


Farklı Karbon Dolgular İçeren Kitosan Filmlerin Elektrik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi

Ömer Bahadır MERGEN*¹ 

¹Dokuz Eylül Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Görüntüleme Teknikleri Programı,
35330, İzmir, Türkiye

(Alınış / Received: 08.06.2023, Kabul / Accepted: 25.09.2023, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2023)

Anahtar Kelimeler

Kitosan biyo-kompozit film,
Tauc yöntemi,
ASF yöntemi,
Urbach enerjisi,
Kırılma indisi,
Optik iletkenlik

Öz: Bu çalışmada Kitosan (CS) matris içerisine grafen oksit (GO), gözenekli karbon (CM), grafen nanoplatelet (GNP) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) gibi karbon dolgular (KD'lar) eklenerek elde edilen ince filmlerin elektrik ve optik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Filmleri hazırlamak için çözelti karıştırma, ultrasonik karıştırma ve döndürerek kaplama teknikleri kullanılmıştır. CS/KD ince filmlerin elektrik ve optik özelliklerinde önemli ölçüde iyileşmeler sağlandığı görülmüştür. Ayrıca bu KD'lar arasında bir kıyaslama yapılmış ve fiziksel özellikleri arttırmada MWCNT'ün diğer KD'lara göre daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen elektriksel ve optik sonuçlar, CS/KD biyo-kompozitlerin sürdürülebilir ve geçici optoelektronik, foton enerjisi uygulamaları, biyotıp ve biyosensör uygulamalarında kullanılabilirliğini göstermektedir.

Investigation of Electrical and Optical Properties of Chitosan Films Containing Different Carbon Fillers

Keywords

Chitosan bio-composite film,
Tauc method,
ASF method,
Urbach energy,
Refractive index,
Optical conductivity

Abstract: In this study, the changes in the electrical and optical properties of thin films obtained by adding carbon fillers (CFs) such as graphene oxide (GO), carbon mesoporous (CM), graphene nanoplatelet (GNP) and multi-walled carbon nanotube (MWCNT) into the chitosan (CS) matrix were investigated. Solution mixing, ultrasonic mixing and spin coating techniques were used to prepare the films. Significant improvements were observed in the electrical and optical properties of CS/CF bio-composite thin films. In addition, a comparison was made between these CFs and it was observed that MWCNT was more effective than others in increasing physical properties. Obtained electrical and optical results show that CS/CF bio-composite films can be used in sustainable and temporary optoelectronics, photon energy applications, biomedicine and biosensor applications.

1. Giriş

Karbon bazlı polimer kompozitler esneklik, hafiflik, işleme kolaylığı ve kimyasal direnç gibi özellikleri nedeniyle endüstriyel ve akademik camianın ilgisini çekmektedir. Bu bağlamda elmas, grafit, fulleren, tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT), çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT), gözenekli karbon (CM), grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO), grafen nanoplatelet (GnP) gibi karbon dolgular (KD'lar) araştırmacılar tarafından yoğun ilgi görmektedir. KD maddelerinin, tipleri, şekilleri, boy/en oranı, içsel iletkenliği, polimer matris ile uyumu ve düzgün dağıtılması, polimer nanokompozitlerin nihai

özelliklerini belirleyen önemli faktörlerdir [1]. Bu KD'lar olağanüstü optik, elektrik, elektronik, mekanik ve termal özelliklere sahiptir. Bu KD'lar arasında MWCNT birçok grafen tabakasından oluşur ve özellikleri temel olarak çap, boyut ve morfolojilerine bağlıdır. Elektriksel iletkenliği 10^3 - 10^5 S/cm aralığındadır [1]. Buna ek olarak yüksek en-boy oranı ve düşük kütle yoğunluğuna sahiptir. GNP ideal grafene yapısal benzerliği, diğer grafen formlarından daha ucuz olması ve büyük ölçekte temin edilebilmesi nedeniyle ilgi çekmektedir [2, 3]. GnP'ler 3-10 grafen tabakasından oluşur ve bu sayı 10'dan daha yüksek ise grafit olarak tanımlanır [4]. GnP'nin elektriksel iletkenliği, grafen tabaka sayısı ile yakından ilgilidir ve

*İlgili yazar: bahadir.mergen@deu.edu.tr

tabaka sayısı arttıkça azalır. Kalınlığı 50 nm, 5 nm ve 3 nm olan GnP'ler sırasıyla 7×10^2 S/cm, 1×10^3 S/cm ve $1,5 \times 10^3$ S/cm iletkenliğe sahiptir [5]. Ek olarak, GnP'ler biyoyumludur ve bu nedenle, biyo-kompozitlerin büyük ölçekli üretimi için ideal nano dolgu malzemeleri olarak ön plana çıkmaktadır [3, 6]. CM düşük maliyet, yüksek özgül yüzey alanı, geniş gözenekli hacmi, mekanik ve elektriksel özellikleri ile ön plana çıkmaktadır [7]. GO karboksil, hidroksil ve epoksi gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplar içermesi nedeniyle suda ve bazı organik çözücülerde kolayca dağılıbilir. Geniş yüzey alanı, hidrofilik yapısı, düşük maliyeti nedeniyle çözelti karıştırma yöntemiyle üretilecek biyo-kompozitlerin hazırlanmasında sıklıkla tercih edilir [8, 9].

Kitosan (CS) dünyada en çok bulunan biyo polimerlerden biridir. CS, karides, yengeç, kaplumbağa ve böcekler gibi canlı organizmalardan elde edilen kitinden üretilen hidrofilik, yarı kristalin, doğrusal bir polisakarittir [10]. ABD Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından Genel Olarak Güvenli (GARS) gıda katkı maddesi olarak tanınmaktadır. Ek olarak biyo-uyumlu ve biyobozunur olan CS, toksik olmaması, iyonikliği, antibakteriyel özelliği ve kolay film oluşturma yeteneğiyle ilgi çekmektedir [10]. CS'nin eşsiz özellikleri ve avantajlarına rağmen zayıf mekanik özellikleri, düşük elektrik iletkenliği ve termal iletkenliği endüstriyel kullanım alanlarını sınırlar [11]. CS matrisine ikinci faz olarak çok düşük miktarlarda bile KD eklendiğinde perkolatif ağlar oluşur ve kompozitin fiziksel özellikleri önemli ölçüde artar. Bu biyo-kompozitler ihtiyaca bağlı olarak ince filmler, hidrojeller, aerogeller, vb. şekilde üretilebilir [12].

Elektronik teknolojisinin hızla gelişmesi ve yenilenebilir kaynaklardan enerji dönüşümü ile geleneksel malzemelerden farklı olarak, optik ve elektriksel özellikleri ayarlanabilen polimer kompozitlere olan ilgi giderek artmaktadır. Spektrofotometrik yöntemler, polimerik malzemelerin optik özelliklerinin incelenmesinde en yaygın kullanılan yollardan biridir ve özellikle polimer kompozitlerin bant aralığı enerjisinin (E_g) UV-Vis soğurma/yansıma verilerinden belirlenmesi belki de

en basit yöntemdir. Polimerik malzemelerin E_g değerlerinin doğru olarak belirlenmesi, uygulama alanlarının belirlenmesi ve bu malzemelerin performanslarının tahmin edilmesi için hayati önem taşımaktadır.

Bu çalışma kapsamında çözelti karıştırma yöntemi ile farklı karbon dolgular içeren CS kompozitler hazırlandı. Film haline getirmek için döndürerek kaplama yöntemi kullanıldı. Elektriksel direnç ölçümleri iki nokta (prob) tekniği ile gerçekleştirildi. Filmlerin optik özellikleri UV-Vis soğurma/yansıma verileri kullanılarak incelendi. Sonuçlar SEM görüntüleri ile desteklendi. Bu çalışmanın amacı, GO, CM, GNP ve MWCNT gibi farklı karbon dolguların eklenmesiyle elde edilen filmlerin elektriksel ve optik özelliklerini incelemek ve bu karbon dolgular arasında bir kıyaslama yapmaktır.

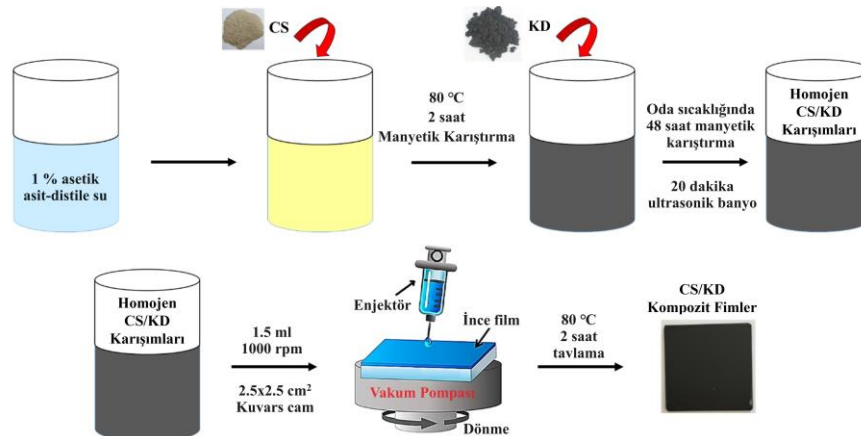
2. Materyal ve Metot

2.1. Malzemeler

Polymer matris CS (448869), karbon dolgular, GO (796034), CM (702102), GNP (806625) ve MWCNT (659258) Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Çözücü olarak %1 asetik asit ve distile su karışımı kullanıldı. Kaplanacak yüzey olarak UV ışığına şeffaf kuvars camlar kullanıldı.

2.2. CS/KD biyo-kompozit filmlerin hazırlanması

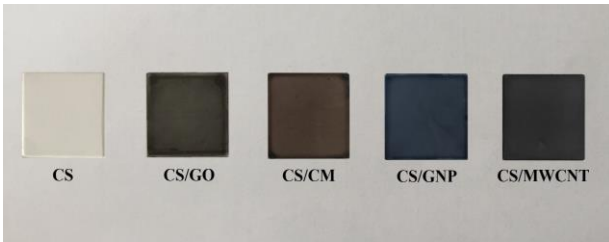
CS/KD filmleri üretmek için ilk olarak %1 asetik asit distile su karışımına 150 mg CS eklendi. CS'ı tamamen çözmek için manyetik karıştırıcıda 80°C 'de 2 saat karıştırıldı. Elde edilen CS çözeltilerine 50 mg KD (GO, CM, GNP, MWCNT) eklendi. Elde edilen karışımlar oda sıcaklığında 48 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı ve 20 dakika ultrasonik banyoda tutuldu. Böylece homojen CS/KD karışımları elde edildi. Bu karışımlardan 1.5 mL alınarak 60 sn'de, 1000 rpm'de 2.5×2.5 cm² kuvars camlar üzerine kaplandı. Son olarak filmler 80°C 'de kurutuldu (Şekil 1). Hazırlanan CS, CS/GO, CS/CM, CS/GNP ve CS/MWCNT filmlerin fotoğrafı Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 1. CS/KD biyo-kompozit filmlerin hazırlanışı

2.3. Karakterizasyon

CS ve CS/KD filmlerin elektriksel dirençleri laboratuvar sıcaklığı 24-26°C ve bağıl nem %55-60 aralığında tutularak alternatif polarite yöntemiyle ölçüldü. Ölçüm için ASTM D-257 standartına sahip Keithley Model 6517A elektrometre ve Keithley Model 8009 ölçüm hücresinin üç kat küçültülmüş versiyonu kullanıldı [13]. Her bir örnek 6 kez ölçüldü ve ortalama değerler kullanıldı. Filmlerin foton geçirgenliği Varian Cary 100 Bio UV-Visible spektrometre ile 190-600 nm aralığında ölçüldü. Film yüzeyi 6 farklı konumdan tarandı ve bu ölçümlerin ortalamaları kullanıldı. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) gözlemleri, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (Quanta FEG-250 SEM) kullanılarak gerçekleştirildi.

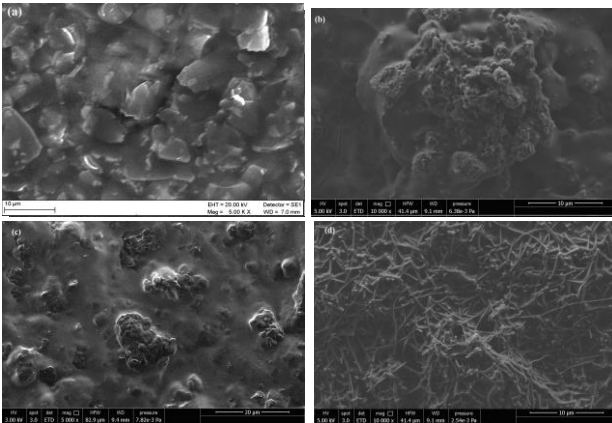


Şekil 2. Hazırlanan CS/KD biyo-kompozit filmlerin fotoğrafı

3. Bulgular

3.1. SEM analizi

Farklı büyütme altında alınmış filmlere ait SEM görüntüleri Şekil 3'te gösterilmektedir. Tüm kompozitlerde KD'ların CS içerisinde rastgele dağıldığı görülmektedir. Şekil 3(a)'da GO yapraklarının homojen dağıldığı görülmektedir. Şekil 3(b) ve (c)'de görüldüğü gibi CM ve GNP parçacıkları genelde küresel forma sahiptir. Şekil 3(d)'de ise MWCNT yığınları görülmektedir.



Şekil 3. (a) GO, (b) CM, (c) GNP, (d) MWCNT içeren biyo-kompozit filmlerin SEM görüntüleri

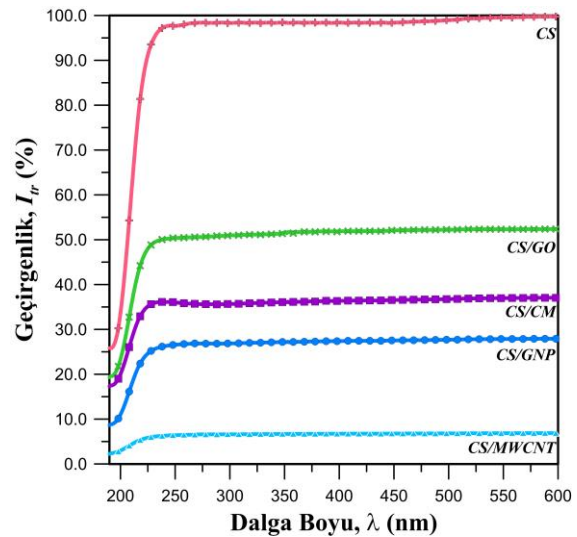
3.2. Elektriksel ölçüm sonuçları

CS ve CS/KD filmlere ait elektriksel ölçüm sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. CS filmin elektriksel iletkenliği

1.6×10^{-7} S/m olarak ölçülmüştür. Yalıtkan CS matrisi içerisinde elektriksel iletkenlik, eklenen KD'lar sayesinde sağlanmaktadır. KD eklenerek elde edilen filmlerin elektriksel iletkenliklerinde belirgin bir artış olduğu görülmektedir. Bu artış KD'nun tipine, içsel iletkenliğine, en/boy oranına, dağılımına, yüzey işlevselliğine, yükleme miktarına ve hazırlama yöntemi gibi birçok faktöre bağlıdır [14]. MWCNT'nin elektriksel iletkenliği diğer KD'lara göre daha çok arttırdığı söylenebilir. CS filmlere göre, CS/GO filmlerin $\sim 10^3$ kat, CS/CM filmlerin $\sim 10^7$ kat, CS/GNP filmlerin $\sim 10^6$ kat ve CS/MWCNT filmlerin $\sim 10^9$ kat elektriksel iletkenlikleri artmıştır.

3.3. Optik ölçüm sonuçları

Elde edilen CS ve CS/KD filmlere ait geçirgenlik ölçümleri Şekil 4'te gösterilmiştir. Optik spektrumunda, UV aralığı genellikle, UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm), UV-C (200-280 nm) ve derin/vakum -UV (100-200 nm) alt bölgelerine ayrılır. Filmlere ait derin UV (190 nm) ve görünür bölge (450 nm) dalga boyu değerlerindeki ortalama geçirgenlik değerleri de Tablo 1'de verilmiştir. Tüm filmlerin geçirgenliği 600-250 nm dalga boyu aralığında neredeyse sabit iken, yaklaşık olarak 250 nm'den sonra azalmıştır. CS filmin görünür bölgede geçirgenliği %98 iken, CS/GO filmin ~ 52 , CS/CM filmin ~ 37 , CS/GNP filmin ~ 28 ve CS/MWNT filmin ~ 7 olduğu gözlenmiştir. Derin UV bölgesinde ise CS filmin geçirgenliği %26, CS/GO filmin ~ 19 , CS/CM filmin %17, CS/GNP filmin %9, CS/MWCNT filmin %2 olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4. CS/KD biyo-kompozit filmlerin optik geçirgenlik ölçüm sonuçları

3.3.1. Soğurma (α) ve sönüm (k) katsayıları

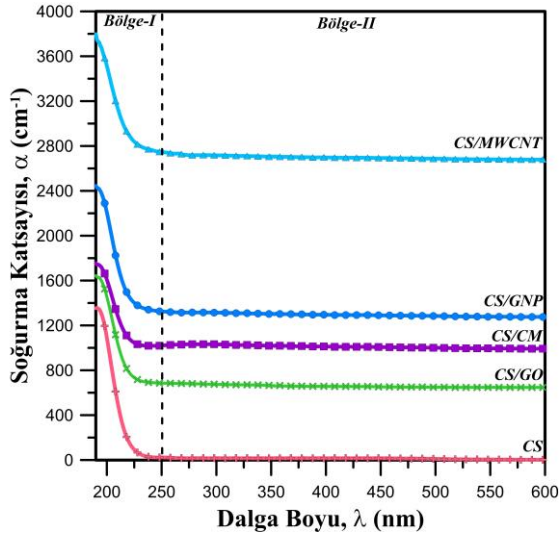
Soğurma katsayısı (α), malzemelerin optik özelliklerini belirleyen önemli parametrelerden biridir ve bir malzemenin belirli bir dalga boyundaki ışığı soğurma yeteneği olarak tanımlanır [15]. Soğurma katsayısının, soğurmaya bağlılığı aşağıdaki ifade ile verilir [11].

$$\alpha = \frac{(2.303)A}{d} \quad (1)$$

Burada A soğurma ve d örnek kalınlığıdır. CS/KD biyo-kompozitler için Denklem-1 kullanılarak elde edilen α değerlerinin dalga boyu ile değişimi Şekil 5'te verilmiştir. Biyo-kompozitlerin Bölge-I'de ($\lambda < 250$ nm) yüksek soğurma, Bölge-II'de ($\lambda > 250$ nm) düşük soğurma özelliklerine sahip olduğu görülmektedir. Dolayısıyla Bölge-I'deki fotonlar HOMO'daki (en yüksek işgal edilen moleküler orbital) elektronları, LUMO'ya (en düşük boş moleküler orbital) geçirmek için yeterli enerjiye sahipken, Bölge-II'deki fotonlar bunun için yeterli enerjiye sahip değildir. Sonuç olarak, KD'lar, Bölge-I'de biyo-kompozitlerin soğurma özelliklerini artırır.

Tablo 1. Hazırlanan örneklerin optik geçirgenliği

Örnekler	Derin UV Bölgesi @190 nm	Görünür Bölge @450 nm
CS	%26	%98
CS/GO	%19	%52
CS/CM	%17	%37
CS/GNP	%9	%28
CS/MWCNT	%2	%7



Şekil 5. CS/KD biyo-kompozit filmlerin soğurma katsayısının dalga boyu ile değişimi

Sönüm katsayısı (k), fotonik malzemeleri karakterize eden önemli bir parametredir ve optoelektronik uygulamalarda malzeme seçimi için gereklidir. Ek olarak k , bir ortam için saçılma ve soğurma yoluyla iletilen ışığın azalma oranının ölçüsüdür ve elektronik geçiş ihtimalini gösterir. k aşağıdaki ifade ile verilir [11].

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (2)$$

CS/KD biyo-kompozitler için Denklem-2 kullanılarak hesaplanan k değerlerinin dalga boyu ile değişimi Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 6'da, Şekil 5'te gösterildiği gibi iki farklı bölge gözlenmektedir. Şekil 6'da Bölge-

II'deki k değerleri azalan dalga boyu ile doğrusal olarak azalır ve ardından Bölge-I'de artar.

Hem α hem de k değerleri soğurma ile yakından ilgilidir ve soğurmanın artışıyla artar. MWCNT içeren biyo-kompozitin soğurma değerleri diğerlerine göre daha yüksek, dolayısıyla α ve k değerleri daha yüksektir. Sonuç olarak MWCNT içeren biyo-kompozitin enerji azaltma kabiliyetinin daha yüksek olduğu söylenebilir.

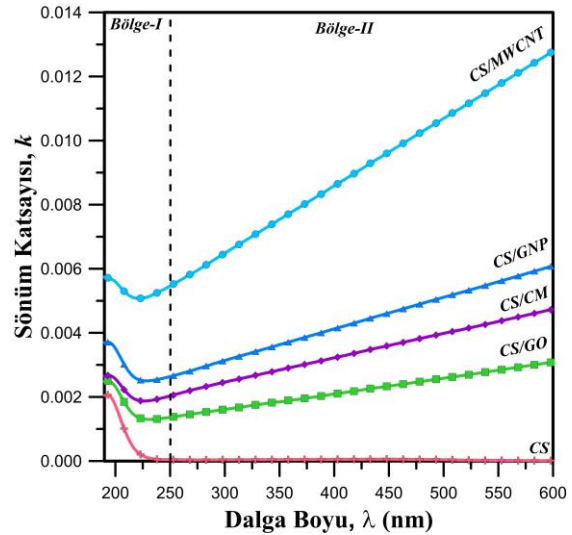
3.4. Optik bant aralığı enerjilerinin belirlenmesi

3.4.1. Tauc yöntemi

Yarı iletken malzemelerde, yüksek soğurma bölgesinde, soğurma katsayısı Tauc ilişkisi ile tanımlanmıştır ve gelen fotonun enerjisine aşağıdaki gibi bağlıdır [10].

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \quad (3)$$

Burada α soğurma katsayısı, ($h\nu$) foton enerjisi, B sabit ve E_g değerlik ve iletim bandı arasındaki optik bant aralığı enerjisidir. m , elektron geçiş türünü veren parametredir. Denklem-3'te, $m=1/2$ doğrudan izinli ve $m=2$ dolaylı izinli geçişleri tanımlar. Şekil 7 ve Şekil 8, sırasıyla $m=1/2$ doğrudan izinli geçişleri ve $m=2$ dolaylı izinli geçişleri belirlemek için çizilen grafikleri göstermektedir. E_d ve E_i optik bant aralığı enerjileri, Şekil 7 ve Şekil 8'deki doğrusal çizgilerin ($h\nu$) eksenini kesme noktalarından hesaplandı. Elde edilen bant aralığı enerji değerleri Tablo 2'de verilmektedir.



Şekil 6. CS/KD biyo-kompozit filmlerin sönüm katsayısının dalga boyu ile değişimi

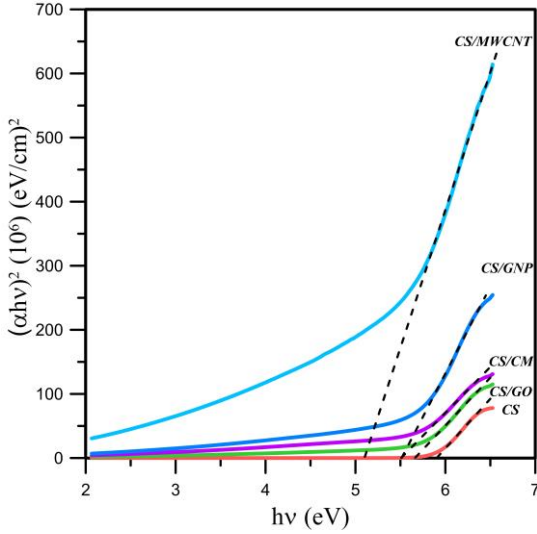
3.4.2. Soğurma spektrumunu fit etme (absorbance spectrum fitting, ASF) yöntemi

Tauc yönteminde, soğurma katsayısı belirlenirken film kalınlığına ihtiyaç duyulmaktadır. Film kalınlığına ihtiyaç duymadan doğrudan soğurma verilerini kullanan ASF yöntemi bu dezavantajı ortadan

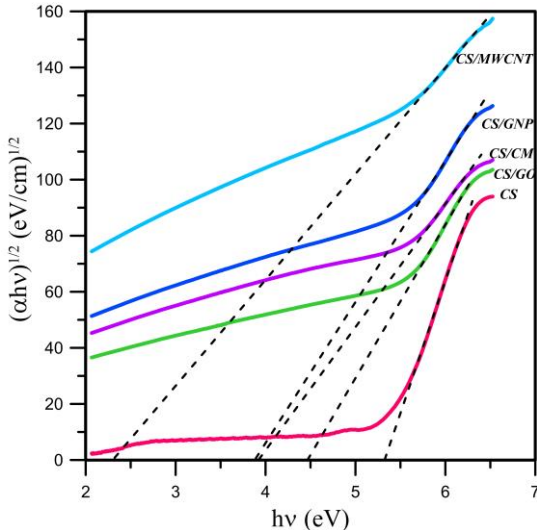
kaldırmak için geliştirilmiştir. ASF prosedürünü uygulayarak, Denklem 3 aşağıdaki gibi dönüştürülebilir [10]:

$$A(\lambda) = D_1 \lambda \left[\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g} \right]^m + D_2 \quad (4)$$

burada $A(\lambda)$, dalga boyu ile değişen soğurma değeri, λ_g , optik bant aralığı enerjisine karşılık gelen dalga boyu, D_1 ve D_2 sabitlerdir. λ_g değerleri, $(A\lambda^{-1})^{1/m'}$ 'e karşı λ^{-1} grafikleri çizerek Tauc yönteminde olduğu gibi elde edilir ve Denklem 5 aracılığıyla bant aralığı enerji değerini belirlemek için kullanılabilir.



Şekil 7. Direkt geçiş enerjilerini elde etmek için CS/KD biyo-kompozit filmlerin Tauc çizimleri

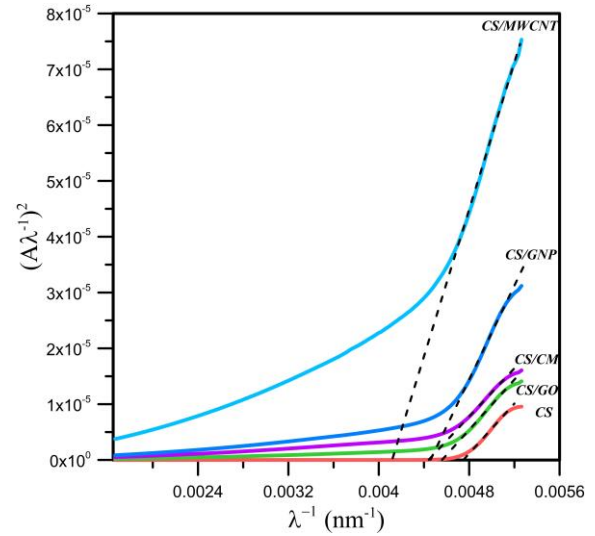


Şekil 8. İndirekt geçiş enerjilerini elde etmek için CS/KD biyo-kompozit filmlerin Tauc çizimleri

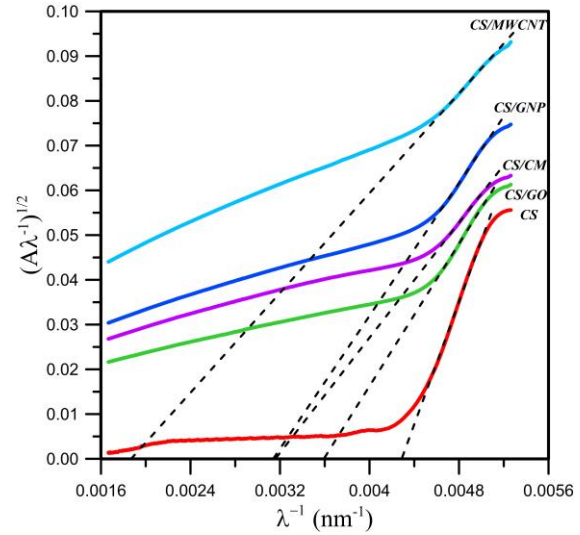
$$E_g = \frac{1239.83}{\lambda_g} \quad (5)$$

Doğrudan (E_d) ve dolaylı (E_i) izinli geçişler için, Şekil 9 ve Şekil 10'daki doğrusal çizgilerin λ^{-1} eksenindeki kesme noktasından λ_g değerleri belirlendi. Daha sonra

Denklem 5 kullanılarak hesaplanan bant aralığı enerji değerleri Tablo 2'de listelenmiştir.



Şekil 9. Direkt geçiş enerjilerini elde etmek için CS/KD biyo-kompozit filmlerin ASF çizimleri

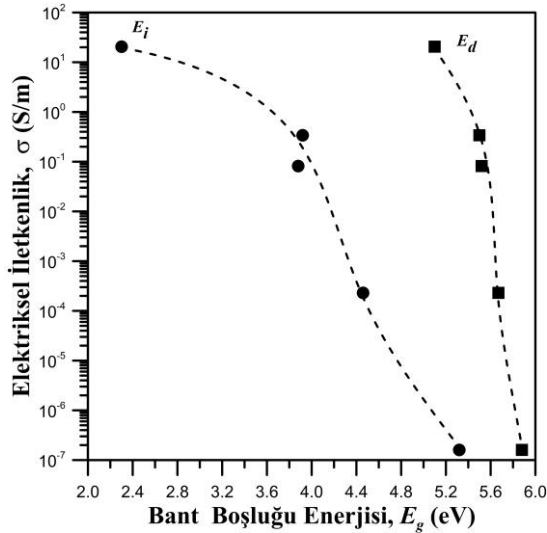


Şekil 10. İndirekt geçiş enerjilerini elde etmek için CS/KD biyo-kompozit filmlerin ASF çizimleri

Tablo 2'de görüldüğü gibi, Tauc ve ASF yöntemleriyle hesaplanan bant aralığı enerji değerleri hemen hemen aynıdır, bu da CS biyo-kompozitlerinde KD'ların homojenliğini ve iyi dağılımını yansıtır [15]. E_d ve E_i enerji değerlerinin CS matrisine eklenen KD'lar ile azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni, yük transfer komplekslerinin oluşumu ve valans bandı ile iletim bandı arasında lokalize enerji durumlarının yaratılmasıdır [10]. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü yalıtkan CS matrisine eklenen iletken katkı maddeleri biyo-kompozitlerin iletkenliğini artırır ve biyo-kompozitler yarı iletken/iletken duruma ulaşır. Bu sonuçlar Tauc ve ASF yöntemlerinin biyo-kompozitlerin bant aralığı enerjilerini hesaplamada birbiri ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

CS/MWCNT Biyo-nanokompozitlerin optik bant aralığı üzerine yaptığımız çalışmamızda, hacimce % 4.87 MWCNT içeren kompozitlerin direkt bant aralığı değerinin 4.58 eV, indirekt bant aralığı değerinin 2.03 eV olduğunu belirlemiştik [16]. S.B. Aziz CS/CuO nanokompozitlerin optik özelliklerini inceledikleri çalışmasında CS'nin direkt bant aralığı değerini 5.24 eV olarak belirlemiş ve ağırlıkça % 12 CuO katkıyla 3.72 eV'a düştüğünü göstermiştir [17]. Başka bir çalışmada PVA/CS/Selenyum kompozit sistemi için direkt bant aralığı değerinin 5.81 eV'tan 3.68 eV'a, indirekt bant aralığı değerinin ise 4.97 eV'tan 3.68 eV'a düştüğü belirlenmiştir [18]. CS/KD biyo-kompozit filmler için belirlediğimiz optik bant aralığı değerleri literatürle uyumludur.

Şekil 11, biyo-kompozitlerin elektriksel iletkenliklerinin (σ), optik bant aralığı enerji değerlerindeki azalmaya paralel olarak arttığını göstermektedir. Elektriksel iletkenlik değerlerindeki değişim, optik bant aralığı enerjilerindeki azalmayı anlamlı kılmaktadır. İletkenlik için elde edilen maksimum 20.6 S/m değerine, $E_d=5.1$ eV ve $E_i=2.3$ eV değerleri karşı gelmektedir.



Şekil 11. CS/KD biyo-kompozit filmlerin elektriksel iletkenliklerinin, bant aralığı enerjine bağlı değişimi

3.5. Urbach enerjilerinin belirlenmesi

Polimer matrise dolgu maddeleri eklendiğinde, bantlar arası artan düzensizlik ve kusur seviyeleri, lokalize durumların genişliğinin artmasına neden olur. Urbach enerjisi (E_u), dolgu maddelerinin eklenmesinin neden olduğu optik bant aralığındaki lokalize kuyruk genişliği değişikliğini ifade eder. Birçok amorf ve kristal malzeme için, bantın kenarına yakın olan optik absorpsiyon katsayısı (α), foton enerjisine ($h\nu$) üstel bir bağımlılık gösterir ve Urbach tarafından aşağıda verilen ampirik ilişkiye uyar [16].

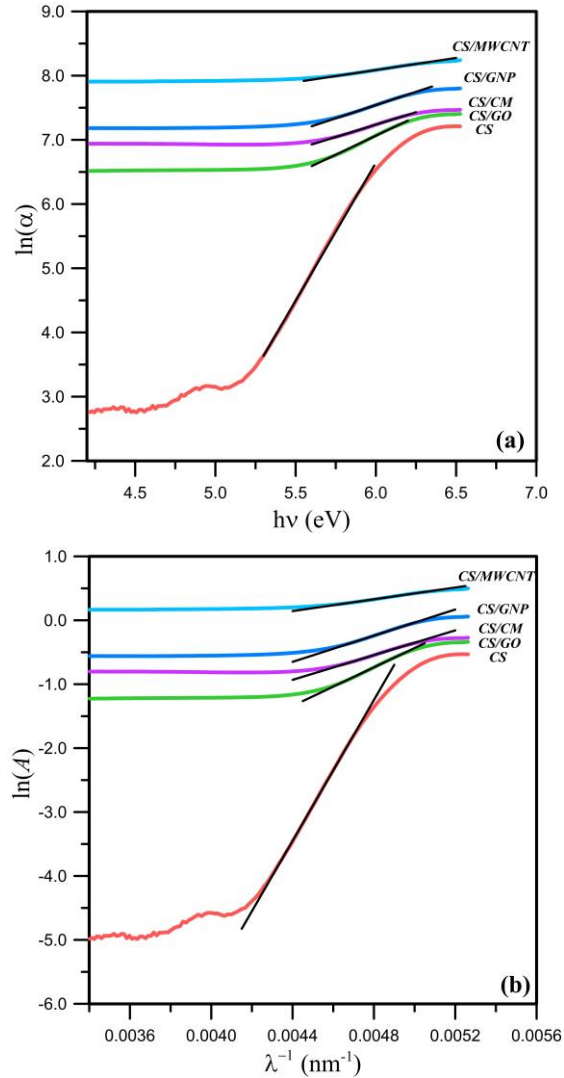
$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (6)$$

Burada α_0 bir üstel sabittir. E_u değerlerini belirlemek için Şekil 12a'daki $\ln\alpha - (h\nu)$ grafiğindeki teğetlerin ters eğimi kullanılır. CS/KD biyo-kompozitleri için bu şekilde elde edilen E_u değerleri Tablo 2'de verilmiştir.

Absorpsiyon katsayısı yerine, absorbans verileri kullanılarak Urbach enerjisi (E_u) belirlenebilir. ASF prosedüründe, Denklem 6 aşağıdaki şekilde yazılabilir [16]:

$$A(\lambda) = C \exp\left(\frac{hc}{E_u\lambda}\right) \quad (7)$$

burada C bir sabittir. Şekil 12b'de, E_u değerlerini belirlemek için, $\ln(A)$, (λ^{-1}) 'in bir fonksiyonu olarak çizilmiştir. E_u değerleri, Şekil 12b'deki teğetlerin eğimi ile $E_u=1239.83/\text{eğim}$ denklemi kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 2'de verilmiştir.

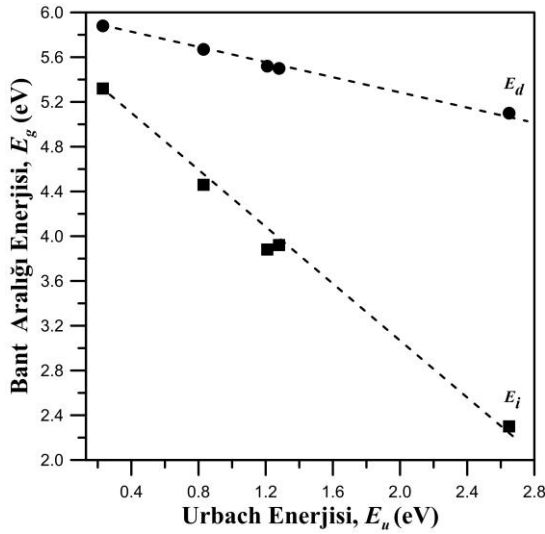


Şekil 12. Urbach enerjilerini elde etmek için CS/KD biyo-kompozit filmlerin (a) $\ln(\alpha) - h\nu$ (b) $\ln(A) - \lambda^{-1}$ çizimleri

Hem absorpsiyon hem de absorpsiyon katsayısı kullanılarak hesaplanan E_u değerlerinin tamamen aynı olduğu görülmüştür. E_u değerleri CS film için 0,23 eV olarak hesaplanmıştır. Tüm biyo-kompozitler içinde

en yüksek E_u değeri CS/MWCNT için (Tauc ve ASF prosedürü) 2.65 eV olarak hesaplanmıştır.

Şekil 13'te E_u değerlerinin E_g (E_d ve E_i) değerlerine bağlı değişimi verilmiştir. CS/KD biyo-kompozitlerin hem E_d hem de E_i değerlerinin artan E_u değerleri ile azaldığı görülür. Bu sonuç, KD'ların CS matrisine eklenmesinin, yapısal düzensizliği artırarak amorfliğin artmasına neden olduğunu göstermektedir [10]. Bu bozukluk, değerlik ve iletim bantları arasında lokalize durumların oluşumundan kaynaklanan alt-bant durumlarının varlığını doğrular [15, 16]. Bu sonuç bant aralığı değerlerindeki azalmayı anlamlı kılmaktadır. E_u değerleri arttıkça E_g değerlerinin düştüğü görülmektedir.



Şekil 13. CS/KD biyo-kompozit filmlerin bant aralığı enerjilerinin, Urbach enerjilerine bağlı değişimi

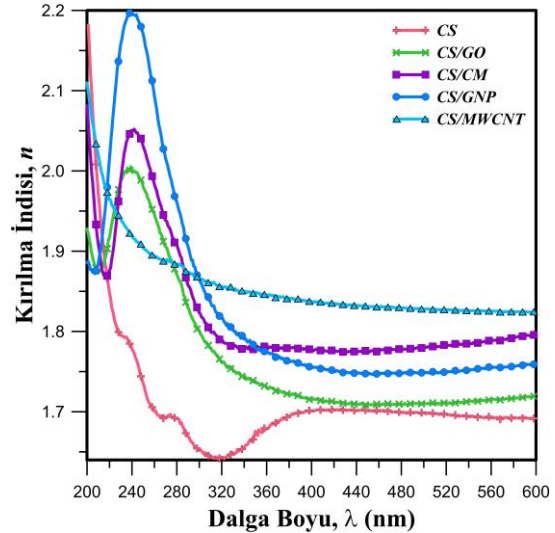
3.6. Kırılma indisi (n) değerlerinin belirlenmesi

Kırılma indisi (n), polimer kompozitlerin fotonik ve optoelektronik cihazlarda kullanıma uygunluğunu belirlemede çok önemli bir faktördür. Elektromanyetik dalganın dalga boyuna bağlı olan ve elektromanyetik dalganın boşluktaki hızının belirli bir malzemedeki hızına oranını ($n=c/v$) temsil eden değişken bir parametredir. Polimer kompozitlerin kırılma indisi, kompozitin bileşimi ve kalınlığı değiştirilerek ayarlanabilen ayarlanabilir bir parametredir [19, 20]. Polimer matrisine dolgu maddelerinin eklenmesi, birim hacim başına foton saçılma merkezlerinin sayısını artırır, bu da kompozit malzeme içinde hareket eden elektromanyetik dalgaların hızında bir azalma ile sonuçlanır. Sonuç olarak, nanokompozitin kırılma indisi, polimer kompozitteki dolgu maddesi ile artar. Kırılma indisinin dalga boyuna bağlılığı, aşağıdaki ifade belirlenebilir [15].

$$n = \frac{(1 + R)}{(1 - R)} + \sqrt{\frac{4R}{(1 - R)^2} - k^2} \quad (8)$$

Burada R , yansımaya ve k , sönüm katsayısıdır. Denklem 8 kullanılarak CS/KD biyo-kompozitler için dalga boyunun bir fonksiyonu olarak kırılma indisinin değişimi Şekil 14'te gösterilmiştir. Tüm biyo-kompozitler, 400 nm dalga boyunun üzerinde neredeyse doğrusal davranış sergilerken, 400 nm dalga boyunun altında artan foton enerjisi ile n hızla artar. Frekans arttıkça kırılma indisi değerindeki artış, malzemelerde bulunan elektron polarizasyonu ve yerel alanlarla ilgilidir [15].

CS/KD biyo-kompozitlerin $\lambda=440$ nm'deki kırılma indisi değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Tablo 2 ve Şekil 14'te görüldüğü gibi, eklenen KD'lar ile n değerlerinin arttığı açıktır. Bunun nedeni, kompozitlere eklenen KD'ların foton-elektron etkileşimini artırması ve ışığın biyo-kompozit içinde daha fazla dolaşmasına izin vermesidir. Sonuç olarak CS film için 1.70 olan kırılma indisi değeri, MWCNT içeren biyo-kompozit için 1.83 değerine ulaşmaktadır.



Şekil 14. CS/KD biyo-kompozit filmlerin kırılma indisi değerlerinin dalga boyu ile değişimi

3.7. Optik iletkenlik (σ_{opt}) değerlerinin belirlenmesi

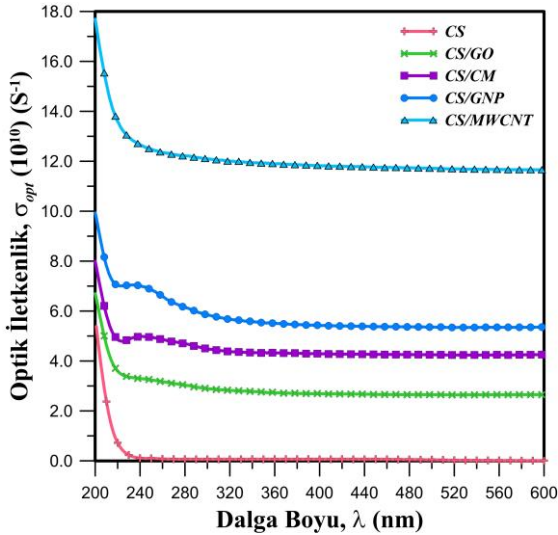
Bir yarı iletken malzeme, yeterli enerjiye sahip elektromanyetik radyasyonla etkileşime girdiğinde, elektronların valans bandından iletim bandına uyarılması sonucu elektriksel iletkenliği artar, bu foto iletkenlik olarak bilinir ve optik iletkenliğin (σ_{opt}) özel bir durumudur. [21]. Optik iletkenlik, malzemelerin elektronik halleri ve geçişleri hakkında bilgi veren önemli niceliklerden biridir [22]. Ek olarak, optik iletkenlik, malzemenin bir foton soğurması sırasında uyarılma nedeniyle yük taşıyıcıların difüzyonuna karşı malzemenin optik tepkisi olarak tanımlanabilir. Bir kompozit malzemenin optik iletkenliği (σ_{opt}), soğurma katsayısı (α) ve kırılma indisi (n) kullanılarak aşağıdaki denklem 9 ile hesaplanır.

Tablo 2. CS/KD biyo-kompozit filmler için elde edilen σ , n , E_u , E_g değerleri.

Örnek	σ (S/m)	n (450 nm)	Tauc Yöntemi			ASF Yöntemi		
			E_d (eV)	E_i (eV)	E_u (eV)	E_d (eV)	E_i (eV)	E_u (eV)
CS	1.6×10^{-7}	1.70	5.88	5.32	0.23	5.88	5.32	0.23
CS/GO	2.3×10^{-4}	1.71	5.67	4.46	0.83	5.67	4.45	0.83
CS/CM	3.4×10^{-1}	1.77	5.50	3.92	1.28	5.50	3.91	1.28
CS/GNP	8.2×10^{-2}	1.75	5.52	3.88	1.21	5.52	3.88	1.21
CS/MWCNT	20.6	1.83	5.10	2.30	2.65	5.10	2.30	2.65

$$\sigma_{opt} = \frac{\alpha n c}{4\pi} \quad (9)$$

Bu denklemde c , ışığın boşluktaki hızıdır. CS/KD biyo-kompozitler için 200–600 nm aralığında dalga boyunun bir fonksiyonu olarak optik iletkenliğin değişimi, Şekil 15’te gösterilmektedir. α , σ_{opt} ile doğru orantılıdır ve α ne kadar yüksekse, σ_{opt} değeri de o kadar yüksektir [23]. CS matrisine KD eklendikçe σ_{opt} değerlerinin arttığı açıktır. Bu artış, biyo-kompozitlerdeki yapısal düzensizlik arttığında salınan serbest yük taşıyıcıları ile ilgilidir [19].



Şekil 15. CS/KD biyo-kompozit filmlerin optik iletkenlik değerlerinin dalga boyu ile değişimi

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, döndürerek kaplama tekniği ile dört farklı KD (GO, CM, GNP ve MWCNT) içeren CS/KD biyo-kompozit filmler hazırlanmıştır. CS/KD biyo-kompozit filmlerin elektriksel ve optik özellikleri yüzey özdirenci ve UV-Vis spektroskopi yöntemleriyle incelenmiştir. CS/KD biyo-kompozitlerinin optik bant aralığı enerjileri Tauc ve ASF yöntemleri ile belirlendi. Ayrıca biyo-kompozitlerin soğurma katsayısı, sünüm katsayısı, kırılma indisi ve optik iletkenlikleri gibi optik parametreleri incelenmiştir. Bu çalışmanın sonuçları şu şekilde özetlenebilir:

- KD’ların CS matrisindeki düzdün dağılımı 3 boyutlu iletken ağların oluşmasına neden olarak nanokompozitlerin elektriksel iletkenliğini arttırdı. Elektriksel iletkenlik, CS için 1.6×10^{-7} S/m

değerinden, CS/MWCNT biyo-kompozit için 20.6 S/m değerine ulaşmıştır.

- Eklenen KD’lar biyo-kompozitlerin elektriksel iletkenliğini arttırırken, optik bant aralığı enerjisinin azalmasına neden olmuştur. Tauc ve ASF yöntemleri ile hesaplanan sonuçlar birbiri ile neredeyse aynıdır.
- Urbach enerji değerleri 0.23 eV’den 2.65 eV’ye artmıştır. Urbach enerji değerlerindeki artış, biyo-kompozitlerdeki serbest taşıyıcıların arttığını ve bantlar arası lokalize enerji durumlarının oluştuğunu, bunun sonucunda kompozitlerin optik bant aralığı enerji değerlerinin azaldığını kanıtlamıştır.
- KD katkısı sonucunda E_u değerlerindeki artış, biyo-kompozitlerin heterojenlik seviyesindeki artış olarak yorumlanmıştır. Biyo-kompozitlerdeki heterojenliğin artması, saçılma merkezlerinin sayısındaki, yani kompozit yapıdaki KD miktarındaki artıştan kaynaklanmaktadır. Bu durum, KD’ya bağlı olarak kırılma indisindeki artışla da desteklenmektedir.
- Biyo-kompozit filmlerin optik iletkenliği 10^{10} – 10^{11} S⁻¹ aralığında bulunmuştur. Kompozitlerde KD içeriğinin artmasıyla oluşan düzensizlik ve lokalize durumlar, tüm optik parametrelerde gözlenen değişimden sorumludur. Kompozitlerde Urbach enerjilerindeki artış, optik bant aralığı enerjilerindeki bu değişimi önemli kılmaktadır.
- Bu sonuçlar, CS/KD biyo-kompozitlerin, gıda paketlenme, biyotıp, biyosensör, UV koruma ve enerji dönüşümü uygulamaları birçok uygulama için optimize edilmiş özelliklerle büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Teşekkür

Bu çalışma Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi (Proje No: TUBAP 2021/91) tarafından desteklenmiştir.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, “Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin “Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine

Aykırı Eylemler” başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Mergen, Ö.B., Arda, E., Evingür, G.A. 2020. Electrical, mechanical, and optical changes in MWCNT-doped PMMA composite films. *Journal of Composite Materials*, 54(18), 2449–2459.
- [2] Al-Saleh, M.H., Jawad, S.A. 2016. Graphene Nanoplatelet–Polystyrene Nanocomposite: Dielectric and Charge Storage Behaviors. *Journal of Electronic Materials*, 45(7), 3532-3539.
- [3] Kau, T., Thirugnanam, A., Pramanik, K. 2017. Effect of carboxylated graphene nanoplatelets on mechanical and in-vitro biological properties of polyvinyl alcohol nanocomposite scaffolds for bone tissue engineering. *Materials Today Communications*, 12, 34-42.
- [4] Hussin, N., Ibrahim, M.H., Ahmad, F., Yahaya, H., Harun, S. W. 2017. Graphene Nanoplatelets (GnP)-PVA Based Passive Saturable Absorber. *TELKOMNIKA*, 15(2), 814-819.
- [5] Marsden, A.J., Papageorgiou, D.G., Vallés, C., Liscio, A., Palermo, V., Bissett, M.A., Young, R.J., Kinloch, I.A. 2018. Electrical percolation in graphene-polymer composites. *2D Materials*. 5, 032003.
- [6] Wu, G., Huang, T., Huang, J. 2018. Ultrasonic-Assisted Synthesis and Enhancement of Chitosan/Graphene Nanosheet Composites. *Polymer Composites*. 39, 4217–4223.
- [7] Mergen, Ö.B., Arda, E., Evingür, G.A. 2020. Electrical, optical, and mechanical percolations of multi-walled carbon nanotube and carbon mesoporous-doped polystyrene composites. *Journal of Composite Materials*. 54(1), 31–44.
- [8] Saladino, M.L., Markowska, M., Carmone, C., Cancemi, P., Alduina, R., Presentato, A., Scaffaro, R., Biały, D., Hasiak, M., Hreniak, D., Wawrzynska, M. 2020. Graphene Oxide Carboxymethylcellulose Nanocomposite for Dressing Materials. *Materials*. 13, 1980.
- [9] Yadav, M., Rhee, K.Y., Jung, I.H., Park, S.J. 2013. Eco-friendly synthesis, characterization and properties of a sodium carboxymethyl cellulose/graphene oxide nanocomposite film. *Cellulose*. 20, 687–698.
- [10] Mergen, Ö.B. 2021. Effect of MWCNT addition on the optical band gap of PVA/CS transient biocomposites. *Journal of Composite Materials*. 55(29), 4347–4359.
- [11] Mergen, Ö.B. 2021. CS/PVA/PVP/GO Hibrit Kompozitlerin Hazırlanması ve Optik Bant Boşluğu Enerjilerinin Belirlenmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*. 21(011102), 46-55.
- [12] Huang, Y., Kormakov, S., He, X., Gao, X., Zheng, X., Liu, Y., Sun, J., Wu, D. 2019. Conductive Polymer Composites from Renewable Resources: An Overview of Preparation, Properties, and Applications. *Polymers*. 11, 187.
- [13] Kara, S., Arda, E., Dolaştır, F., Pekcan, Ö. 2010. Electrical and optical percolations of polystyrene latex–multiwalled carbon nanotube composites. *Journal of Colloid and Interface Science*. 344, 395–401.
- [14] Punetha, V.D., Rana, S., Yoo, H.J., Chaurasia, A., McLeskey Jr., J. T., Ramasamy, M. S., Sahoo, N. G., Cho, J. W. 2017. Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymernanocomposites: A comparison study between CNT and graphene. *Progress in Polymer Science*. 67, 1–47.
- [15] Mergen, Ö.B., Arda, E. 2023. Electrical, optical and dielectric properties of polyvinylpyrrolidone / graphene nanoplatelet nanocomposites. *Optical Materials*. 139, 113823.
- [16] Mergen, Ö.B., Arda, E. 2020. Determination of Optical Band Gap Energies of CS/MWCNT Bio-nanocomposites by Tauc and ASF Methods. *Synthetic Metals*. 269, 116539.
- [17] Aziz, S.B. 2017. Morphological and Optical Characteristics of Chitosan_(1-x):CuO_x (4 ≤ x ≤ 12) Based Polymer Nano-Composites: Optical Dielectric Loss as an Alternative Method for Tauc’s Model. *Nanomaterials*. 7, 444.
- [18] Menazea, A.A., Ismail, A.M., Awwad, N.S., Ibrahim, H.A. 2020. Physical characterization and antibacterial activity of PVA / Chitosan matrix doped by selenium nanoparticles prepared via one-pot laser ablation route. *Journal of Materials Research and Technology*. 9(5), 9598–9606.
- [19] Dhatarwal, P., Sengwa, R.J. 2021. Nanofiller controllable optical parameters and improved thermal properties of (PVP/PEO) / Al₂O₃ and (PVP/PEO) / SiO₂ nanocomposites *Optik* 233, 166594.
- [20] Ahmed, R. M. (2009). Optical study on poly (methyl methacrylate)/poly (vinyl acetate) blends. *International Journal of photoenergy*, 2009.
- [21] Veena, G., Lobo, B. 2019. Dispersive parameters of oxidized PVA-PVP blend films. *Turkish Journal of Physics*. 43, 337–354.
- [22] Farag, A.A. M., Yahia, I.S., Yakuphanoglu, F., Kandaz, M., Farooq, W. A. 2012. Optical properties and the dispersion parameters of new zinc Phthalocyanine benzofuran derivative prepared by non-vacuum spin coating technique. *Optics Communications*. 285, 3122–3127.
- [23] Soni, G., Jangir, R.K. 2021. Effect of temperature nano graphite doped

polymethylmethacrylate (PMMA) composite
flexible thin films prepared by solution casting:
Synthesis, optical and electrical properties. Optik.
226, 165915.