağmen bazı handikapları bünyesinde barındırmaktadır [6]. Yüksek tabaka direncine sahip olması ve yasak enerji bant aralığına sahip olmayışı bazı elektronik ve optoelektronik uygulamalarda grafenin kullanımını sınırlamaktadır [7, 8]. Grafenin sahip olduğu dezavantajları ortadan kaldırmak amacıyla birkaç yöntem mevcuttur. Bu yöntemlerden en yaygın olanı ise kimyasal katkılama yöntemidir. Kimyasal katkılama yöntemi ile katkıcı adı

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)  
e-posta : recep.zan@ohu.edu.tr

verilen kimyasallarla üretim sırasında veya üretim sonrasında olmak üzere iki tip katkılama işlemi yapılabilmektedir [9, 10]. Üretim sonrasında gerçekleştirilen katkılama işlemi ile başarılı bir şekilde katkılama yapılabilmesine rağmen kalıcı katkılama durumu üretim sırasında gerçekleştirilen katkılama yöntemine kıyasla oldukça sınırlı düzeyde kalmaktadır. Katkılamada genel anlamda azot ve boron katkılaması ön plana çıkmaktadır [10, 11]. Bu kapsamda amonyak, diboran, üre, piridin gibi birçok katkıcı kullanılabilir. Grafen yapısına azot katkılaması görece kolay bir şekilde gerçekleştirilebilir. Bu durum, karbonun atomik yarıçapının 70 pm ve azotun atomik yarıçapının 75 pm olmasından kaynaklanmaktadır [12, 13]. Azotun atom yarıçapının karbon atom yarıçapına yakın olmasından dolayı örgüde azot atomunun karbon atomu ile yer değiştirmesi daha kolay gerçekleştirilebilir.

Grafen üretiminde mekanik ayrıştırma [14], silisyum karbür [15], kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi birçok yöntem kullanılabilir [16]. Grafeni izole etmek için ilk olarak mekanik ayrıştırma yöntemi kullanılmasına rağmen geniş ölçekte ve homojen grafen sentezine imkan vermemesinde dolayı CVD yöntemi daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle katkılama işlemlerinin hem daha homojen hem de daha kontrollü olarak gerçekleştirilebilmesi için CVD tekniği tercih sebebi olmuştur. Bu çalışma kapsamında sıvı formdaki piridin ( $C_5H_5N$ ) hem karbon kaynağı ve hem de katkıcı olarak kullanılmış ve azot katkılı grafen sentezi gerçekleştirilmiştir. CVD kullanılarak gerçekleştirilen sentezde piridin kullanımına ek olarak ayrıca metan desteği ile de katkılı grafen sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu yaklaşımlar kullanılarak elde edilen nitrojen katkılı grafen filmler Raman, enerji dağılımlı X-ışını (EDXS) ve X-ışını foto elektron spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Film kalitesi, homojenliği, katkı oranı ve katkıcılarının yaptıkları bağlar belirlenmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

3 bölgeli ve 6 gaz akış kanalına sahip CVD sistemi ile öncelikle, bakır alttaş kullanılarak katkısız grafen sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez sırasında karbon kaynağı olarak %99,9995 saflıkta Metan ( $CH_4$ ) ve ayrıştırıcı gaz olarak %99,9999 saflıkta Hidrojen ( $H_2$ ), bakır alttaş olarak 25  $\mu m$  kalınlıkta polikristal bakır folyo kullanılmıştır. Tek katmanlı katkısız grafen sentezi için ise daha önce optimize edilmiş olan 20 sccm  $H_2$  ve 30 sccm  $CH_4$  kullanılmıştır.

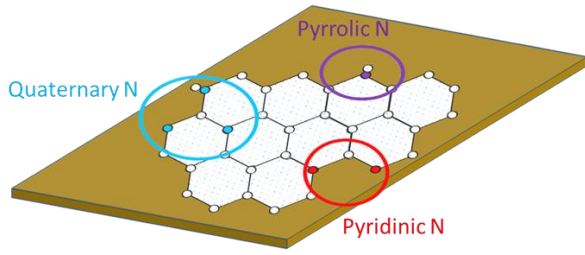
Piridin hem karbon kaynağı hem de katkıcı olarak kullanılarak azot katkılı grafen sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda sıvı formdaki  $C_5H_5N$  katkıcısını CVD sistemine göndermek amacıyla mevcut CVD sistemi modifiye edilmiştir. Isıtıcı tabla üzerine su tuzağı yerleştirilerek içerisine sıvı formda  $C_5H_5N$  eklenmiştir.  $C_5H_5N$  buharını sisteme daha rahat ve kontrollü bir şekilde göndermek amacıyla argon (Ar)

taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Taşıyıcı Ar gazı su tuzağı içinde kaynamakta olan  $C_5H_5N$ 'e gönderilerek CVD sistemine taşınmış ve grafen sentezine olan etkisi incelenmiştir.  $C_5H_5N$  CVD sistemine sadece grafen büyütme sürecinde yaklaşık olarak 30 dakika süreyle verilmiştir ve ilk adımda hem karbon kaynağı hem de katkıcı olarak kullanılmıştır. Daha sonraki adımda ise  $C_5H_5N$  ile birlikte olabildiğince düşük seviyede (5 sccm)  $CH_4$  gönderilerek sentez gerçekleştirilmiş ve metanın azot katkılı grafen sentezine olan etkisi incelenmiştir. Daha sonra 10 sccm  $CH_4$  sisteme gönderilerek grafen sentezine olan etkisi araştırılmıştır.

Grafen sentezinde bir diğer önemli adım ise grafen karakterizasyonudur. Bu bağlamda Raman spektroskopisi yaygın olarak kullanılan yöntemler arasındadır. Grafen D, G, 2D olarak adlandırılan üç ana banda sahiptir. D bandı grafenin kafes yapısında meydana kusurları ve bazı istenmeyen kontaminasyonları temsil etmektedir. G bandı grafenin kristal kalitesi hakkında bilgi vermektedir. 2D bandı ise genel anlamda grafen film kalınlığı hakkında bilgi vermektedir. Grafen film kalınlığına ilişkin yorum ayrıca  $I_{2D}/I_G$  oranları ile belirlenebilmektedir. Bu anlamda  $I_{2D}/I_G > 2$  oranı tek katmanlı grafen (katkısız) sentezlendiğini ifade eder [17, 18].

Raman spektroskopisi yöntemi aynı zamanda katkılamanın gerçekleşip gerçekleşmediğine ilişkin değerlendirme yapma imkanı vermektedir. Bu kapsamda bant pozisyonlarında meydana gelen yukarı veya aşağı yönlü kayma katkılı grafenin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir [19, 20]. Katkılı grafen sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğine karar verme durumu ise yalnızca Raman spektroskopisi karakterizasyonu ile mümkün olmamaktadır. Bu amaçla, X-ışını foto elektron spektroskopisi (XPS) gibi diğer karakterizasyon yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Katkılı grafen sentezinde XPS en önemli karakterizasyon yöntemleri arasında yer almaktadır. XPS karakterizasyonu ile grafen kafes yapısında meydana gelen konfigürasyonlar ve katkılama oranları belirlenebilmektedir. Grafen yapısına azot katkılaması ile karbon kafes yapısında üç ortak bağ konfigürasyonu ortaya çıkmaktadır. Karbon kafes yapısında görülen bu konfigürasyonlar ise "quaternary N" veya "grafitik N", "pyridinic N" ve "pyrrolic N" olarak adlandırılmaktadır. Bu anlamda ortaya çıkması muhtemel olan konfigürasyonlar Şekil 1'de gösterilmiştir. Pyridinic N olarak adlandırılan konfigürasyon iki karbon atomuyla birlikte kafes yapısının kenarlarında veya kusurlarda gözlemlenir. Pyrrolic N'de ise grafitik N ile Pyridinic N arasına yerleşmiş halde olduğu bilinmektedir. Grafitik (quaternary) N yapısında, nitrojen atomları karbon atomları ile yer değiştirmekte ve hegzagonal halka içerisine yerleşmektedir. Grafitik N yapısı kalıcı katkılamanın başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren konfigürasyondur [21, 22].



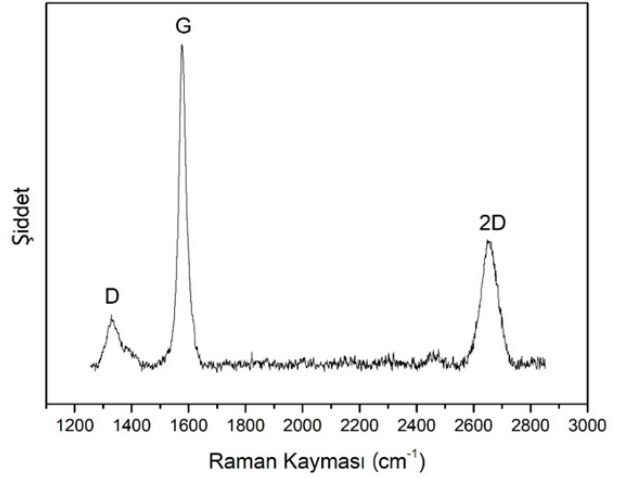
**Şekil 1.** Bakır alttaş üzerinde sentezlenen grafen filme ait quaternary N, pyrrolic N ve pyridinic N konfigürasyonlarının oluşumu temsili olarak gösterilmiştir. (The representation of configuration of quaternary N, pyrrolic N and pyridinic N of the doped graphene film synthesized on copper substrate.)

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Katkısız tek tabakalı grafen yukarıda verilen parametreler kullanılarak başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen katkısız grafenin G ve 2D bant pozisyonları yüzeyin birçok noktasından alınıp ortalama değerleri hesaplanmış olup, bu değerler sırasıyla  $1586\text{ cm}^{-1}$  ve  $2661\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Bu değerler daha sonra katkılı grafen için elde edilen Raman sonuçları ile karşılaştırılarak bant pozisyonlarında meydana gelen değişimler incelenmiş ve katkılama işlemine yönelik değerlendirme yapılmasına imkan tanımıştır. Ayrıca katkılı grafen sentezi için katkılama esnasında saf piridine ait yapının yüzeyde kalıp kalmadığını belirlemek adına ilk etapta Raman spektroskopisi karakterizasyonu  $500\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$  (geniş alan taraması) ölçeğinde gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda elde edilen katkılı grafen filmlere ait Raman spektrumlarında  $400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  arasında herhangi yeni bir pikin tespit edilmemiştir. Sonuçlar literatürde bulunan benzer çalışmalarla uyum içerisinde olup, Raman spektrumları genel olarak  $1200\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$  ölçeğinde elde edilerek araştırılmıştır [23].

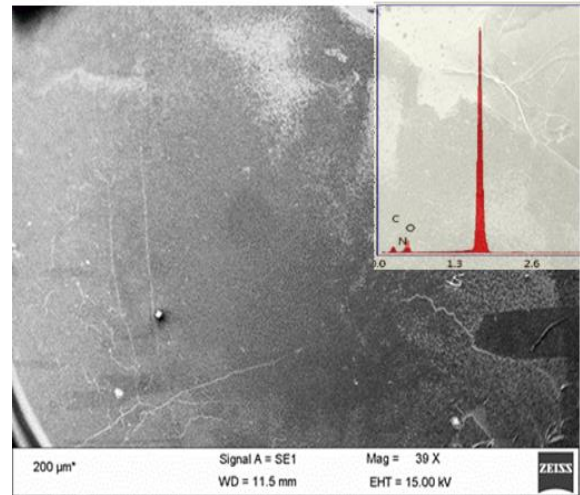
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 'in hem karbon kaynağı hem de katkıcı olarak kullanıldığı deney adımıyla elde edilen grafen filmin çok katmanlı olduğu Şekil 2'de verilen Raman spektroskopisi sonuçlarından belirlenmiştir. Katkılı grafen için grafikteki 2D bandına ait yoğunluk çok sınırlı düzeyde kalmasına karşın G bandının yoğunluğu oldukça yüksek bulunmuştur. Bu durumun en muhtemel nedenlerinden biri  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  katkıcısının yapısında yer alan karbon oranının yüksek olması ve dolayısıyla büyütme sırasında sistemde karbon miktarının fazla olmasıdır. Bu durum çok katmanlı grafen yapısının elde edilmesinin temel sebebi olarak değerlendirilmiştir. Piridin ile sentezlenen katkılı grafene ait Raman analizlerinde G bandına ait pik pozisyonu  $1580\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlenmiştir, aynı zamanda katkısız grafene kıyasla G bandında  $6\text{ cm}^{-1}$  kayma olduğu tespit edilmiştir. G bandında meydana gelen bu kayma azot katkılama başarılı bir şekilde gerçekleştiğine dair yorum yapma imkanı vermiştir. 2D ve D bandı

pozisyonu ise sırasıyla  $2658\text{ cm}^{-1}$  ve  $1330\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.



**Şekil 2.**  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  ile sentezlenen grafen filme ait Raman spektroskopisi. (Raman spectroscopy of graphene film synthesized using  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .)

Aynı zamanda SEM-EDX analizleri gerçekleştirilerek sentezlenen nitrojen katkılı grafenin sahip olduğu nitrojen miktarı belirlenmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda elde edilen SEM-EDX sonuçları Şekil 3'te verilmiştir.

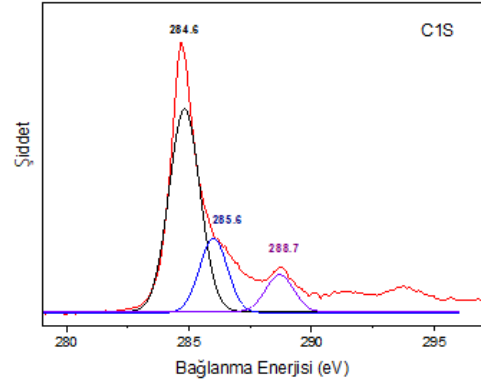
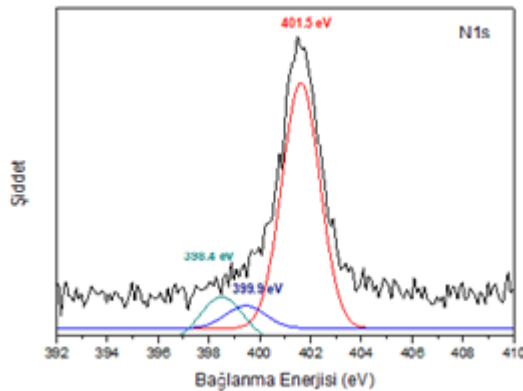


**Şekil 3.**  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  ile sentezlenen grafene ait SEM-EDX sonuçları. (SEM-EDX results of graphene synthesized using  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .)

Şekil 2 içinde verilen SEM görüntü alanında yapılan EDXS analizlerinde atomik oranlar belirlenmiştir. Bu kapsamda karbon oranı yaklaşık olarak %27.5, oksijen %69 ve nitrojen %3.5 bulunmuştur. Karbon miktarının bu oranda düşük olduğu tespiti doğru değildir, çünkü karbon en hafif elementlerden biri olup çözünürlüğü yüksek olmayan SEM-EDXS ile tespiti oldukça zordur. Mikroskop ortamında ve malzemenin atmosferle teması nedeniyle malzeme yüzeyinde oluşması muhtemel kirliliklerden dolayı oksijen miktarının yüksek olması

beklenen bir durumdur. Ayrıca analizlerde silisyum oranının çok yüksek olarak elde edilmiş olması da beklenen bir durum olup, EDXS ölçümleri için grafen filmler Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transfer edilmiştir ve güçlü silisyum sinyali bu alttaşın varlığından kaynaklanmaktadır. EDXS analizleri katkılamanın gerçekleştiğini işaret etmekte olsa da daha kesin sonuçlar için XPS analizleri gerçekleştirilmiş ve aynı zamanda grafen yapısında oluşan bağ konfigürasyonları belirlenmiştir.

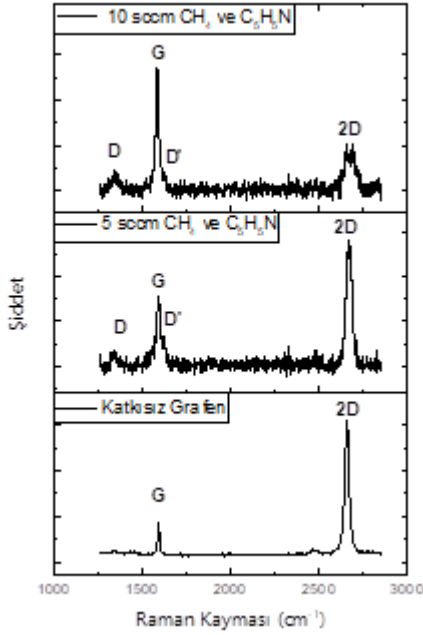
XPS analizleri kapsamında XPS-N1 spektrumu elde edilmiş olup Şekil 4'te verilmiştir. Katkılamanın başarılı olduğunu gösteren bu spektrum 3 farklı pik kullanılarak fit edilmiş olup, 401.5 eV civarında görülen yapının quaternary N (kalıcı) yapısını göstermektedir. Bunun yanı sıra diğer pikler ise 398.4 eV bandında pyridinic N yapısını ve 399.9 eV bandı pyrolic N yapının oluştuğunu işaret etmektedir [21]. Ayrıca quaternary yapının baskın olduğu ve diğer yapıların ise daha zayıf kaldığı görülmektedir. Bu durum yerleşik katkılamanın (kalıcı) başarılı bir şekilde gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır. Bununla birlikte grafen filmdeki katkılama oranı da belirlenmiş olup, yapıdaki nitrojen miktarı yaklaşık olarak %5 düzeyinde tespit edilmiştir. Bu katkı oranı SEM-EDXS ölçümünde elde edilen oranın yaklaşık 2 katına karşılık gelmekte olup, karbon ve azot gibi atom ağırlıkları küçük olan malzemelerin hassas ölçümleri için XPS'in önemini bir kez daha göstermiştir. Yalnızca piridin kullanarak sentezlenen grafen çok katmanlı olmasına karşın nitrojen katkılması etkili ve başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda XPS ile yalnızca piridin ile sentezlenen katkılı grafen için C1s spektrumu da incelenmiştir. Yapılan C1s-XPS analizi sonucunda karbonun yerleştiği merkez bandın 284.6 eV civarında olduğu belirlenmiştir. Bu durum C-C sp<sup>2</sup> yapısını işaret etmektedir. Aynı zamanda 285.6'da meydana gelen pik ise N-sp<sup>2</sup> C yapısını temsil etmektedir. 288.7 eV bandında ölçülen değer ise N-sp<sup>3</sup> C yapısını göstermektedir. Yapılan C1s analizi doğrultusunda da elde edilen spektrumlar ışığında nitrojenin kalıcı olarak grafen yapısına girdiği ve böylece katkılamanın başarılı bir şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir.



Şekil 4. Yalnızca C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N kullanılarak sentezlenen katkılı grafen filmin N1s ve C1s XPS spektrumu. (N1s and C1s XPS spectrum of doped graphene film synthesized by only using C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.)

Karbon kaynağı ve katkıci olarak kullanılan C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N bir sonraki deney aşamasında 5 sccm CH<sub>4</sub> ile desteklenmiştir. Bu sentez sırasında CH<sub>4</sub> minimum düzeyde tutularak katkılı grafen filmin kalitesine olan etkisi incelenmiştir. Bu anlamda kullanılan CH<sub>4</sub> desteği grafen film kalitesini iyileştirmeye yönelik davranış sergilemiştir. Karbon kaynağı olarak sadece CH<sub>4</sub> kullanılan durumlarda belli bir seviyenin üstündeki CH<sub>4</sub> oranının alttaş üzerine daha fazla karbon birikimine neden olduğu ve bunun sentezlenen grafen filmin kalınlığında artışa neden olduğu literatürden ve önceki çalışmalarımızdan bilinen bir durumdur [19, 25]. Buna karşın bu çalışma kapsamında karbon kaynağı ve katkıci olarak kullanılan C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N ekstra karbon kaynağı olarak kullanılan CH<sub>4</sub> ile desteklendiğinde film kalitesinde iyileşme görülmüştür. Ancak bu iyileşme sadece 5 sccm CH<sub>4</sub> kullanımında gözlenmiş olup, metan oranının artırılmasıyla birlikte çok katmanlı grafen yapısı elde edilmiştir. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N ve 5 sccm CH<sub>4</sub> ile birlikte sentezlenen grafenin film kalitesinin diğerlerine kıyasla daha iyi sonuç göstermesinin temel nedeni ekstra karbon kaynağı ile birlikte sentez sırasında sistemde hidrojen yoğunluğu da artmış olmasıdır. Çünkü belli bir seviyeye kadar hidrojen yoğunluğunun artışı grafen film kalitesini iyileştirdiği bilinen bir durumdur [2]. Şekil 5'de 5 sccm ve 10 sccm metan desteği ile sentezlenen katkılı grafen filmlere ait Raman spektroskopisi sonuçları verilmiştir. Elde edilen Raman spektroskopisi sonuçlarına göre 5 sccm CH<sub>4</sub> ile desteklenen katkılı grafen filmlerin G bandında katkısız grafene kıyasla 2 cm<sup>-1</sup> kayma tespit edilmiştir. Ayrıca katkılama işleminin başarılı olduğuna işaret eden bir diğer unsur olan D' bandının Raman spektrumunda tespit edilmiş olmasıdır. Çünkü bu pik sadece yabancı atom varlığında ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, Tablo 1'de bu malzeme grupları için tüm Raman bant pozisyonları verilmiştir. I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> oranı incelendiğinde ise bu değer yaklaşık olarak 1.95 olarak belirlenmiş olup bu değer sentezlenen filmin yaklaşık olarak tek katman kalınlıkta olduğuna işaret etmektedir. Sonuç olarak, Raman spektroskopisi analizleri temelinde azot

katkılmasının başarılı bir şekilde gerçekleştiği değerlendirilmesi yapılabilir.



**Şekil 5.** 5 sccm ve 10 sccm CH<sub>4</sub> destekli C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N kullanılarak sentezlenen katkılı grafen filmlerin Raman spektroskopisi. (Raman spectroscopy of doped graphene films using C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N with support of 5 and 10 sccm CH<sub>4</sub>.)

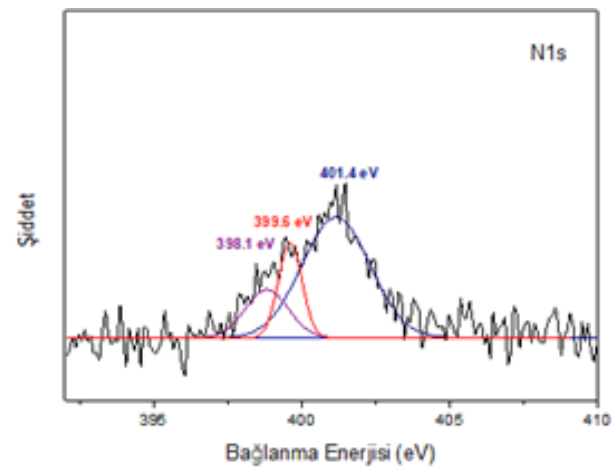
C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N'nin 10 sccm CH<sub>4</sub> ile desteklenmesi ile elde edilen katkılı grafen filmlerin Raman spektroskopisi analizlerine göre çok katmanlı bir yapıda olduğu tespit edilmiştir. Bu durum özellikle G bandındaki yaklaşık olarak 4 cm<sup>-1</sup> kayma ve D' bandının varlığı ile tespit edilmiştir. Bununla birlikte, I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> oranı incelendiğinde bu değer yaklaşık olarak 0.40 olarak bulunmuştur, bu oran sentezlenen filmin çok katmanlı olduğuna işaret etmektedir. CH<sub>4</sub> gaz akış miktarının 10 sccm'in üstünde olduğu sentezlerde ise filmdeki homojen yapının kaybolduğu ve grafen kalitesinin ciddi anlamda düştüğü belirlenmiştir.

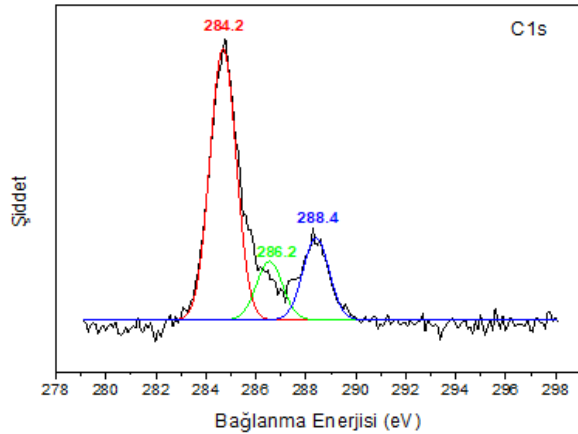
**Çizelge 1.** 5 sccm ve 10 sccm CH<sub>4</sub> destekli C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N kullanılarak sentezlenen katkılı grafen filmlerin Raman spektroskopisi bant pozisyonları. (Raman spectroscopy band positions of doped graphene films using C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N with support of 5 and 10 sccm CH<sub>4</sub>.)

CH <sub>4</sub> oranı	D (cm <sup>-1</sup> )	D' (cm <sup>-1</sup> )	G (cm <sup>-1</sup> )	2D (cm <sup>-1</sup> )
5 sccm	1337	1622	1584	2672
10 sccm	1338	1620	1582	2676

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N ve 5 sccm CH<sub>4</sub> kullanılarak sentezlenen katkılı grafen için nitrojen katkı oranının ve nitrojen atomlarının karbon atomları ile yaptığı bağların belirlenmesi XPS analizleri ile gerçekleştirilmiştir. XPS analizi için bu parametrelerle sentezlenen filmin seçilmesinin en temel nedeni bu filmlerin verilen üretim koşullarında Raman spektroskopisi analizlerine göre en iyi film kalitesine sahip olmasıdır. Yapılan XPS ölçümleri sonucunda elde edilen XPS-N1s spektrumu Şekil 6'da verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde, 401.4 eV civarındaki ana pikin varlığı quaternary yapısını işaret etmektedir. Katkılı grafen film için quaternary yapısının oluşmuş olması kalıcı katkılamanın gerçekleştiği anlamını taşımaktadır. Bunun yanı sıra spektruma ilişkin diğer yorumlar ise şu şekilde ifade edilebilir; 398.1 eV bandında görülen yapı pyridinic N yapısını ve 399.6 eV yapısı ise pyrolic yapının meydana geldiğini işaret etmektedir. Bununla birlikte yapıdaki nitrojen oranı ise bu numune için %2 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda katkılama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir. N1s spektrumuna benzer şekilde C1s grafiği verilmiş ve karbon ve nitrojen bağları hakkında yorum yapma imkanı oluşmuştur. C1s spektrumunda karbonun yerleştiği merkez bandın 284.2 eV civarında olduğu belirlenmiş olup, bu durum C-C sp<sup>2</sup> yapısını işaret etmektedir. Aynı zamanda 286.2'de meydana gelen pik ise N-sp<sup>2</sup> C yapısını temsil etmektedir. 288.4 eV bandında ölçülen değer ise N-sp<sup>3</sup> C yapısını göstermektedir.

Nitrojen katkılı filmlerin tabaka direnci değeri dört nokta uç tekniği ile belirlenmiştir elde edilen sonuçlar doğrultusunda katkısız grafen için yaklaşık 550 Ω/sq tabaka direnci değeri belirlenmiştir. 5 sccm CH<sub>4</sub> destekli piridin ile sentezlenen grafen için tabaka direnci değeri yaklaşık 300 Ω/sq belirlenmiştir. Katkılama işlemi sonrasında tabaka direncinde azalma gerçekleşmiştir. Tabaka direncinde meydana gelen azalma aynı zamanda katkılama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini işaret etmektedir.





**Şekil 6.** 5 sccm CH<sub>4</sub> ve C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N kullanılarak sentezlenen katkılı grafen filmlerin XPS - N1s ve C1s spektrumu. (N1s and C1s XPS spectrum of doped graphene film synthesized using 5 sccm CH<sub>4</sub> and C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.

#### 4. SONUÇ (CONCLUSION)

CVD sisteminde, sıvı formdaki piridin (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) hem karbon kaynağı hem de nitrojen kaynağı olarak kullanımı ile nitrojen katkılı grafen filmler başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sadece piridin kullanımı ile sentezlenen katkılı grafen filmlerin çok tabakalı bir yapıda olduğu belirlenmiştir. Grafen çalışmalarında tabaka sayısının artışı ile birlikte filmlerin optoelektronik özelliklerinin tek katmanlı yapıya kıyasla zayıfladığı ve istenilen performansı göstermediği bilinmektedir. Bu anlamda sentez çalışmaları kapsamında CVD sistemine büyütme süresince piridine ek olarak metan gazı gönderilmiştir. Farklı oranlarda kullanılan metan gazının grafen film kalitesine olan etkisi araştırılmış olup, minimum düzeyde (5 sccm) kullanılan metan ile istenilen düzeyde film kalınlığına sahip nitrojen katkılı grafen sentezi gerçekleştirilmiştir. Buna karşın artan metan gaz akış oranının artışı ile grafen filmlerin tabaka sayısının arttığı ve homojenliğinin bozulduğu tespit edilmiştir. Grafen film kalitesinin iyileşmesi ve özellikle tabaka sayısının azalması için daha düşük metan kullanımı ile gerçekleştirilebileceği düşüncesine karşın gaz akış kontrol ünitesi daha düşük metan akışına imkan vermediğinden dolayı daha düşük metan akışı içeren çalışmalar gerçekleştirilememiştir. Sonuç olarak, piridin kullanımı ile nitrojen katkılı grafen sentezi gerçekleştirilmiş ve film kalınlığı ve homojenliği metan gazı kullanımı ile iyileştirilmiştir. Bu kapsamda nitrojen katkılı grafen filmlerin elektronik ve optoelektronik uygulamalarda kullanımının önü açılmıştır.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 117M401 nolu proje ile desteklenmiştir.

#### ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazarları çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

#### YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

**Recep ZAN:** Makalenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir, deneyleri yapmış ve sonuçlarını analiz etmiştir.

**Ali ALTUNTEPE:** Deneyleri yapmış ve sonuçlarını analiz etmiştir.

**Serkan ERKAN:** Deneyleri yapmıştır

**Ayşe SEYHAN:** Deneylerin bir kısmını yapmıştır.

#### ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nature Journals*, World Scientific, pp. 11-19. (2010).
- [2] I. Vlassiuk et al., "Role of hydrogen in chemical vapor deposition growth of large single-crystal graphene," *AcsNano*, vol. 5, no. 7, pp. 6069-6076, (2011).
- [3] L. Yin et al., "Application of CVD graphene as transparent front electrode in Cu (In, Ga) Se 2 solar cell," *IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 2014, pp. 1740-1744: IEEE (2014).
- [4] L. K. Putri, W.-J. Ong, W. S. Chang, and S.-P. J. A. s. s. Chai, "Heteroatom doped graphene in photocatalysis: a review," *ScienceDirect* vol. 358, pp. 2-14, (2015).
- [5] M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. J. C. r. Kaner, "Honeycomb carbon: a review of graphene," *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 1, pp. 132-145, (2010).
- [6] H. Liu, Y. Liu, and D. J. J. o. m. c. Zhu, "Chemical doping of graphene," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 10, pp. 3335-3345, (2011).
- [7] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. J. o. m. c. Geim, "The electronic properties of graphene," *Reviews of Modern Physics*, vol. 81, no. 1, pp. 109-162, (2009).
- [8] C.-K. Chang et al., "Band gap engineering of chemical vapor deposited graphene by in situ BN doping," *AcsNano*, vol. 7, no. 2, pp. 1333-1341, (2013).
- [9] B. Guo, L. Fang, B. Zhang, and J. R. J. I. J. Gong, "Graphene doping: a review," *Insciences Journal*, vol. 1, no. 2, pp. 80-89, (2011).
- [10] J. Gebhardt et al., "Growth and electronic structure of boron-doped graphene," *Physical Review*, vol. 87, no. 15, p. 155437, (2013).
- [11] R. Yadav, C. J. J. o. S. A. M. Dixit, and Devices, "Synthesis, characterization and prospective applications of nitrogen-doped graphene: a short review," *Journal of Science*, vol. 2, no. 2, pp. 141-149, (2017).
- [12] B. Cordero et al., "Covalent radii revisited," *The Royal Society of Chemistry*, no. 21, pp. 2832-2838, (2008).
- [13] J. C. J. T. J. o. C. P. Slater, "Atomic radii in crystals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 41, no. 10, pp. 3199-3204, (1964).



- [14] M. Yi and Z. J. J. o. M. C. A. Shen, "A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene," **Journal of Materials Chemistry**, vol. 3, no. 22, pp. 11700-11715, (2015).
- [15] A. Mattausch and O. J. P. r. l. Pankratov, "Ab initio study of graphene on SiC," **Physical Review Letter**, vol. 99, no. 7, p. 076802, (2007).
- [16] R. Muñoz and C. J. C. V. D. Gómez-Aleixandre, "Review of CVD synthesis of graphene," **Chemical Vapor Deposition**, vol. 19, no. 10-11-12, pp. 297-322, (2013).
- [17] Z. Zafar et al., "Evolution of Raman spectra in nitrogen doped graphene," **Carbon**, vol. 61, pp. 57-62, (2013).
- [18] L. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. J. P. r. Dresselhaus, "Raman spectroscopy in graphene," **Physics Report**, vol. 473, no. 5-6, pp. 51-87, (2009).
- [19] A. Capasso et al., "Nitrogen-doped graphene films from chemical vapor deposition of pyridine: influence of process parameters on the electrical and optical properties," **Beilstein Journal of Nanotechnology**, vol. 6, no. 1, pp. 2028-2038, (2015).
- [20] H. Wang, T. Maiyalagan, and X. J. A. C. Wang, "Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications," **Acs Catalysis**, vol. 2, no. 5, pp. 781-794, (2012).
- [21] L. Lai et al., "Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction," **The Royal Society of Chemistry**, vol. 5, no. 7, pp. 7936-7942, (2012).
- [22] B. J. Matsoso, K. Ranganathan, B. K. Mutuma, T. Leretholi, G. Jones, and N. J. Coville, "Time-dependent evolution of the nitrogen configurations in N-doped graphene films," **RSC Advances**, vol. 6, no. 108, pp. 106914-106920, (2016).
- [23] A. Capasso et al., "Nitrogen-doped graphene films from chemical vapor deposition of pyridine: influence of process parameters on the electrical and optical properties," **Beilstein Journal of Nanotechnology**, vol. 6, no. 1, pp. 2028-2038, (2015).
- [24] Z. Recep, U. Gülcan, A. Ali, "Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi İle Grafen Sentezine Tavlama Ve Büyütme Sürelerinin Etkisi," **Selçuk Üniversitesi Mühendislik ve Bilim ve Teknoloji Dergisi**, vol. 7, no. 2, pp. 263-271, (2019).
- [25] A. Ali, Z. Recep, "Permanent Boron Doped Graphene with high Homogeneity using Phenylboronic Acid" **Journal of Molecular Structure**, 129629, (2020).