

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**İMMÜNOGLOBULİN TESPİTİ İÇİN ALAN ETKİLİ
TRANSİSTÖR BİYOSENSÖR PLATFORMU TASARIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELİF GÖKOĞLAN

DENİZLİ, HAZİRAN - 2022

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**İMMUNOGLOBULİN TESPİTİ İÇİN ALAN ETKİLİ
TRANSİSTÖR BİYOSENSÖR PLATFORMU TASARIM**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELİF GÖKOĞLAN

DENİZLİ, HAZİRAN - 2022

**Bu tez alışması Pamukkale niversitesi tarafından 2021FEBE012
nolu proje ile desteklenmiştir.**

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

ELİF GÖKOĞLAN

ÖZET

İMMÜNOGLOBULİN TESPİTİ İÇİN ALAN ETKİLİ TRANSİSTÖR BİYOSENSÖR PLATFORMU TASARIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELİF GÖKOĞLAN

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI:DOÇ. DR. CUMHUR GÖKHAN ÜNLÜ)

DENİZLİ, HAZİRAN - 2022

Bağışıklık sistemi, insan vücudunun hastalıklara sebep olan patojenlere, virüslere karşı direnç oluşturarak vücuttan uzaklaştırılmalarını sağlayan en önemli vücut sistemlerinden biridir. İnsan vücudunun bakterilere, virüslere, yabancı hücre ve/veya moleküllere karşı bağışıklık sistemini oluşturan çok çeşitli savunma mekanizmaları vardır. İmmüoglobulinler, bağışıklık sisteminin önemli bir kısmını oluşturan ve belirli değer aralıklarında bulunmadıklarında vücudun bir enfeksiyon ile karşı karşıya olduğunu bildiren temel belirleyici antikor gruplarıdır. Bu tez çalışmasında hastalığın belirlenmesinde ve seyrinde büyük öneme sahip olan İmmüoglobulin M ve İmmüoglobulin G tayini için üstün elektriksel, optik ve mekanik özelliklere sahip iki boyutlu bir malzeme olan grafen kullanılarak hem hastalık öncesinde vücudun bağışıklık durumu hakkında hem de hastalık sırasında enfeksiyonun seyri hakkında anlık bilgi verebilecek, yüksek doğrulukta grafen tabanlı alan etkili biyosensör platformu oluşturulmuştur. Deneysel çalışmalarda, grafen malzemesi kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilerek Cr/Au elektrotlar ile oluşturulmuş alan etkili transistörler üzerine transferi gerçekleştirilmiş, yapısal ve elektriksel karakterizasyonları yapılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER:

ABSTRACT

**DESIGN OF A FIELD-EFFECT TRANSISTOR BIOSENSOR PLATFORM
FOR DETECTION OF IMMUNOGLOBULIN**

MSC THESIS

ELİF GÖKOĞLAN

**PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
BIOMEDICAL ENGINEERING**

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. CUMHUR GÖKHAN ÜNLÜ)

DENİZLİ, JUNE 2022

The immune system is one of the most crucial systems of the human body that provides resistance against pathogens and viruses that cause diseases and ensures their removal from the body. Various defense mechanisms against bacteria, viruses, foreign cells, and molecules are present to compliment the immune system in the human body. Immunoglobulins are the key determining antibody groups that make up an essential part of the immune system. And the changes in their level report that the body faces an infection when they are not in a given range. In this thesis, a high-accuracy graphene-based field-effect biosensor platform has been designed using graphene, a two-dimensional material with superior electrical, optical and mechanical properties. The Immunoglobulin M and Immunoglobulin G, which are of great importance in the determination and course of the disease, the number of immunoglobulins will be able to provide instant information about the immune status of the body before the illness and the course of the infection during the disease. In experimental studies, structural and electrical characterizations of graphene-based field-effect transistor platform were carried out after producing the graphene material by chemical vapor deposition method and transferring it to field-effect transistors formed with Cr/Au electrodes.

KEYWORDS:

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. BAĞIŞIKLIK SİSTEMİ.....	4
2.1 İmmünoglobulin Çeşitleri.....	5
3. GRAFEN	7
3.1 Karbon Elementi.....	7
3.1 Karbon Allotropları	8
3.1.1 Elmas	8
3.1.1 Fullerenler	9
3.1.2 Grafit ve Grafen	11
3.1.2.1 Grafenin Türevleri.....	13
3.1.3 Grafenin Özellikleri	14
3.1.3.1 Elektriksel Özellikleri	14
3.1.3.2 Grafenin Termal Özellikleri	15
3.1.3.3 Grafenin Mekanik Özellikleri	16
3.1.3.4 Grafenin Optik Özellikleri	17
3.2 Grafen Üretim Yöntemleri.....	18
3.2.1 Yukarıdan Aşağıya Grafen Üretimi	18
3.2.1.1 Mekanik Eksfoliyasyon Yöntemi.....	18
3.2.1.2 Sızı Fazlı Eksfoliyasyon Yöntemi.....	19
3.2.1.3 Oksidasyon Yöntemi.....	20
3.2.1 Aşağıdan Yukarıya Grafen Üretimi	20
3.2.1.1 Epitaksiyel Büyütme Yöntemi	21
3.2.1.2 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi	21
3.3 Grafen Uygulama Alanları	24
3.3.1 Biyomedikal Uygulamalar	25
3.1 Grafenin Raman Spektroskopisi ile Karakterizasyonu	26
4. TRANSİSTÖRLER.....	28
4.1 Alan Etkili Transistörler	28
4.2 Grafen Tabanlı Alan Etkili Transistörler.....	29
4.2.1 Grafen Alan Etkili Transistörlerin Elektriksel Karakterizasyonları.....	30
4.2.1.1 Output Eğrileri	31
4.2.1.2 Transfer Eğrileri	32
5. YÖNTEM.....	34
5.1 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Bakır Folyo Üzerine Grafen Üretimi.....	34

5.2	Birinci Yaklaşım.....	35
5.2.1	SiO ₂ Altaşların Üzerine KBB Yöntemi ile Üretilen Grafenin Transferi.....	35
5.2.2	Grafen Transferi Gerçekleştirilmiş Si/SiO ₂ Substrat Üzerine Fotolitografi Yöntemi ile Elektrotların Oluşturulması	38
5.3	İkinci Yaklaşım	39
5.3.1	Fotolitografi Yöntemi ile Si/SiO ₂ Substrat Üzerine Elektrotların Geliştirilmesi.....	39
5.3.2	Elektrotları Oluşturulmuş Si/SiO ₂ Altaşların Üzerine Grafen Transferi Gerçekleştirilmesi	39
6.	BULGULAR	41
7.	SONUÇ VE ÖNERİLER	45
8.	KAYNAKLAR.....	47
9.	ÖZGEÇMİŞ	53

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Doğal ve edinsel bağışıklık (Abbas, 2016).....	5
Şekil 2. 2. a) Bir immünoglobulin M (IgM) antikör heksamerinin şematik gösterimi (Keyt vd., 2020). b) IgG şematik gösterimi(Songu ve Kat, 2012).....	6
Şekil 3. 3. Karbon atomu şematik gösterimi.	7
Şekil 3. 4. Karbon Atomu Hibridizasyonları (Tuçek vd., 2018).....	8
Şekil 3. 5. Karbon atomunun farklı hibridizasyonlara sahip allotroplarının şematik gösterimi (Giubileo vd., 2018).	9
Şekil 3. 6. Fulleren a) C ₆₀ ve b) C ₇₀ 'in şematik yapıları (Tran vd., 2009).	10
Şekil 3.7. Grafen formunun sarılması ile karbon nanotüplerin elde edilmesinin şematik gösterimi (Attaf vd., 2016)	10
Şekil 3.8. Grafen, grafit, karbon nanotüp ve fullerenlerin şematik gösterimi (Stondus, 2020).	12
Şekil 3.9. a) Grafenin elektronik bant yapısını oluşturan altıgen Brillouin bölgesinin altı köşesinde buluşan değerlik ve iletim bantları b) Doğrusal olarak dağılan dirac konileri.	14
Şekil 3.10. AKM kullanılarak grafenin mekanik özelliklerinin ölçülmesinin şematik gösterimi (Lee vd., 2008).....	17
Şekil 3.11. Grafen üretim yöntemleri.....	18
Şekil 3.12. Novoselov ve Geim'in 2004 yılında grafen keşfinde kullandıkları selobant tekniği gösterimi (Noorden, 2012).....	19
Şekil 3.13. Sıvı fazlı eksfolasyon yöntemi şematik gösterimi a) Grafit b) Bir çözücü içerisinde grafitin dispersiyonu c) Ultrasonikasyon işlemi d) ultrasantrifüj aşamasından sonraki dispersiyon işlemi (Bonaccorso & Sun, 2014).	20
Şekil 3.14. a) Yüksek C çözünürlüğüne sahip Nikel katalizör üzerinde grafen üretimi b) Düşük C çözünürlüğüne sahip Cu katalizör üzerinde grafen üretimi şematik gösterimi (Matsumoto, 2015).....	23
Şekil 3.15. Grafen ve grafen türevlerinin biyomedikal uygulama alanları.	25
Şekil 3.16. Tek tabakalı grafen ve grafitte ait raman spektroskopileri (Childres vd., 2013).....	27
Şekil 4.17. a) Grafende çoğunluk taşıyıcıların ambipolar voltaj değişimi ile fermi enerji seviyelerinin değişimi ve grafenin dirac noktası gösterimi. b) GFET şematik gösterimi.	30
Şekil 4.18. İdeal bir GFET'e ait output eğrisi (Liang vd., 2018).....	32
Şekil 4.19. GFET'e ait transfer eğrisi (Urban vd., 2020).....	33
Şekil 5. 20. Vaksis marka CVD sistemi.	34
Şekil 5. 21. a) Bakır Folyoların asetik asit içerisinde bekletilmesi. b) Temizlenme işlemleri tamamlanan Cu folyoların quartz bot yardımıyla CVD sistemine yerleştirilmesi.	35
Şekil 5. 22. Grafen transferi için kullanılan Spin Coating Sistemi.	36
Şekil 5. 23. a) Bakır folyonun bir yüzünün zımparanması b) Zımparala işlemi gerçekleştirilmiş bakır folyo görüntüsü.....	36
Şekil 5. 24. APS çözeltisinin hazırlanması ve grafen kaplı bakır alttaşın çözeltiye eklenmesi.....	37

Şekil 5. 25. a) SiO ₂ üzerine transfer edilen grafenin optik mikroskop görüntüsü. b) Aseton ile muamele edilen SiO ₂ 'nin optik görüntüsü.	38
Şekil 5. 26. Litografi işlemi için kullanılan Metal Evaporation Sistemi.	39
Şekil 5. 27. Litografi ve metal oksit biriktirme yöntemleri ile oluşturulan 25 µm kanal aralıklı elektrotlar üzerine a) PMMA kaplı grafen tabakasının transferi sonrası b) Aseton ile PMMA tabakasının kaldırılması sonrası alınan optik mikroskop görüntüsü.	40
Şekil 6. 28. P-tipi Si/SiO ₂ üzerine transfer edilen grafenin Raman spektroskopisi.	41
Şekil 6. 29. Grafen tabakasının üzerine üretilen elektrotların a) output ve b) transfer eğrisi.	42
Şekil 6. 30. P-tipi Si/SiO ₂ üzerine litografi yöntemi ile oluşturulan elektrotların ardından transfer edilen grafenin raman spektroskopisi ve optik mikroskop görüntüsü.	43
Şekil 6. 31. Grafen tabakasının, oluşturulan elektrotların üzerinde bulunduğu GFET platformunun a) output b) transfer eğrileri.	44

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1. Oda Sıcaklıklarında Farklı Karbon allotroplarının termal iletkenlikleri gösterilmiştir.....	16
--	----

SEMBOL LİSTESİ

ELISA	:	İmmünosorban Testi
Cu	:	Bakır
Ni	:	Ni
C	:	Karbon
Si	:	Silisyum
SiO₂	:	Silisyum Oksit
SiC	:	Silisyum Karbür
1B	:	Bir Boyutlu
KBB	:	Kimyasal Buhar Biriktirme
IgA	:	İmmünoglobulin A
IgD	:	İmmünoglobulin D
IgE	:	İmmünoglobulin E
IgM	:	İmmünoglobulin M
IgG	:	İmmünoglobulin G
FET	:	Alan Etkili Transistör
GFET	:	Grafen Tabanlı Alan Etkili Transistör
CMOS	:	Tamamlayıcı Metal Oksit Yarı İletken
KNT	:	Karbon Nanotüpler
TDKNT	:	Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler
ÇDKNT	:	Çift Duvarlı Karbon Nanotüpler
ÇTKNT	:	Çok Tabakalı Karbon Nanotüpler
1B	:	Bir Boyutlu
σ	:	Sigma
π	:	Pi
GO	:	Grafen Oksit
iGO	:	İndirgenmiş Grafen Oksit
GNS	:	Grafen Nano Şeritler
BKG	:	Birkaç Katmanlı Grafen
AKM	:	Atomik Kuvvet Mikroskobu
Si	:	Silisyum
Pt	:	Platinyum
Co	:	Kobalt
Cr	:	Krom
Au	:	Altın
PMMA	:	Polimetil Metakrilat
CH₄	:	Metan Gazı
H₂	:	Hidrojen Gazı
Ar	:	Argon Gazı
APS	:	Amonyum Persülfat

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle elinden gelenden fazlasını sunan ve her zaman öğrencisi olmaktan gurur duyduğum, danışman hocam Doç. Dr. Cumhur Gökhan ÜNLÜ'ye sonsuz teşekkür ederim.

Pamukkale Üniversitesi Biyo-Nano Malzeme Laboratuvarı'ndan, fikirleri ve çabalarıyla her zaman samimiyet ve desteklerini hissettiğim çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

HZDR Araştırma Merkezi ile gerçekleştirdiğimiz ortaklaşa çalışmalarda katkı ve yardımları için Dr. Hamza Cansever'e teşekkür ederim.

Beni bu günlere sevgi ve saygının kıymetini bilecek şekilde yetiştirerek getiren, iyi ve kötü her kararında yanımda olan, sadece bu çalışmada değil hayatım boyunca her koşulda beni cesaretlendiren ve teşvik eden canım aileme sonsuz şükranlarımı sunar ve teşekkür ederim.

Elif GÖKOĞLAN

1. GİRİŞ

Günümüzde bilginin kolay aktarılması ile teknoloji hızla gelişmekte olup, insan ve toplum açısından kritik öneme sahip olan sağlık alanındaki inovatif gelişmelere öncü olarak bu alanda teknoloji ürünlerin geliştirilmesine katkı sunmaktadır. Teknolojinin sağlık ile birlikteliği kuşkusuz birçok hastalığın teşhis ve tedavisini, sağlık sistemlerinin gelişmesini ve insanların refah seviyesinin artırılmasını sağlamaktadır. Dijital sağlık teknolojisi de, içerisinde gömülü olarak bulundukları yazılım sistemleri ile telefon, bilgisayar, tablet vb. cihazlar üzerinden hem sağlık personelinin çalışma koşullarının iyileştirilmek hem de hastaların daha kaliteli, daha hızlı ve uygun maliyetli hizmet almalarını kolaylaştırmak amacıyla her geçen gün gelişmeye devam etmektedir. Hastaların etkin tedaviler almalarını kolaylaştırmak adına kritik hastalıklar başta olmak üzere virüs, bakteri vb. organizmaların neden olduğu ve salgınlara da sebep olan hastalıklarda hızlı tanı safhası oldukça önemlidir. Şeker hastaları için kanda bulunan glikoz miktarının anlık olarak ölçülmesi gibi kritik olan amaçlar doğrultusunda geliştirilmiş biyosensörler bu süreçlerin önemli örnekleridir. Biyosensörlerin geleneksel analizlere kıyasla bilgiye hızlı ve basit bir şekilde ulaşma potansiyeline sahip olması son yıllarda üzerine yapılan çalışmaların artmasına yol açmıştır. Çeşitli biyosensörler arasında, FET tabanlı biyosensörler, hem yüksüz hem de yüklü biyomoleküller için yüksek algılama yeteneği, yüksek hassasiyet, iyi ölçeklenebilirlik, hızlı gerçek zamanlı algılama, doğrudan elektriksel okuma ve ucuz oranlarda seri üretim gibi avantajlara sahip olması nedeniyle son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir. Genel olarak FET tabanlı biyosensörlerin çalışma prensibi, tespit edilmek istenen analitin (yüklü moleküllerin), biyosensör yüzeyindeki reseptörlere bağlanmasıyla veya dışarıdan kapı voltajı uygulanması ile yarı iletken kanalda yük taşıyıcı miktarının değişmesine yol açarak akım değişikliği ölçümüne dayanmaktadır. FET tabanlı biyosensörlerde yarı iletken kanal malzemesi olarak iki boyutlu malzemelerin kullanılması, üstün elektriksel iletkenliğe sahip olmaları gibi özellikleri nedeniyle daha hassas ölçüm sonuçlarının elde edilmesine olanak tanımaktadır.

Bağışıklık sisteminin temelini oluşturan ve hastalığı nötralize etmekten sorumlu immünoglobulinler, önemli klinik değerlere sahiptir ve hızlı tanı için hayati bir rol oynamaktadır. Genel olarak İmmünoglobulin miktarları, kandaki antikor türlerinin seviyesini ölçmek için yüksek doğruluk avantajına sahip olan Enzime Bağlı İmmünosorbent Analizi (ELISA) kullanılarak ölçülmektedir. ELISA yöntemi yüksek doğruluğa sahip olmasına karşın, test süresinin uzun olması, değerlendirme için bir laboratuvar ortamına ihtiyaç duyulması ve çok adımlı bir ölçüm yöntemi olması sebebiyle teşhis süresinin uzun olması gibi dezavantajlarından dolayı geniş kesimler tarafından ulaşılabilirliğini ve kullanımını zorlaştırmaktadır. Bu sınırlandırmaların önüne geçilebilmesi adına hastalığın ortaya çıkarılmasının yanı sıra hastalığın seyirinin takibi için de hızlı, yüksek doğruluğa sahip biyosensör platformlarına olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır.

Bu tez çalışmasında, son yıllarda elektronikten sağlık alanına kadar birçok uygulamada kullanımı araştırılan grafenin, FET tabanlı biyosensörlerde kanal malzemesi olarak kullanılarak bağışıklık sisteminde kritik öneme sahip olan İmmünoglobulin M ve İmmünoglobulin G tespiti için FET biyosensör platformu tasarlanmıştır. Tasarlanan GFET biyosensör platformunun optiksel ve elektriksel ölçümleri alınarak karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasının içerdiği genel bilgiler ve izlenen yol aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

2. Bölüm’de İnsan vücudunun yabancı madde, hücre veya moleküllere karşı oluşturduğu bağışıklık sistemi ve bağışıklık sistemini oluşturan alt bileşenler hakkında genel bilgilere yer verilmiştir.

3. Bölüm’de alan etkili transistör tabanlı biyosensörün kanal malzemesi olarak kullanılan iki boyutlu bir malzeme olan grafenin yapısı, özellikleri, üretim yöntemleri ve yapı taşı olan karbon ve karbonun diğer formları (elmas, fullerenler, karbon nanotüpler, grafit) hakkında bilgi verilmiştir.

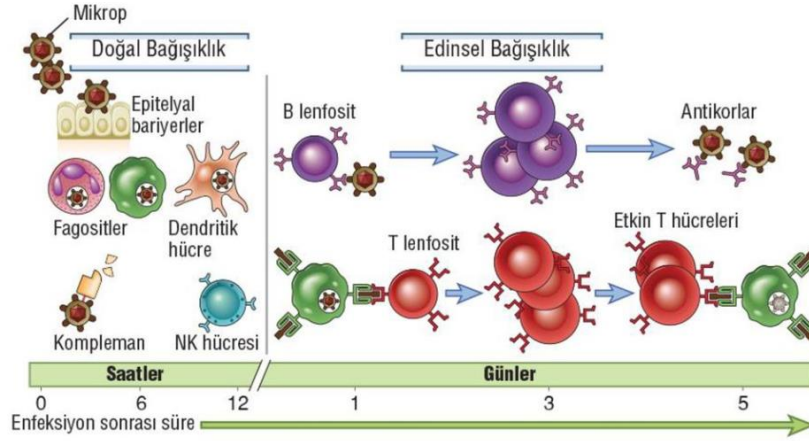
4. Bölüm’de alan etkili transistörlerin biyosensör olarak kullanımı, üretimi ve çalışma prensibine yer verilerek grafen tabanlı alan etkili transistörlerin oluşturulması ve karakterizasyonları hakkında bilgiler verilmiştir.

5. Bölüm’de grafenin kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilmesine, grafen tabanlı alan etkili transistör biyosensör platformu oluşturulması için kullanılan deneysel aşamalara yer verilmiştir.

6. Bölüm’de gerçekleştirilen deneysel verilerin elektriksel karakterizasyonları tartışılarak gelecekte gerçekleştirilebilecek çalışmalara örnekler verilmiştir.

2. BAĞIŞIKLIK SİSTEMİ

Bağışıklık, başta bulaşıcı hastalıklar olmak üzere hastalıklara karşı oluşturulan direnç anlamına gelmektedir ve Latince ‘‘immunitas’’ kelimesinden türemiştir. Bağışıklık sistemini, vücudun hastalıklardan korunmasını sağlayan hücre ve moleküller oluşturmaktadır, bu hücre ve moleküllerin vücuda yabancı etkenlerin ya da maddelerin (antijenler) girişini engellemek için oluşturdukları reaksiyona ‘‘immün cevap’’ veya ‘‘bağışık yanıt’’ adı verilmektedir (Abbas, 2016). Bağışıklık sisteminin düzenli olarak verdiği reaksiyonlar ile yabancı maddelere, mikroplara ve patojenlere karşı vücudu korumasının yanında yabancı olarak algılanan kimyasallar, proteinler gibi makromoleküllerinde vücuttan atılmasını sağlar. Normal koşullarda bağışıklık sistemi kendi hücrelerini tanır ve antijenik bir reaksiyon sergilemez, bu duruma ‘‘immün tolerans’’ adı verilir. Fakat bağışıklık sisteminin aksadığı bazı durumlarda, bağışıklıktan sorumlu tüm hücre ve moleküllerin kendi hücrelerine karşı tepki göstermesi ‘‘otoimmün cevap’’ olarak isimlendirilir (Abbas, 2016). Doğada bulunan tüm çok hücreli canlılar kendilerini enfekte olmuş hücrelerden, mikroorganizmalardan ve/veya patojenlerden korumak için çeşitli mekanizmalarını harekete geçirirler. İnsan vücudunda da antijenlere karşı meydana gelen ilk bağışıklık reaksiyonu ‘‘doğal bağışıklık (özgül olmayan bağışıklık)’’ olarak adlandırılırken, ‘‘edinilmiş bağışıklık (özgül bağışıklık)’’, enfeksiyondan belirli bir süre sonra oluşturulan ikincil bağışıklık reaksiyonudur. Şekil 2.1’ de doğal ve edinsel bağışıklıkta rol oynayan hücreler gösterilmiştir.

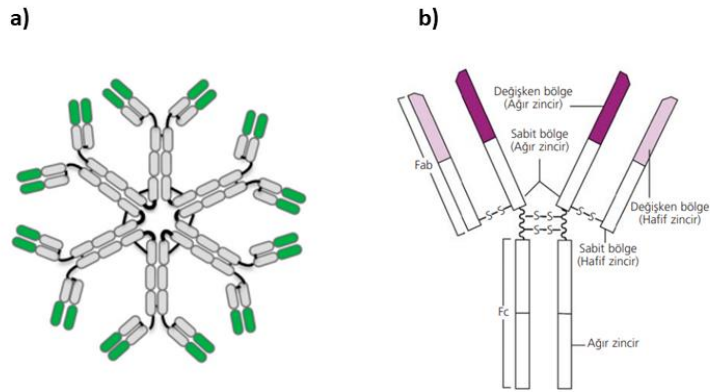


Şekil 2.1. Doğal ve edinsel bağışıklık (Abbas, 2016).

2.1 İmmüoglobulin Çeşitleri

Hümorale bağışıklıktan sorumlu ve B hücreleri tarafından üretilen immüoglobulinlerin; İmmüoglobulin A (IgA), İmmüoglobulin D (IgD), İmmüoglobulin E (IgE), İmmüoglobulin G (IgG) ve İmmüoglobulin M (IgM) olmak üzere 5 çeşidi bulunur. Bu sınıflandırmalar, immüoglobulinlerin sahip oldukları ağır zincir uzunluklarına bağlı olarak yapısal özelliklere dayanır. Şekil 2.2’de IgM ve IgG immüoglobulinlerinin şematik gösterimleri verilmiştir. Salgısal bir İmmüoglobulin çeşidi olan IgA, tükürük, gözyaşı vb. sekresyonlarda bulunur ve enfeksiyona neden olan yabancı hücrelerin epitelyal hücrelere tutunmasını önleyerek savunma sağlar. IgD ise, çoğunlukla B lenfositlerinin hücre membranı üzerinde bulunur ve bir antijen reseptörü olarak görev alır. IgE, mast hücrelerine ve bazofillere bağlanarak alerjik reaksiyonlar ve parazitik enfeksiyonlarla mücadeleyi sağlar. IgM ve IgG hastalığın erken evresinde ortaya çıkarak hastalığı nötralize etmeden sorumludurlar. Önemli klinik değerlere sahip olduklarından dolayı olarak bazı hastalıkların tanı ve teşhisi aşamasında kullanılırlar. IgM vücudumuzda bulunan bir patojene maruz kalınmasından sonra ortaya çıkan ve kan dolaşımında erken veya akut evrelerde tespit edilebilen en büyük immüoglobulin tipidir. IgM’nin seviyesi bazı hastalıkların tanısında çok önemli klinik değerlere sahiptir ve hızlı tanı için hayati bir rol oynamaktadır. Bu hastalıklara örnek olarak Dang humması hastalığı verilebilir. Dang hummasının başlamasından birkaç gün sonra birincil enfeksiyona

ilk bağışıklık yanıtı olarak IgM seviyelerinde artış gözlenmektedir (Lima, 2012). Buna ek olarak, IgM'nin eksikliği artmış duyarlılığı da göstermektedir (Ehrenstein ve Notley, 2010). Ayrıca seçici IgM eksikliği, ciddi enfeksiyon ile ilişkili bir bağışıklık sistemi bozukluğudur. Kanında IgM eksikliği bulunan hastalarda (genellikle <20 mg / dl) uzun süreli ve hayatı tehdit eden bir enfeksiyonun gelişebilme riski oldukça yüksektir. IgG ise IgM'ye göre daha sonraki evrelerde ortaya çıkarak, vücut savunmasında rol oynayan ve dolaşımında en fazla bulunan (%75 oranında) antikordur (Racine ve Winslow 2009). Adaptif, yüksek afiniteli IgG tepkilerinin üretilmesi, uzun süreli bağışıklık ve immünolojik bellek için oldukça önemlidir. IgG birincil savunmanın geç dönemlerinde ve ikinci savunmada rol oynayarak makrofajları tetikleyebilir. Vücut salgılarında bulunmama ile birlikte kandan plesentaya geçebilen tek immüoglobulin olması sebebiyle anne karnındaki bebeğin immünolojik korunmasında da sorumludur. Anne sütünden de az miktarda salgılanıp, bağırsaktan emilimi sayesinde doğumdan sonra da bebeğin bağışıklığının sağlanmasında rol oynar. İmmün sistemde yer alan bir veya birden fazla hücrenin veya molekülün doğuştan veya sonradan gelişen yetersizliğine “immün yetmezliği” denmektedir. Bunun sonucunda da kronik ve/veya tekrarlayan bakteriyal, viral, fungal, protozoal enfeksiyonlar nedeniyle, tümör gelişimine duyarlılık ve otoimmün hastalıklara yatkınlık görülebilir (Demirel, 2008).

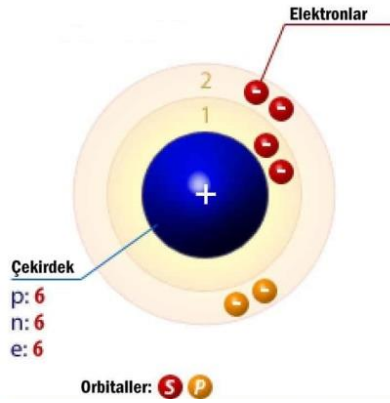


Şekil 2. 2. a) Bir immüoglobulin M (IgM) antikör heksamerinin şematik gösterimi (Keyt vd., 2020). **b)** IgG şematik gösterimi (Songu ve Kat, 2012).

3. GRAFEN

3.1 Karbon Elementi

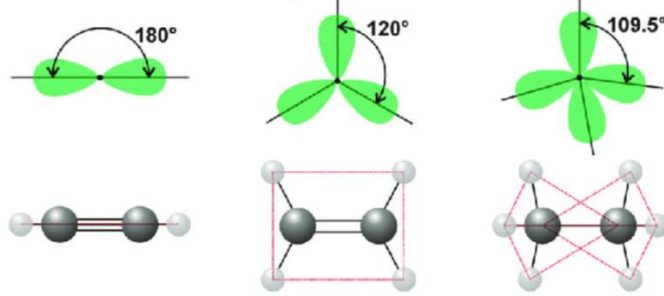
Doğada en fazla bulunan ve ‘‘C’’ harfi ile sembolize edilen karbon, atom numarası 6 olan ve periyodik tabloda 14. Grupta yer alan ametal bir elementtir. Tüm canlı organizmaların temelini oluşturan karbon atomu, insan organizmasının da temel elementlerinden biridir. Organik kimyanın da temellerini oluşturan karbonun, 2s ve 2p kabuklarında 4 elektronu ve çekirdeğe en yakın konumda bulunan (1s kabuğunda) ve bağ oluşumunda yer almayan 2 elektronu bulunmaktadır. Bir başka deyişle, karbon, diğer elementlerle 4 kovalent bağ oluşturmak için dört eşleşmemiş elektrona sahiptir. Şekil 3.3’de karbon atomunun şematik gösterimi verilmiştir. Bu eşleşmemiş elektronlar, tekli, ikili veya üçlü bağlar oluşturarak dört atoma kadar bağlanıp üç farklı hibridizasyon (sp^1 , sp^2 ve sp^3 hibridizasyonları) sağlayabilir. Karbon atomunun gerçekleştirebildiği hibridizasyonlar Şekil 3.4’ de gösterilmektedir.



Şekil 3. 3. Karbon atomunun şematik gösterimi.

Karbon, iki çift bağ veya bir tekli ve bir üçlü bağ yardımıyla diğer iki atoma bağlandığında moleküller, 180° ’lik bir bağ açısı ile atomların doğrusal düzene sahip olduğu bir ‘‘ sp hibridizasyonu’’na sahip olabilir. Bir karbon atomunun, diğer üç karbon atomuyla bağ (iki tekli bağ, bir çift bağ) oluşturması durumunda, ‘‘ sp^2 hibridizasyonu’’ meydana gelir ve bağlar arasında 120° ’lik açılarla üçgen bir düzenleme oluşur. Karbon atomu diğer dört atoma bağlandığında ise ‘‘ sp^3

hibridizasyonu'' olarak tanımlanır. Burada meydana gelen hibridizasyon, bir atomun aynı kabuğundaki bir s orbitali ve üç p orbitalinin birleşerek dört yeni eşdeğer orbital oluşturduğu 109.5° bağ açısına sahip tetrahedral bir düzenlemedir.



Şekil 3. 4. Karbon atomu hibridizasyonları (Tuček vd., 2018).

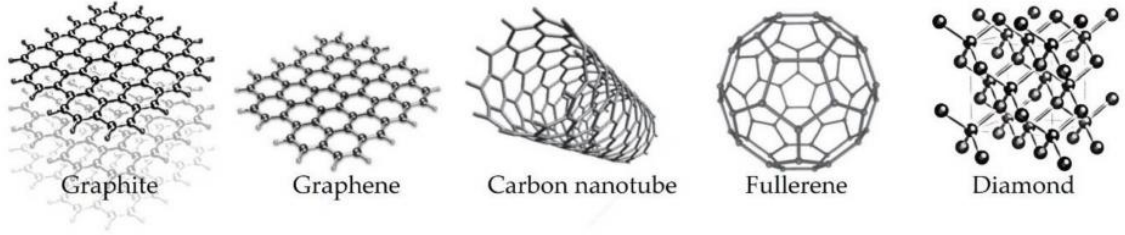
3.1 Karbon Allotropları

Bir elementin uzayda farklı dizilimlerle oluşturduğu farklı geometrik kristallerine "allotrop" adı verilmektedir. Kısaca, yalnızca aynı atomdan oluşan malzemelerin farklı özelliklere sahip olması, atomlar arasındaki bağlanma davranışıyla bağlantılıdır. Uzun yıllar boyunca, karbon atomunun, sırasıyla sp^3 ve sp^2 hibritleşmesi oluşturarak sadece elmas ve grafit olmak üzere iki doğal allotrop halinde bulunduğu kabul edilmiştir. Fullerenler (C_{60} , C_{70} , C_{84}), karbon nanotüpler (tek duvarlı nanotüpler ve çok duvarlı nanotüpler) ve grafenin keşfi ile birlikte, yeni karbon allotropları çalışmalarına ve bu allotropların üstün özelliklerinin uygulama alanlarına olan ilgi, bilimsel araştırmalara hız kazandırmıştır. Şekil 3.5'te farklı hibridizasyonlara sahip karbon allotroplarının şematik gösterimi verilmiştir.

3.1.1 Elmas

Karbon atomların diğer komşu karbon atomları ile yüzey merkezli kübik bir atomik yapı oluşturacak şekilde 4 kovalent bağ yaparak sp^3 hibritleşmesi meydana getirir ve elmas allotropunu oluşturur. Karbon atomları arasında meydana gelen sp^3 hibritleşmesiyle oluşan kovalent bağ doğadaki en güçlü bağlardan biri olduğundan elmas, oldukça yüksek bir Young modülüne ve yüksek termal iletkenliğe sahiptir.

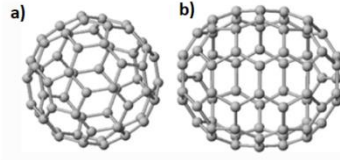
Karbonun üç boyutlu hali olan elmasın serbest elektronu yoktur ve yaklaşık 5.5eV'luk geniş bir bant aralığına sahiptir (Hirsch, 2010).



Şekil 3. 5. Karbon atomunun farklı hibridizasyonlara sahip allotroplarının şematik gösterimi (Giubileo vd., 2018).

3.1.1 Fullerenler

1985 yılında Harold Kroto, Richard Smalley ve Robert Curl isimli bilim adamları, karbon atomunun yeni bir allotrop formu olan fullereni keşfederek ve 1996 yılında Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüşlerdir (Saho, 2019). Fullerenlerin kristal yapısı tamamen C_{60} ve C_{70} karbon moleküllerinden oluştuğu için grafit ve elmastan farklıdır. Şekil 3.6'da C_{60} ve C_{70} 'ler şematik olarak gösterilmiştir. Elmas ve grafit atomik formda meydana gelirken fullerenler moleküler bir forma sahiptir. Fullerenlerin keşfi ve bu alandaki araştırmaların muazzam gelişimi, karbon nanoyapıları hakkında artan bilgi birikimine yol açmıştır. Fullerenler " C_n " formülü ile temsil edilirler (burada n , karbon atom sayısıdır.) ve fulleren ailesinin en bol bulunan tipi C_{60} olup 12 beşgen ve 20 altıgen halkadan oluşarak bir futbol topuna benzemektedir (W. Krätschmer, 1990). İkinci en yaygın bulunan ve kütle spektroskopisi kullanılarak keşfedilen C_{70} molekülü küresel bir yapıya sahip olmayıp, 25 altıgen içermektedir. Şekil 6'da Fulleren C_{60} ve C_{70} molekülleri gösterilmiştir. C_{60} moleküllerinin simetrik bir yapıya sahip olması ve molekülde oluşan gerilmelerin bütün atomlara eşit dağılmasına yol açması molekülü oldukça dayanıklı kılmaktadır (Szeffler, 2018). Bu özellikleri nedeniyle yüksek enerji bataryaları, akustik sensörler, farmasötik ilaç taşınımı gibi potansiyel uygulama alanlarına sahip olduğu bilinmektedir.

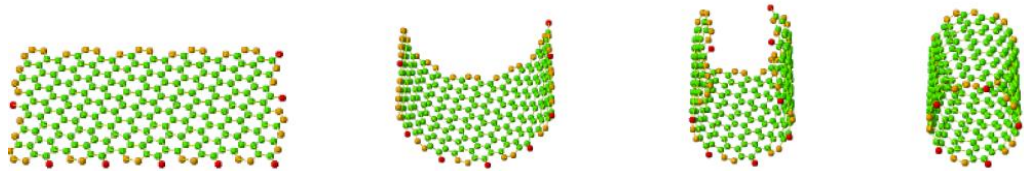


Şekil 3. 6. Fulleren **a)** C₆₀ ve **b)** C₇₀'in şematik yapıları (Tran vd., 2009).

Nanoteknolojideki son gelişmeler, özellikle fullerenlerin keşfiyle birlikte, yeni kompozit malzeme sınıflarının gelişmesini sağlamıştır. Tek veya birkaç tabakaya sahip grafit sarmalı ile oluşan karbon nanotüpler (KNT), 1991 yılında Lujima tarafından keşfedilmiştir (Sumio Iijima, 1991). Şekil 3.7'de karbon nanotüplerin grafit formun sarılması ile elde edilmesinin şematik gösterimi verilmiştir. KNT'ler tabaka sayılarına göre farklı isimlendirilirler;

- Tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNP'ler), grafit olarak adlandırılan tek tabakalı grafitin yuvarlanması ile oluşturularak bir tüp halinde bulunurlar.
- Çift duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNP'ler), iki KNT'lerin iç içe geçmiş hali olarak tanımlanırlar.
- Çok tabakalı karbon nanotüpler (ÇTKNP'ler), üç ya da daha fazla KNT 'lerin iç içe geçmesiyle oluşan karbon nanotüp olarak isimlendirilirler.

1993 yılında Lujima ve arkadaşları tarafından tek duvarlı karbon nanotüpler sentezlenmiştir (Iijima & Ichihashi, 1993). KNT'lerin yarıçapı birkaç nanometre iken uzunlukları milimetre boyutlarına ulaşabilmektedir.



Şekil 3.7. Grafit formunun sarılması ile karbon nanotüplerin elde edilmesinin şematik gösterimi (Attaf vd., 2016).

KNT'lerin tamamen sp² karbon-karbon bağlarından oluşması son derece yüksek mekanik özellikler sergilemesini sağlayarak elmasta bulunan sp³

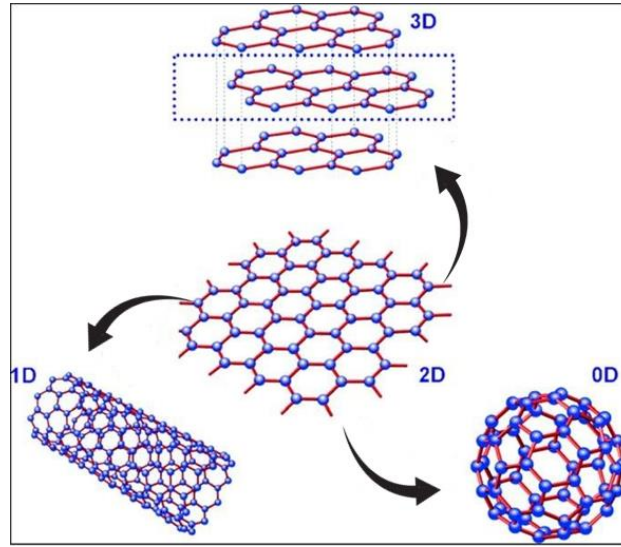
hibridleşmelerinden dahi daha güçlü bağ yapısına sahip olduğu kanıtlanmıştır (Ma vd., 2010). Benzersiz bir boyutlu (1B) yapıları ve atomik olarak tek katmanlı yüzeyleri ile ilişkili olan olağanüstü elektriksel, mekanik, optik, kimyasal ve termal özellikleri sayesinde TDKNT'lere gösterilen ilgi, keşfedilme yıllarından itibaren artmaktadır. Yüksek akım taşıma kapasiteleri (10^{-9} A cm²'ye kadar) ve düşük dirençleri sayesinde transistör cihazlarında iletken olarak kullanılması yönünde birçok araştırmada yer verilmiştir (Zhou vd., 2005). Ayrıca yüzey alanlarının 1600 m² g⁻¹'e kadar ulaşabilmesi absorbe edilen türlere karşı oldukça yüksek hassasiyete sahip olmalarını sağlamaktadır ve bu da çeşitli sensör uygulamaları için TDKNT çalışmalarını çekici kılmaktadır (Chopra vd., 2003).

3.1.2 Grafit ve Grafen

Grafen ve grafit sp² hibritleşmesiyle oluşmuş iki boyutlu karbon formlarıdır. Grafit, zayıf van der Waals kuvvetleri tarafından bir arada tutulan, 0,3 nm uzunluklar ile ayrılmış grafen levha yığınlarından oluşan katmanlı bir malzemedir. Levhalar arasındaki van der Waals kuvvetinden kaynaklı zayıf etkileşim, tabakaların birbirleri üzerinde nispeten kolay kaymalarına izin verir. Bu özelliği sayesinde kurşun kalemlerin temel taşı olarak kullanılmaktadır.

Üstün fiziksel, termal ve mekanik özelliklerinden dolayı grafen, son yılların en önemli malzemelerinden biri haline gelmiştir. Grafen veya iki boyutlu grafit üzerine ilk çalışma, 1947 yılında Wallace tarafından kristal grafitteki elektronik enerji bantlarını araştırmak için "sıkı bağlanma" yaklaşımını kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Wallace, 1947). Fakat iki boyutlu malzemelerin fiziksel kararlılığının teorik olarak mümkün olmadığına öne sürülmesi, bu malzemelerin keşfinde sınırlandırmalara neden olmuştur (Fradkin, 1986). Bu sınırlandırmalar nihayet 2004 yılında Prof. Andre Geim ve Prof. Konstantin Novoselov'un grafitin "selo bant" tekniğini kullanarak tek tabakalı karbon atomlarından oluşan grafen malzemesini keşfedilmesiyle son bulmuştur (Novoselov vd., 2004; Schedin vd., 2007). Bu keşifleriyle birlikte 2010 yılında Nobel Fizik Ödülü'ne layık görülmüşlerdir. Bu gelişme çeşitli iki boyutlu malzemelerin keşfinin önünün açılmasına yardımcı olmuştur (Novoselov vd., 2005). Sp² hibritleşmesi gösteren

karbon allotroplarının en temel formu olan grafen aynı zamanda, nanotüplerin keşfedilmesinden 10 yıldan fazla bir süre sonra ve fullerenlerin keşfedilmesinden yaklaşık 20 yıl sonra pratik olarak izole edilen en son formdur. Sıfır boyutlu fullerenler grafenin küre şeklindeki kafes yapısından oluşurken, karbon nanotüpler grafen tabakalarının bir eksen halinde yuvarlanmış halidir. Grafit ise grafen tabakalarının üst üste gevşek bir şekilde istiflenmiş olup, üç boyutlu ve doğada en çok bulunan karbon formudur.



Şekil 3.8. Grafen, grafit, karbon nanotüp ve fullerenlerin şematik gösterimi (Stondus, 2020).

Karbon atomları, komşu üç karbon atomuyla sp^2 elektronlarını paylaşarak düzlem içi sigma bağı (σ) sayesinde düzlemsel yapıda oluşan bir petek ağı tabakası oluştururlar. Bu meydana gelen tabakaya tek tabakalı grafit ya da grafen adı verilmektedir. Şekil 3.8’de grafen ve diğer karbon allotropları gösterilmiştir. Karbon atomunun sahip olduğu diğer dördüncü değerlik elektronu ise kovalent bağa katılmaz ve düzlemsel yapıya dik yönelerek iletken bir pi (π) bandı oluşturur. Oluşan sp^2 hibridleşmesi ile birlikte iki karbon arasındaki σ bağının yaklaşık olarak 1.42 Å’luk uzunluğa sahip olması, en güçlü kristal yapıya sahip olduğu bilinen elmastan bile daha güçlü olduğunu kanıtlamaktadır (Lee vd., 2008).

Grafenin bir bal peteği kafesinde düzenlenmiş, tek bir karbon atomu katmanına sahip olması, çok çeşitli uygulamalar için umut verici bir malzeme haline getiren üstün yapısal ve elektriksel özellikler sunar. Sadece bir atom kalındığında olan inceliği, sahip olduğu geniş yüzey alanı, üstün termal ve elektriksel iletkenliği,

yüksek ışığı geçirebilme yeteneği, kristal yapısındaki bağ derecelerinden kaynaklanan eşsiz esneklik ve sağlamlık özellikleri grafene geniş bir uygulama yelpazesi sunmaktadır. Bu belirgin olağanüstü özellikleri hem deneysel ve teorik çalışmalar için yoğun ilgi görmesini sağlamakta ve geleneksel malzemelerin sınırlarının ötesine geçerek tamamen yeni nesil teknolojileri mümkün kılma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

3.1.2.1 Grafenin Türevleri

Grafenin olağanüstü özellikler sergilemesi, dünya çapında grafen türevleri üzerine yapılan araştırmaların ilgi görmesini sağlamıştır. Katman sayısı, yüzey kimyası, grafen tabakaların kalitesi, kusur boyutları gibi birçok parametreye bağlı benzersiz özelliklere sahip;

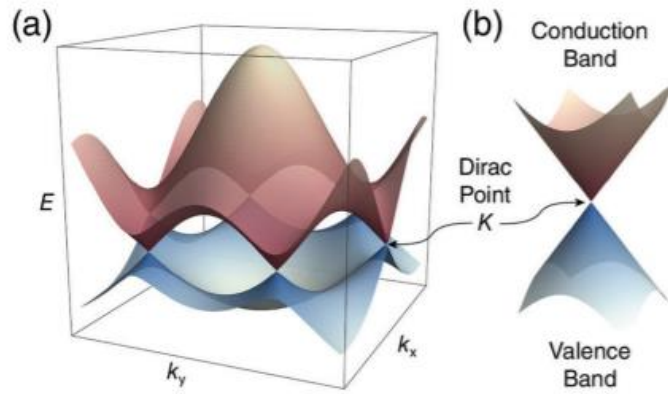
- Grafen Oksit (GO)
- İndirgenmiş Grafen Oksit (iGO)
- Grafen Nano Şeritler (GNŞ)
- Birkaç Katmanlı Grafen (BKG)

İsimleri verilen türevleri bulunmaktadır. Grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit ve bunların işlevselleştirilmiş biçimlerinin, karbonil (C=O), karboksil (C-OOH), hidroksil (C-OH) ve epoksi (C-O-C) gibi karbona bağlı çeşitli oksijen grupları içermektedir. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit grafenin en yaygın kullanılan türevleri olup uygulama alanları her geçen gün artmaktadır. Grafen oksit 1859 yılında keşfedilmesine rağmen üzerinde yapılan çalışmalar grafenin keşfinden sonra önem kazanmıştır. GO, uzun yıllardır güçlü asitler ve oksidanlar içeren Brodie, Staundenmaier, Hummers ve Offeman yöntemleri ile sentezlenmektedir (Y. Zhu vd., 2010). İndirgenmiş grafen oksit ise, grafenin kimyasal, termal ve foto-termal indirgeme yöntemleriyle elde edilen grafen türevlerinden biridir. Yapılarındaki farklı karbon/oksijen (C/O) oranları, GO ve iGO arasında yapısal ve kimyasal farklılıklara neden olur. GO katmanları, hidrofilik davranış sergilerken, iGO oksijen içeren bileşiklerin kaybı nedeniyle hidrofobik davranış sergiler (Cooper vd., 2012).

3.1.3 Grafenin Özellikleri

3.1.3.1 Elektriksel Özellikleri

Altıgen ve simetrik bir yapıya sahip olan grafenin karbon atomları dört değerlik elektronuna sahiptir, sigma bağlarını oluşturan sp^2 hibridizasyonuna sahip karbon atomları ve bunlara bitişik üç karbon atomu elektriksel iletme katılmazlar. Grafenin π bağı oluşturulan ve pz orbitalinde bulunan diğer dördüncü değerlik elektronu elektrik iletimini sağlamaktadır. Bu sayede grafen, π - π bağları arasındaki etkileşimler yoluyla yaklaşık 1000 m/s'lik elektron hareketi hızıyla açıklanabilen olağanüstü elektriksel özellikler gösterir (Zhan vd., 2014). Grafenin yapısının keşfedilmesi, en temel biçimi olan grafenin elektronik özellikleri üzerine birçok teoriye ilham kaynağı olmuştur ve 1946 yılında yani grafenin deneysel olarak keşfinden yıllar önce Waller ve diğerleri tarafından kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Wallace, 1947). Grafen, geleneksel malzemelerde görülmeyen bir dizi olağanüstü özelliğe yol açan benzersiz bir elektronik yapıya sahiptir.



Şekil 3.9. a) Grafenin elektronik bant yapısını oluşturan altıgen Brillouin bölgesinin altı köşesinde bulunan değerlik ve iletim bantları b) Doğrusal olarak dağılan Dirac konileri.

Grafen, Brillouin bölgesinde altı ayrı noktada temas eden değerlik ve iletim bantlarına sahiptir. Değerlik bandı bir karbon atomu başına π - π etkileşimine katılan bir pz elektron ile tamamen doldurulurken, iletim bandı boştur. İki bant Dirac noktası adı verilen köşelerde birbirine dokunur (Brillouin bölgesindeki K noktası). Bu nedenle, grafen tabakası yarı metalik (veya sıfır boşluklu yarı iletken) özelliklere

sahiptir. Bir başka değişle, benzersiz elektronik yapısı ile grafen, yarı iletken gibi davranan fakat bant aralığı olmayan bir yarı metaldir. Şekil 3.9'da grafenin Brillouin bölgeleri ve Dirac noktası şematik gösterimi verilmiştir. Grafendeki elektronların esasen kütesiz Dirac fermiyonları gibi davranması benzeri görülmemiş taşıyıcı hareketliliğine, yükün bir birim elektrik alanı altında hareket edebileceği etkin hızı açar. Özellikle, grafende bildirilen taşıyıcı hareketliliğinin, silikon gibi tipik yarı iletken malzemelerden yaklaşık 2-3 kat daha yüksek olan $15.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Heersche vd., 2007) üzerine ulaşabilmesi ve sürekli olarak 10^{13} cm^{-2} konsantrasyonlarında elektronlar ve delikler arasında geçiş yapabilme yeteneği grafenin ambipolar elektrik alan etkisi göstermesini sağlamaktadır. Bu, grafen kullanılan cihazların daha yüksek çalışma frekanslarına ve nihayetinde üstün performansa sahip olmasını sağlamaktadır.

3.1.3.2 Grafenin Termal Özellikleri

Grafenin alışılmadık derecede yüksek termal iletkenliğe sahip olabileceğine dair teorik olarak birçok öneri gerçekleştirilmiştir. Bu teorileri destekleyecek ilk deneysel araştırma Balandin ve arkadaşları tarafından 2008 yılında gerçekleştirilmiştir (Balandin vd., 2008). Bu deneysel gözlem ile birlikte tek katmanlı grafenin oda sıcaklığında termal iletkenliğinin 5300 W/mK 'ye kadar ulaşabildiği bildirilmiştir (Balandin vd., 2008). Grafenin sahip olduğu bu olağanüstü yüksek düzlem içi termal iletkenlik sergileme yeteneği, nanometre ölçekli silikon tamamlayıcı metal oksit yarı iletken (CMOS) teknolojisi ile entegrasyon çalışmalarının gerçekleştirilmesine öncü olmuştur. Tablo 1'de farklı karbon allotroplarının oda sıcaklığında termal özellikleri verilmiştir.

Tablo 1. Oda sıcaklıklarında farklı karbon allotroplarının termal iletkenlikleri.

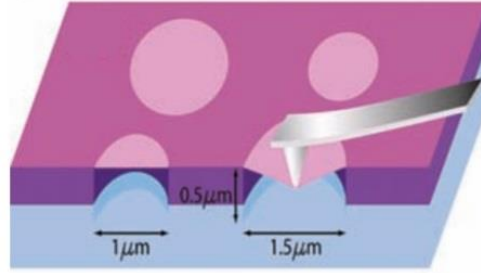
Malzeme	Termal İletkenlik Değeri	Yöntem	Referans
Tek tabakalı grafen	~ 5300 W/mK	Optiksel	(Balandin vd., 2008)
Tek duvarlı karbon nanotüp	~ 3500 W/mK	Elektriksel	(Pop vd., 2006)
Çok duvarlı karbon nanotüp	~ 3000 W/mK	Elektriksel	(P. Kim vd., 2001)
Elmas	~ 1000-2200 W/mK	Optiksel	(Sukhadolau vd., 2005)
Grafit	~ 2000 W/mK	Optiksel	(Renteria vd., 2014)

3.1.3.3 Grafenin Mekanik Özellikleri

Kristal bir katının mekanik özellikleri genel olarak, bozulmamış kristal kafesinin özellikleri ve tane sınırları gibi yapısal kusurlar tarafından kontrol edildiği bilinmektedir (Koch vd., 2007) . Kusursuz kristal kafes ve kafes geometrisindeki etkileşimler, katının eşsiz elastik özelliklerine sahip olmasını sağlarken kristal kafeste bulunan kusurlar malzemenin mukavemet özelliklerini güçlü bir şekilde etkilemektedir. Başka bir ifadeyle, var olan kusurlar, katıların mekanik yük altındaki mukavemetini, kusursuz muadillerinin doğasında bulunan ideal mukavemete kıyasla önemli ölçüde azaltmaktadır. Kristalde bulunan kusurlar, büyük ölçekli malzemelerde her daim mevcuttur fakat nano ölçekli malzemelerde bozulma hasarlarının olmadığı durumlarda kusurlar bulunmayabilir. Bu nedenle, nano boyutlu malzemelerin makro boyutlu malzemelere kıyasla çok yüksek oranda üstün mukavemet özellikleri sergiledikleri bilinmektedir (T. Zhu & Li, 2010).

Grafenin elastisite (Young modülü) ve mukavemet özellikleri deneysel olarak ilk kez Lee ve arkadaşları tarafından Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) kullanılarak 2008 yılında yapılmıştır (Lee vd., 2008). Şekil 3.10'da grafenin mekanik özelliklerinin ölçülmesinin şematik resmi verilmiştir. Bu çalışmada, grafenin, Young modülünün 1.0 TPa'a ulaşabildiği ve grafenin asıl (intristik) gerilme mukavemetinin,

diğer malzemelere göre şimdiye kadar ölçülen en yüksek değer olan 130 GPa değerine eşit olduğu gösterilmiştir.



Şekil 3.10. AKM kullanılarak grafenin mekanik özelliklerinin ölçülmesinin şematik gösterimi (Lee vd., 2008).

3.1.3.4 Grafenin Optik Özellikleri

Grafen üstün elektriksel iletkenlik, termal iletkenlik ve mekanik özelliklerinin yanında olağanüstü optik özellikleri ile birçok optik ve fotonik uygulamalar için dikkat çekmektedir. Grafen ışığın çok az bir kısmını soğuran şeffaf bir malzeme olması birçok çalışma için çekici bir özelliktir. Tek bir grafen katmanı ışığın yalnızca %2,3'ünü absorbe ettiği ve ışığın soğrulma miktarının grafenin katman sayısına bağlı olarak doğrusal bir şekilde değiştiği bilinmektedir (Wang & Shi, 2017). Yani, üst üste yığılmış grafen katmanları ne kadar fazla olursa, ışık emilim miktarı o kadar büyük ve optik şeffaflık oranının bir o kadar da düşük olur. Her katmanın doğrusal olarak ışığın %2,3'ünü absorbe etmesi, 5 katmandan oluşan bir grafen numunesi düşünüldüğünde %11,5'lik bir absorpsiyona ve yaklaşık %88-88.5'lik bir optik şeffaflığa sahip olacağına işaret etmektedir. Ayrıca grafenin dirac fermiyonları ile elektromanyetik radyasyon arasındaki etkileşime bağlı olarak ve bant aralığına sahip olmaması özelliği sayesinde elektromanyetik spektrumdaki birçok farklı bölgeden radyasyonu emme yeteneğine sahip olduğu bilinmektedir (Kavitha & Jaiswal, 2016). Grafenin bu benzersiz optik özelliklere sahip olması ve çok çeşitli elektromanyetik radyasyonu soğurma kabiliyeti, doyurulabilir soğuruculardan şeffaf iletkenlere kadar kullanılabileceği birçok optik potansiyel uygulama alanı sunmaktadır.

3.2 Grafen Üretme Yöntemleri

Grafenin keşfedildiği tarihten itibaren birçok üretim yöntemi geliştirilmiştir. Şekil 3.11’de bazı grafen üretim yöntemleri verilmiştir. Bu üretim yöntemleri yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya olmak üzere iki ana başlık altında toplanmaktadır. Her iki yöntem şeklinin farklı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır.



Şekil 3.11. Grafen üretim yöntemleri.

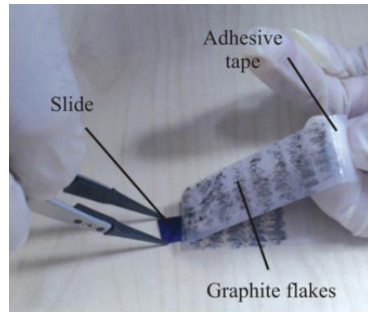
3.2.1 Yukarıdan Aşağıya Grafen Üretimi

Grafen katmanlarının Van der Waals kuvvetleri ile bir yığın şeklinde bulunduğu grafitin, çeşitli aşamalarla birlikte katmanlarından ayrıştırılmasıyla grafen elde etme yöntemleri yukarıdan aşağıya yaklaşım olarak kabul edilmektedir. Bu yaklaşımın, tabaka ayırma sırasında meydana gelen yüzey kusurları ve ayrılan tabakaların daha sonra yeniden bir araya gelmesi gibi çeşitli zorluklarının bulunması, genel olarak elde edilen grafenin düşük verim sunmasına neden olmaktadır.

3.2.1.1 Mekanik Eksfoliyasyon Yöntemi

Novoselov ve Geim tarafından geliştirilen, grafenin keşfedilmesinde kullanılan mekanik eksfoliyasyon yöntemi, yukarıdan aşağıya sentez prosedürü olarak sınıflandırılmaktadır (Novoselov vd., 2004). Bu yöntem, yüksek kaliteli ve kusursuz grafen sentezlemek için kullanılan en yaygın yöntem olup, grafitin

mikromekanik olarak parçalanması temeline dayanan "scotch tape" veya "soyma yöntemi" olarak da adlandırılmaktadır. Şekil 3.12'de grafenin mekanik eksfoliyasyon ile üretim yöntemi gösterilmiştir. 5 ila 10 µm arasında büyüklüklere sahip (Noorden Richard Van, 2012), yüksek kaliteli grafen filmler sağladığı bilinen bu yöntem, araştırma amaçlı yüksek kaliteli grafen elde etmek için anahtar sentez tekniklerinden biridir. Ancak bu yöntemle elde edilen filmlerin eşit olmayan kalınlıklara sahip olması bu yöntemi seri üretim için kullanılmaz hale getirmektedir. Bir başka deyişle bu yöntem, deneysel amaçlar için yüksek kaliteli grafen sağlama potansiyeline sahiptir, fakat makro boyutlarda grafen üretimine uygun değildir. Eksfolasyon yöntemi ile üretilen grafenin, transferi sırasında ortaya çıkan zorluklar ve grafen oksitin indirgenmesinden elde edilen düşük elektriksel özellikler, geniş alanlı grafen levhaların gerekli olduğu uygulamalar (yarı iletken uygulamalar vb.) için onları uygun olmayan yaklaşımlar haline getirmektedir.

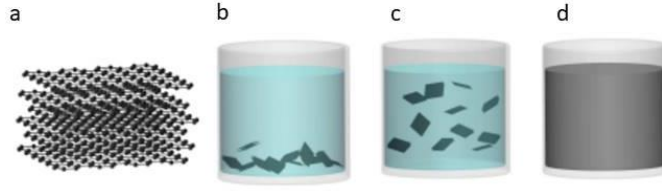


Şekil 3.12. Novoselov ve Geim'in 2004 yılında grafen keşfinde kullandıkları selobant tekniği gösterimi (Noorden, 2012).

3.2.1.2 Sızı Fazlı Eksfolasyon Yöntemi

Sıvı fazlı eksfoliyasyon yöntemi, grafit tabakalarının birbirinden ayrıştırılarak grafen üretilmesini bir diğer yoldur. İlk olarak Coleman ve arkadaşları bu yöntem ile N-metil-pirolidon çözeltisi içinde grafiti ayrıştırarak kütle olarak %12'ye varan verimle bireysel grafen tabakalarının varlığını bildirdiler (Hernandez vd., y.y.). Fakat bu yöntem ile grafen üretim hızının düşük olması, üretim sırasında yüksek miktarlarda aglomerasyonun meydana gelmesi ve ultrasonik işlem sırasında grafen katmanında çok sayıda yapısal kusur meydana gelmesi gibi bazı dezavantajlar bulunmaktadır. Bunların yanı sıra bu yöntem ile grafenin üretilebilmesi için çok fazla miktarda yüzey aktif madde gerekmesi ve kullanılan organik çözücülerin havaya ve

neme karşı çok hassas olması, uygulanma olasılığını sınırlamaktadır. Şekil 3.13'te sıvı fazlı eksfolasyon yöntemi ve aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 3.13. Sıvı fazlı eksfolasyon yöntemi şematik gösterimi **a)** Grafite **b)** Bir çözücü içerisinde grafitin dispersiyonu **c)** Ultrasonikasyon işlemi **d)** Ultrasantrifüj aşamasından sonraki dispersiyon işlemi (Bonaccorso & Sun, 2014).

3.2.1.3 Oksidasyon Yöntemi

Grafen oksit, tipik bir iki boyutlu yapılandırılmış oksijenli düzlemsel moleküler malzeme olarak kabul edilen grafenin bir türevi olup;

- Brodie Methodu (1859)
- Staudenmaier Methodu (1898)
- Hofman Methodu (1937)
- Hummers Methodu (1958)
- Tour Methodu (2010)

gibi çeşitli yöntemlerle üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Günümüzde, Hummers yöntemi, Brodie ve daha önceki methodlar ile karşılaştırıldığında daha kolay olması nedeniyle grafiti oksitleyerek grafen oksit elde etmek için en yaygın kullanılan yöntemdir. Modifiye Hummers yönteminin tercih edilmesinin bir diğer önemli nedeni, grafen levhalardaki epoksi, hidroksil ve karboksil gibi fonksiyonel grupların miktarının kontrol edilebilmesidir.

3.2.1 Aşağıdan Yukarıya Grafen Üretimi

Yukarıdan aşağıya yaklaşım, grafitin bir yığınının atomik katmanlara ayrılmasına odaklanırken, aşağıdan yukarıya yaklaşım, alternatif kaynaklardan

karbon moleküllerinin yapı taşı olarak kullanılıp biriktirilmesine dayanır. Bu yaklaşım ile en çok kullanılan iki yöntem epitaksiyel büyütme ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleri olup kalınlık kontrolü sağlanarak büyük boyutlu grafen üretilir.

3.2.1.1 Epitaksiyel Büyütme Yöntemi

Epitaksiyel büyütme, silisyum karbürün (SiC) vakum altında yüksek sıcaklıklara çıkartılmasıyla grafen elde edilmesini sağlayan aşağıdan yukarıya yaklaşımlardan biridir ve bu yöntem ile elde edilen grafen, "*epitaksiyel grafen*" olarak adlandırılır. Bu yöntem, vakum ortamı ve yüksek sıcaklık tavlama koşulları altında, SiC kristallerinin üst katmanları termal ayrışmaya uğratarak, Si atomlarının absorbe edilmesini temel alır ve yüzeyde kalan karbon atomlarının epitaksiyel grafen katmanlarını oluşturmak üzere yeniden düzenlenip yeniden bağlanmasını sağlar. Epitaksiyel grafen genellikle çok katmanlı halde bulunduğundan ultra ince grafit olarak bahsedilmekte ve diğer yöntemlerle elde edilen grafenlerden çok daha karmaşık bir malzeme olarak kabul görmektedir (de Heer vd., 2007). Fakat deneysel olarak, epitaksiyel grafen sahip olduğu bant yapısının açıkça tek tabakalı grafenin gösterdiği Dirac konisi ile benzer olduğu bildirilmiştir (Berger vd., 2004).

3.2.1.2 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Grafen, karbon içeren bir gazdan, uygun atmosfer, basınç ve sıcaklık parametreleri eşliğinde bazı metallerin (katalizör) yüzeyinde kimyasal buhar biriktirme (KBB) yoluyla sentezlenebilmektedir. KBB, tek katmanlı grafen filmlerin geniş alanlı ve yüksek kaliteli hazırlanması için oldukça etkili bir yöntem olarak kabul edilmektedir. (Barberio & Antici, 2017). Şekil 3.14'te KBB yöntemi ile farklı katalizörler üzerine grafen üretiminin şematik gösterimi verilmiştir. Bu yöntem ile üretilen grafen, grafen transistörlerin, sensörlerin ve şeffaf iletken film uygulamalarının ana elemanı olarak kullanılmaktadır (Kiani vd., 2017). Yüksek kaliteli ve tek katmanlı grafen filmlerin bu yöntem ile büyütülmesi için katalizör malzemesi olarak geçiş metali olan bakır (Cu) ve nikel (Ni) gibi film substratlar

kullanılmaktadır. Katalizör filmler, inert koşullar altında (Ar gazı kullanılarak) yaklaşık olarak 900 ila 1000 °C'ye kadar ısıtılır ve sisteme karbon sağlayıcısı olarak genellikle metan gazı verilir (Lenski & Fuhrer, 2011). Belirli parametreler (gaz akış hızı, sistem sıcaklığı, süre) sağlanarak katalizör üzerinde metan gazından gelen karbon atomlarının difüze olması ile grafen levhalar oluşturulur. KBB yöntemi beş aşamadan oluşmaktadır;

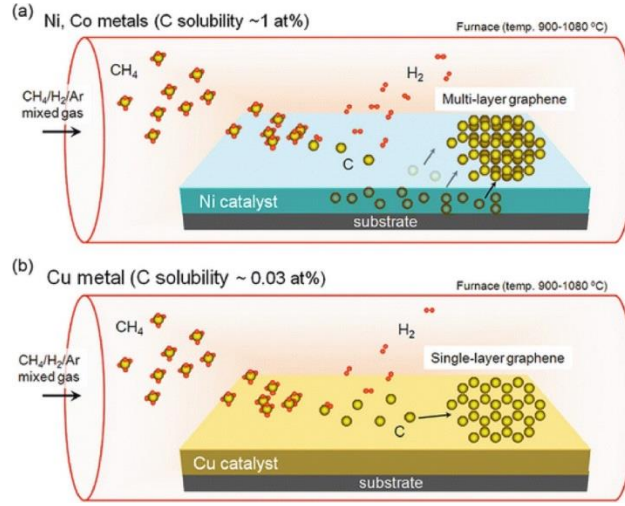
- **Isıtma Adımı:** Kontrollü bir atmosferde katalizör ve gazların işlem öncesi sıcaklığa kadar ısıtılma aşamasıdır.
- **Tavlama Adımı:** Bir önceki aşamada ulaşılan sıcaklık ve gaz atmosferinin korunduğu, katalizör yüzeyinin temizlenmesi, kristal oryantasyonu, pürüzlülüğü (pürüzsüzleşme) ve tane boyutu dahil olmak üzere yüzey morfolojisini mümkün olduğunca değiştirildiği aşamadır.
- **Büyütme Adımı:** Katalizör üzerinde grafenin büyümesi aşaması olan bu adımda, hem uygun ortamı oluşturan gazların hem de karbon elementini sağlayan gazın basıncı veya karışımı, kalma süreleri, gaz akış hızlarının ve sistemin sıcaklığını modifiye etmek mümkündür.
- **Soğutma Adımı:** Kaplanmamış katalitik yüzeyin oksidasyonunu veya oksijen içeren gruplarla grafen işlevselleşmesini önlemek için reaktör sıcaklığının 200 °C'nin altına düşene kadar soğutulduğu aşamadır.
- **Son Adım:** Sistemin atmosferik basınca ulaştırıldığı ve katalizörün reaktörden uzaklaştırıldığı aşamadır.

KBB ile üretilen grafenin özelliklerinin diğer yöntemler ile üretilen grafenin özellikleriyle karşılaştırıldığında daha büyük boyutlarda daha yüksek kaliteye sahip olduğu bilinmektedir (Muñoz & Gómez-Aleixandre, 2013). Bununla birlikte, KBB ile üretilen grafenin kalitesi;

- Kullanılan katalizörün türü ve ön işlem prosedürü,
- Karbon atomlarının katalizör üzerinde büyüme koşulları (sıcaklık, süre ve kısmi basınçlar)
- Karbon kaynağı tipi (metan vb) ve optimum akış hızı

gibi parametrelere kritik bir şekilde bağlıdır. KBB grafen büyümesini katalize etmek için Ni ve Cu yanı sıra, platinyum (Pt), kobalt (Co), gibi başka metaller de

kullanılabilir, ancak grafenin büyük boyutlarda ve seri üretimi için en çok Cu ve Ni substratlar kullanılmaktadır. Bununla birlikte kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile grafen üretme işleminde tek bir tabaka oluşturmak için en uygun metal yüzeyi, karbonun bakırdaki düşük çözünürlüğü nedeniyle bakır olarak bulunmuştur (karbon çözünürlüğü aynı sıcaklıkta %1.3 olan nikelde kıyasla 1000 °C'de %0.001 atom) (Avouris & Dimitrakopoulos, 2012).



Şekil 3.14. a) Yüksek C çözünürlüğüne sahip Nikel katalizör üzerinde grafen üretimi **b)** Düşük C çözünürlüğüne sahip Cu katalizör üzerinde grafen üretimi şematik gösterimi (Matsumoto, 2015).

Grafen üretimi için katalizör olarak polikristal Ni kullanıldığında, karbon kaynağı (metan vb) yüzeyde ayrışır ve karbon metalde çözünür. Daha sonra, katalizör soğutulduğunda, karbonun Ni içindeki çözünürlüğü azaldığından, grafen tabakaları ayrılır ve Ni yüzeyinde büyüyerek grafen tabakaları oluşmaya başlar. Bu nedenle, soğutma kontrolü, grafen katmanlarının sayısını düzenlemek için önemli bir adımdır. Öte yandan, Cu katalizörü kullanıldığında, C'nin yüksek sıcaklıklarda Cu'daki düşük çözünürlüğü nedeniyle karbon metalde çözünmez. Böylece, grafen katmanları, metal substrat üzerindeki soğutma sıcaklığını kontrol etmeye gerek kalmadan termal tavlama aşamasında doğrudan metalin yüzeyinde oluşturulur. Bu nedenle, bakır katalizör kullanılan grafen üretiminin yüzey aracılı ve kendi kendini sınırlayan bir yöntem olduğu kabul edilir ve daha fazla yayılma oluşturmadan tek katmanlı grafen oluşturulur (Li vd., 2009).

3.3 Grafen Uygulama Alanları

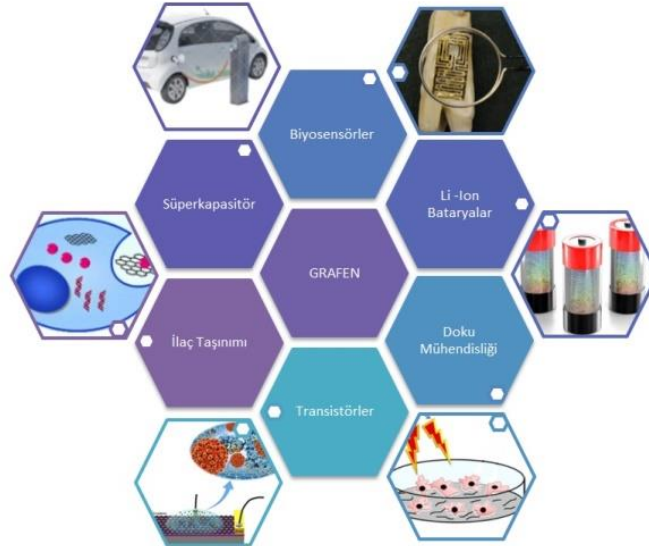
Grafenin keşfi, malzeme bilimi dünyasında bir dönüm noktası olarak kabul edilmektedir. Sahip olduğu üstün özellikler sayesinde keşfinden günümüze kadar bilim ve mühendislik alanında sayısız uygulamaya dahil olmuştur. Grafen, başlıca elektronik olmak üzere fotonik, kapasitörler/süper kapasitörler, biyoalgılama vb. alanlarda çok sayıda uygulamada kullanılmaktadır. Bu uygulamalar arasında elektronik, gaz algılama, enerji depolama ve biyolojik molekül tespit cihazları için grafen bazlı elektrotlar, platformlar vb. bulunur. Keşfinden itibaren grafen, üstün elektronik, termal, optik ve mekanik malzeme özellikleri sayesinde gelişen teknolojilerdeki çeşitli elektronik uygulamalar için geliştirilmeye devam edilmektedir. Shin ve arkadaşları, iki katlanmış karşıt panel arasında hava dielektrik katmanları ile basınca duyarlı grafen FET dizileri oluşturarak geniş bir basınç aralığını (250Pa ~ 3MPa) kapsayan şeffaf basınç sensörü geliştirdiklerini bildirmişlerdir (S. H. Shin vd., 2017). Bu çalışma grafenin tıbbi teşhis ve robotik gibi sağlık sektöründe çeşitli uygulama alanları için basınç sensörlerinde kullanımının yolunu açmıştır. Avouris vd. tarafından grafenin yüksek taşıyıcı hareketliliği, yüksek taşıyıcı doyma hızı ve elektriksel taşıma davranışının sıcaklık değişimlerine duyarsızlığı nedeniyle yüksek hızlı analog elektronikteki potansiyeli kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Buna ek olarak, grafende tek parçacık bantları arası geçişler, katman başına yaklaşık %2'lik bir optik absorpsiyona yol açarken, bant içi serbest taşıyıcı geçişlerinin mikrodalga ve terahertz dalga boyu aralığında olduğu belirtilerek fotonik cihazlar, optik iletişim, kızılötesi görüntüleme gibi çeşitli fotonik uygulamalarda kullanılabileceği bildirilmiştir (Avouris & Xia, 2012). Liu vd. tarafından yapılan bir çalışmada ise iki grafen tabakası arasına sıkıştırılmış ince bir tünel bariyerinden oluşan Grafen/Ta₂O₅/Grafen heteroyapı fotodetektörü geliştirilmiştir. Bu fotodetektöre 1 V'luk bir kaynak-drenaj voltajı ve 532 nm lazer ışığının düşük uyarma gücü ($\sim 10^{-9}$ W) uygulandığında yaklaşık 1000 AW⁻¹'lik oldukça yüksek bir tepki gösterdiği açıklanmıştır (C. H. Liu vd., 2014).

3.3.1 Biyomedikal Uygulamalar

Karbon bazlı nanomalzemeler, özellikle grafen formundaki biyomalzemeler, yüksek kimyasal direnç kabiliyeti, verimli mekanik ve vücutta yüksek dağılım özellikleri nedeniyle biyomedikal uygulamalar için dikkat çekmektedir. Birkaç katmanlı grafen, grafen oksit, karbon nanotüpler, nano elmaslar ve indirgenmiş grafen oksit gibi karbon türevleri biyomedikal sistemlerde kapsamlı bir şekilde kullanılmaktadır. Ek olarak grafen; ultra yüksek hassasiyeti, benzersiz morfolojik özellikleri ve güçlü mekanik özellikleri nedeniyle

- Doku mühendisliği (Bai vd., 2019; S. R. Shin vd., 2016)
- Kontrollü İlaç Taşınımı (J. Liu vd., 2013)
- Kanser tedavisi (Fiorillo vd., 2015; Sharma & Mondal, 2020)
- Gen Aktarımı (Bao vd., 2011; H. Kim & Kim, 2014)
- Biyosensörler (Peña-Bahamonde vd., 2018)

gibi birçok biyomedikal uygulamalarında etkinliği araştırılmış ve her geçen gün uygulamadaki sınırlamaların önüne geçebilmek adına, grafen formu biyomalzemeleri geliştirmeye yönelik çalışmalar devam etmektedir. Şekil 3.15'te grafen ve türevlerinin biyomedikal uygulama alanları verilmiştir.

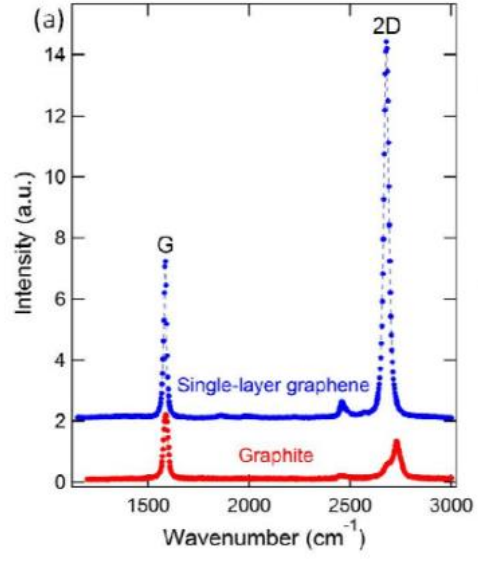


Şekil 3.15. Grafen ve grafen türevlerinin biyomedikal uygulama alanları.

Örneğin, çağımızın en yaygın hastalıklarından biri olan kanser için tedavi yöntemleri büyük ölçüde gelişmiş olmasına rağmen, uygun hedef bölgeye olan zayıf biyo-yararlanma ve zayıf dağıtım ölçüsü nedeniyle başarısız sonuç oranları kayda değer büyüklüktedir. Kanser tedavisinde bu engellerin üstesinden gelmek için grafen bazlı malzemelerin; kontrollü ilaç salınımı, hücresel görüntüleme ajanları veya hızlı kanser tespit sensörleri üzerinde uygulamaları araştırılmaktadır. Farahnaz Barahue ve arkadaşları, klorojenik asit için bir ilaç taşıyıcısı olarak GO davranışı incelenmiş ve klorojenik asit yüklü GO'in, normal hücreler üzerinde daha az ve ihmal edilebilir bir toksik etki gösterirken, kanser hücre hatlarına karşı yüksek düzeyde toksik etkiler yarattığını bildirilmiştir (J. Liu vd., 2013). Bunun yanında grafen tabanlı doku mühendisliği çalışmalarında da umut vaat edici sonuçlar elde edilmektedir. Saravanan ve diğerleri ilk kez, bir kitosan-GO-Au iskelesinin kullanımının enfarktüsli miyokartta iletim hızını, kasılmasını veya elektrik dolaşımını etkileyen durumları engellediğini bildirmiştir (Saravanan vd., 2018).

3.1 Grafenin Raman Spektroskopisi ile Karakterizasyonu

Grafenin varlığını ve kalitesini kontrol etmek için Raman spektroskopisi kullanılmaktadır. Saf grafenin Raman spektroskopisinde iki karakteristik bandı bulunmakla birlikte biri, $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ 'deki karşılık gelen G bandı olup sp^2 bağları olan karbon atomlarının titreşimlerinin bir düzlem boyunca karakterize edilmesiyle oluşur. Diğeri ise $\sim 2680 \text{ cm}^{-1}$ 'deki 2D bandına karşılık gelir. Grafen katmanlarının sayısını belirlemek için I_{2D}/I_G oranı kullanılır. Tek katmanlı grafen için, I_{2D}/I_G oranı yaklaşık olarak 2'dir. Ancak katman arttıkça 2D bandı genişler ve daha az simetrik hale gelir bu durumda I_{2D}/I_G oranı 2'den daha düşük değerlere ulaşır. Grafen tabakasında bulunan düzensizlik ve/veya kusurlar $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 'de D bandı ve $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ 'de onun D' bandı olarak adlandırılan pikler ile analiz edilir. Verilmiş olan pik değerleri 532 nm'lik lazer ışınları gönderilmesiyle edilmektedir. Ayrıca tek tabakalı grafen ve grafitte ait Raman spektroskopisi Şekil 16' da verilmiştir.



Şekil 3.16. Tek tabakalı grafen ve grafitte ait raman spektroskopileri (Childres vd., 2013).

4. TRANSİSTÖRLER

4.1 Alan Etkili Transistörler

Alan etkili transistörler, yarı iletken kanallara sahip olan ve yük taşıyıcılarının hareketi sayesinde akım üretebilen cihazlardır. Alan etkili transistör kavramı 1934 yılında Julius Edgar Lilienfeld tarafından patentlenmiş fakat pratikte çalışan bir FET dizaynı gösterilememiştir. Uzun yıllar gerçekleştirilen çalışmalardan sonra çalışan ilk alan etkili transistör 1953'te George F. Dacey ve Ian M. Ross tarafından üretilmiştir. FET'ler dışarıdan uygulanan kapı voltajı ile oluşturulan elektrik alanının, yarı iletken üzerinde taşıyıcıların (elektronlar veya elektron delikleri) birikmesine veya tükenmesine neden olduğu ve bunun sonucunda çıkış akımının kontrol edildiği voltaj kontrollü bir transistör çeşididir. Pratikte, FET'lerin elektrik akımı, kaynak (V_S), drenaj (V_D) ve kapı (V_G) elektrotlarına uygulanan voltajlarla kontrol edilir. Kaynak ve drenaj arasına uygulanan potansiyel, kanal boyunca yük taşıyıcılarının akışını sağlarken, kapı voltajı kanal boyunca elektrik alanını modüle ederek akıma katkıda bulunan yük taşıyıcı yoğunluğunu artırır ya da azaltır. Alan etkili transistörler çalışma prensibine göre;

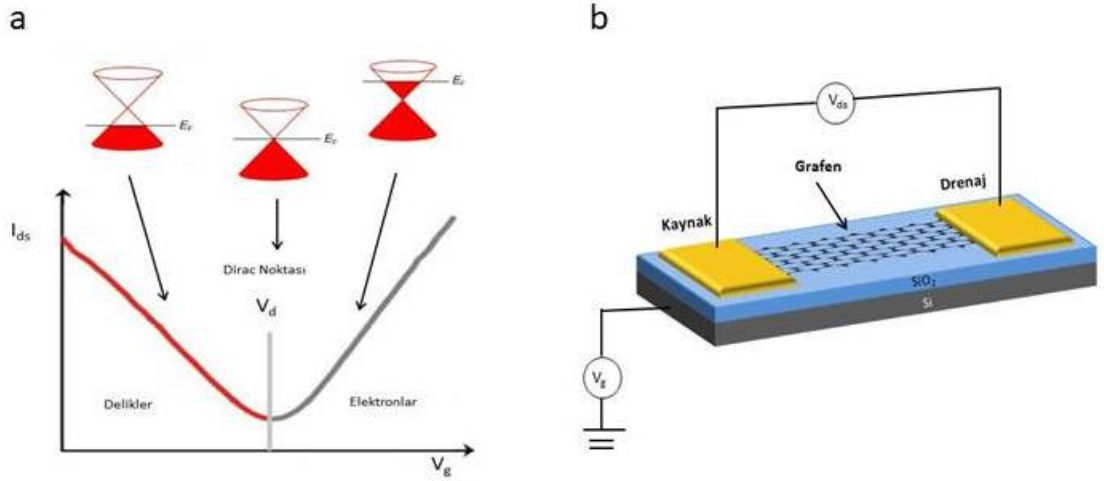
- Junction alan etkili transistör
- Metal oksit alan etkili transistör
- Organik alan etkili transistörler
- Karbon nanotüp alan etkili transistörleri
- Grafen alan etkili transistörler gibi birçok çeşidi bulunmaktadır.

kanal bölgesi tipine göre ise;

- n-kanal alan etkili transistörler (akım taşıyıcılar elektronlardır)
- p-kanal alan etkili transistörler (akım taşıyıcılar deliklerdir) olarak sınıflandırılmaktadır.

4.2 Grafen Tabanlı Alan Etkili Transistörler

Günümüzde grafenin en çok tartışılan uygulamalarından biri, alan etkili transistörlerde potansiyel kullanımınıdır. Olağanüstü yüksek taşıyıcı hareketliliği ve iki kutuplu alan etkisi davranışı dahil olmak üzere grafenin sergilediği dikkate değer bu elektronik özellikler, onu FET'lerde elektrik akımı iletimi için dikkat çekici bir aday yapmaktadır (Afsahi vd., 2018). Kanal malzemesi olarak silisyum nanotellerin, KNT'lerin, organik malzemelerin ve benzerlerinin kullanıldığı FET'lerde bazı sınırlandırılmaların olması sebebiyle kanal malzemesi olarak grafen kullanılarak GFET'ler geliştirilmiştir. GFET'lerin şematik gösterimi Şekil 17 b'de gösterilmiştir. Tek katmanlı grafenin alan etkisi incelendiğinde sıfır bant boşluklu bir yarı metal olması nedeniyle elektrik alanı altında çoğunluk yük taşıyıcılarını sürekli olarak elektrondan deliğe (veya delikten elektrona) dönüştürebilen Dirac fermiyonuna sahip olduğu bilinmektedir. Bir başka deyişle yük taşıyıcılarının konsantrasyonun sıfır (nötr) olduğu nokta Dirac noktası (V_d) olarak ya da daha az bilinen yük nötrlüğü noktası (V_{CNP}) olarak adlandırılmaktadır (Zhan vd., 2014). Çoğunluk taşıyıcılar, ambipolar kapı voltajını artırarak veya azaltarak elektrik ve delikler arasında sürekli olarak değişebilir ve Dirac noktasına ulaşıldığında GFET cihazı için minimum taşıyıcı konsantrasyonu, maksimum direnç ve minimum iletkenlik elde edilir. Şekil 4.17.a'da grafenin Dirac noktası ve Fermi enerji seviye değişimleri (E_F) gösterilmiştir. Grafenin sergilediği bu ambipolar davranış, ortamdaki herhangi bir elektrostatik değişime karşı elektriksel iletkenlik değişimine neden olmaktadır. Bu nedenle, GFET üzerinde yüklü moleküllerin absorpsiyonu veya kapı voltajının uygulanması, grafen tabakasının Fermi enerji seviyesini değişmesini ve buna bağlı olarak biyosensörler de dahil olmak üzere grafen bazlı cihazların iletkenliğinin modüle edilmesini sağlamaktadır.



Şekil 4.17. a) Grafende çoğunluk taşıyıcıların ambipolar voltaj değişimi ile fermi enerji seviyelerinin değişimi ve grafenin dirac noktası gösterimi **b)** GFET şematik gösterimi.

GFET'ler, kanal yüzeyinde reseptörlerin yerleştirilmesiyle protein, DNA vb. gibi biyolojik moleküllerin algılaması için modifiye edilebilmektedir. FET tabanlı biyosensörlerde akımı taşıyan kanal çevre ile doğrudan temas halinde olduğundan, yüzey yükü üzerinde daha iyi kontrol sağlamaktadır (Chaudhary vd., 2016). Bu nedenle, GFET biyosensörleri, yüzeyindeki biyolojik moleküllerin etkileşimlerini doğrudan okunabilir elektrik sinyallerine çevirebildiği için daha hassas olduğu bilinmektedir (Cui vd., 2001). Tespit edilmek istenen analitlerin, grafen üzerine modifiye edilmiş reseptörlere bağlanması, kanal yüzeyine yakın bir yük katmanı oluşturarak akım değişikliğine neden olur. Bu sayede analitler akım değişimi üzerinden nicel olarak saptanabilmektedir. Ayrıca, FET biyosensörlerde algılama platformu olarak grafenin kullanılması, ultra hassas, düşük maliyetli, düşük gürültülü ve taşınabilir biyosensörler sunmaktadır.

4.2.1 Grafen Alan Etkili Transistörlerin Elektriksel Karakterizasyonları

FET tabanlı sensörler, yapısal olarak elektriksel ölçümlere, özellikle kaynak ve drenaj elektrotları arasında bulunan kanalın elektriksel ölçümlerine dayanmaktadır. Daha önce de bahsedildiği üzere genel olarak FET sensörlerinin genel çalışma prensibi, kanaldaki yük taşıyıcılarının yoğunluğunun, kanalın

etrafındaki fiziksel veya kimyasal değişiklikler tarafından değiştirilerek modüle edilmesidir. Sensör mekanizmasının algılama prensibini ise ortamındaki değişikliklerin neden olduğu elektriksel ölçümlerdeki değişiklikler oluşturmaktadır. FET biyosensörlerinde bu prensipler, sensörün yüzeyinde hedeflenen biyomolekülleri tespit etmek için kullanılmaktadır. Grafenin elektriksel iletkenliği sayesinde biyolojik analitlerin sensör yüzeyinin yakınında yakalanması veya birikmesi gibi çevresel etkilere oldukça duyarlı olması, FET sensörlerde yarı iletken kanal olarak kullanılmasını sağlamaktadır. GFET cihazları, üç standart eğri kullanılarak karakterize edilmektedir:

- Transfer eğrileri ($I_{ds} - V_g$),
- Output eğrileri ($I_{ds} - V_{ds}$) ve
- Sabit boşaltma ve geçit gerilimleri ile zaman serileri (akım - zaman).

Algılama uygulamalarında, tespit edilmek istenen analitin sensör yüzeyinde oluşturduğu bu tür elektrik eğrileri üzerindeki etkisi, numuneye maruz kalmadan önce ve sonra iletkenlik değişimi ile belirlenir. GFET'lerin iletkenliği, V_g 'nin bir fonksiyonu olarak drenaj akımının ölçülmesiyle elde edilmektedir. I_{ds} ve V_g arasındaki ilişki denklem (4.1)'de gösterilmektedir.

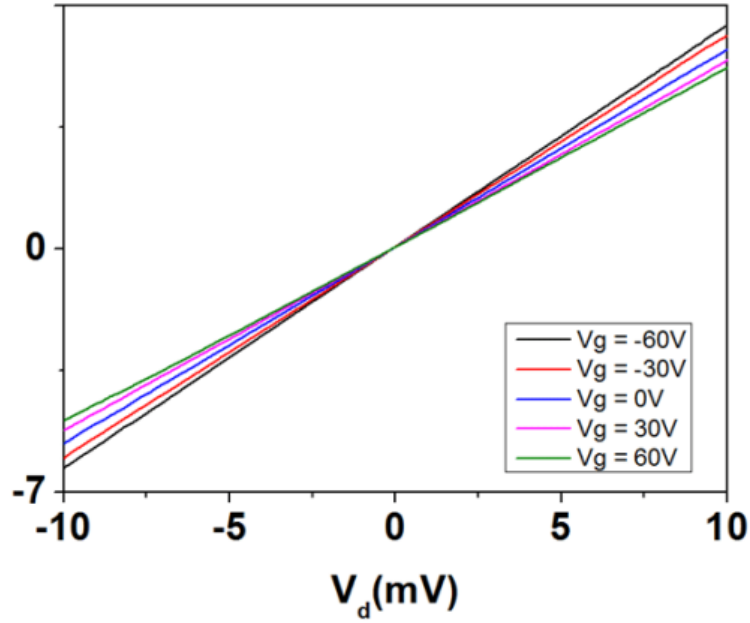
$$I_d = \frac{W}{L} \mu C_{ox} \left[(V_g - V_{dirac})V_d - \frac{V_d^2}{2} \right] \quad (4.1)$$

Burada, μ taşıyıcı hareketliliği (elektronlar veya delikler); C_{ox} , grafenin kapasitansı; W ve L sırasıyla GFET kanal genişliği ve uzunluğu; V_g dışarıdan uygulanan kapı potansiyeli ve V_{dirac} , GFET transfer eğrisinde minimum akımın oluşturuğu eşik voltajıdır.

4.2.1.1 Output Eğrileri

GFET'ler, sabit bir kapı gerilimi altında I_{ds} 'yi V_{ds} 'nin bir fonksiyonu olarak kaydedildiği output eğrileri ile karakterize edilebilmektedir. İdeal bir GFET'in output eğrisinde grafen ve elektrotlar arasında lineer bir ohmik eğri olması beklenir. Şekil 4.18'de GFET'e ait tipik output eğrisi gösterilmektedir. Kaynak-drenaj arasına uygulanan gerilim sıfırdan arttıka, akımın genliği, uygulanan gerilim ile aynı

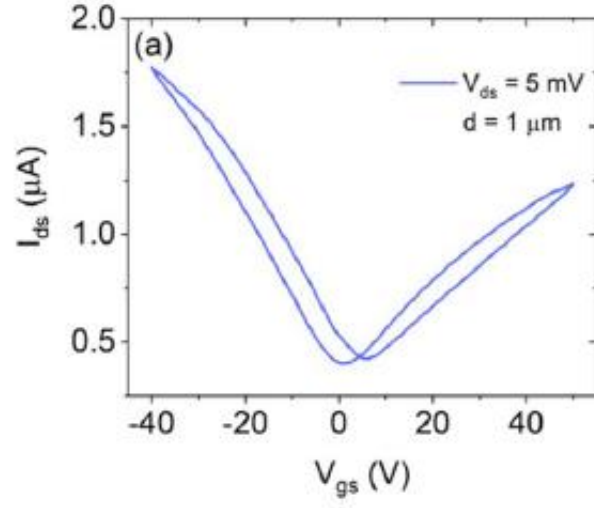
polaritede artar. Output eğrisinin eğriliği, genellikle grafen boyunca yük taşınma kalitesinin ve grafen ile kaynak/drenaj elektrotları arasındaki temasların kalitesinin bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. Ancak ideal olmayan kontaklar, grafenin üretim ve transferi sırasında meydana gelen kusur bölgeleri nedeniyle oluşan potansiyel engeller bazen pozitif bir eğrilik gözlemlenmesine neden olabilmektedir.



Şekil 4.18. İdeal bir GFET'e ait output eğrisi (Liang vd., 2018).

4.2.1.2 Transfer Eğrileri

GFET transfer eğrileri, kaynak ve drenaj elektrotları arasında sabit bir V_{ds} voltajı altında V_g sürülerek elde edilir. GFET'lerde, bu eğri tipik olarak Şekil 4.19'da gösterildiği gibi "V" şeklinde sonuçlanır. Bu şekil, V_g uygulanırken grafen katmanındaki çoğunluk yük taşıyıcılarının polaritesindeki bir değişimi ifade etmektedir. İki dal arasında, hem pozitif hem de negatif taşıyıcıların eşit miktara sahip olduğu "Dirac noktası", çoğunluk yük taşıyıcılarının polaritesinin değiştiği geçiş noktası temsil etmektedir. Dirac noktasından lineer olarak uzanan iki eğri bulunur. Sol tarafında bulunan eğri (veya p-dal) artan bir pozitif yük taşıyıcı (delik) yoğunluğunu temsil ederken, sağ tarafta bulunan eğri (veya n-dal) negatif yük taşıyıcılarının (elektronları) yoğunluğunu temsil eder.



Şekil 4.19. GFET'e ait transfer eğrisi (Urban vd., 2020).

5. YÖNTEM

5.1 Kimyasal Buhar Biriktrime Yöntemi ile Bakır Folyo Üzerine Grafen Üretimi

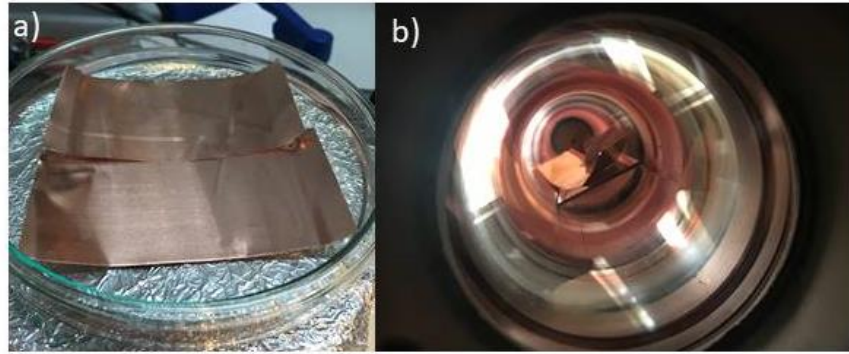
Yüksek elektriksel iletkenliğin grafen tabanlı FET biyosensör tasarımı için en önemli unsurlardan biri olması sebebi ile bu tez çalışmasında tek katmanlı grafen kullanımı tercih edilmiştir. Önceki bölümlerde bahsedildiği üzere KBB yönteminin diğer tek katmanlı grafen üretim yöntemlerinden daha geniş yüzey alanı sunması ve yüksek kaliteli grafen üretimine izin vermesi gibi avantajları nedeniyle bu tez çalışmasında tercih edilmiştir. Kullanılan KBB sistemi Şekil 5.20'de gösterilmektedir.



Şekil 5. 20. Vaksis marka CVD sistemi.

Bu yöntem ile grafen üretimi için karbon kaynağı olarak Metan (CH_4) gazı ve katalizör olarak maliyeti ve ulaşılabilirliğinin yanında tek tabakalı grafen elde edilmesi için self kontrol özelliğiyle bilinen 0.025 mm kalınlığında saf Cu folyolar kullanılmıştır. Cu folyolar 10 dk asetik asit ile muamele edilerek yüzeyde bulunan oksit tabakasının giderilmesi ve Cu grainlerin oluşturulması sağlanmıştır. Sonrasında, her bir aşaması 10'ar dakika olmak üzere sırasıyla aseton, izopropanol ve saf su içerisinde ultrasonik temizleyicide ön temizleme işleminden geçirilmiştir (Şekil 5.21.a). Temizlenen Cu folyolar quartz bot yardımıyla KBB tüp içerisine yerleştirilerek (Şekil 5.21.b) sistem 10^{-6} Torr'a kadar vakumlanıp sistem içerisindeki

yabancı atomların ve su moleküllerinin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Sisteme taşıyıcı gaz olarak H_2 ve Ar gazı bilgisayar kontrollü olarak 100 sccm oranlarında verilerek sistem $1000\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 30 dk boyunca önceden yerleştirilmiş olan Cu folyolar üzerinde grain oluşması ve büyümesi sağlanmıştır. Daha sonra $1000\text{ }^\circ\text{C}$ deki sistemden 30 dakika boyunca belirli gaz akışlarında karbon kaynağı olarak CH_4 gazı geçirilerek Cu folyo üzerinde grafen tabaka büyütülmüştür. Bu sürenin sonunda, Cu folyonun hızla soğuması sağlanarak sistem içerisinden alınmıştır.



Şekil 5. 21. a) Bakır Folyoların asetik asit içerisinde bekletilmesi. **b)** Temizlenme işlemleri tamamlanan Cu folyoların quartz bot yardımıyla CVD sistemine yerleştirilmesi.

Bu tez çalışmasında, grafen tabanlı alan etkili biyosensör platformu için iki farklı yaklaşım izlenmiştir. İlk yaklaşımda temin edilen Si/SiO₂ alttaşlar üzerine doğrudan KBB yöntemi ile üretilen grafen transfer edilip daha sonra litografi işlemleri uygulanmıştır. İkinci yaklaşımda ise Si/SiO₂ alttaşları üzerine ilk önce litografi işlemleri gerçekleştirilip sonrasında grafen transfer edilmiştir.

5.2 Birinci Yaklaşım

5.2.1 SiO₂ Alttaşların Üzerine KBB Yöntemi ile Üretilen Grafenin Transferi

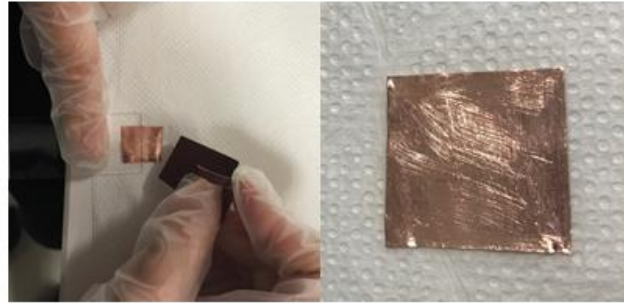
Projemizde alttaş olarak kullanılacak olan 270 nm Si/SiO₂ substratlar, Helmholtz-Zentrum Dresden Rossendorf (HZRD) 'den temin edilmiştir. KBB yöntemi ile Cu folyolar üzerine üretilmiş olan grafen tabakaları, alan etkili transistör

biyosensör tabakası olarak SiO₂ alttaşılar üzerine transferi Pamukkale Üniversitesi Biyo-Nano Malzeme Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

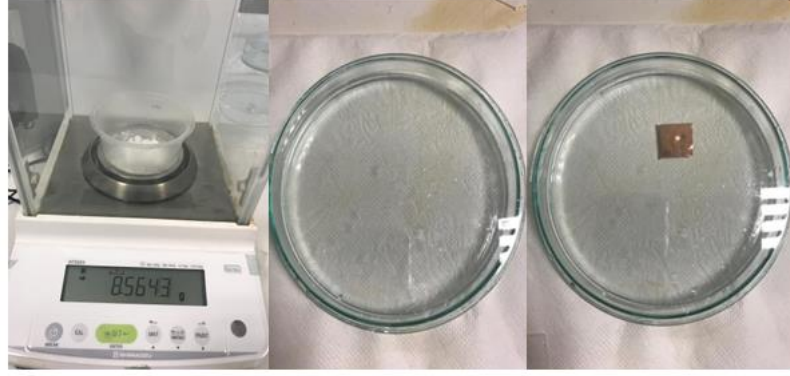


Şekil 5. 22. Grafen transferi için kullanılan Spin Coating Sistemi.

Tek tabaka grafenin Cu folyodan zarar görmeden ayrılabilmesi için grafen tabakasına destek malzemesi olarak polimetil metakrilat (PMMA) çözeltisi kullanılarak FYTRONIX marka spin coating yöntemi ile 4000 rpm'de ve 40 s sürede homojen olarak kaplanmıştır. Bu aşamada %5'lik PMMA (0,27 µm kalınlığa sahip) çözeltisi hazırlanarak Cu folyonun üst yüzeyine grafen tabakanın korunması adına damlatılarak kaplanmıştır. Şekil 5.22'de kullanılan spin coating sistemi gösterilmiştir. Daha sonra bakırın PMMA ile kaplanmayan tarafındaki grafenin yok edilmesi için zımpara ile mekanik aşındırma yöntemi kullanılmıştır (Şekil 5.23a, 5.23b). Ardından Cu'ın dağlama işlemi için 8,56 gr Amonyum persülfat (APS) ve 75 ml deiyonize su ile hazırlanmış çözelti içine Cu folyo bırakılarak 24 saat beklemeye alınmıştır (Şekil 5.24).

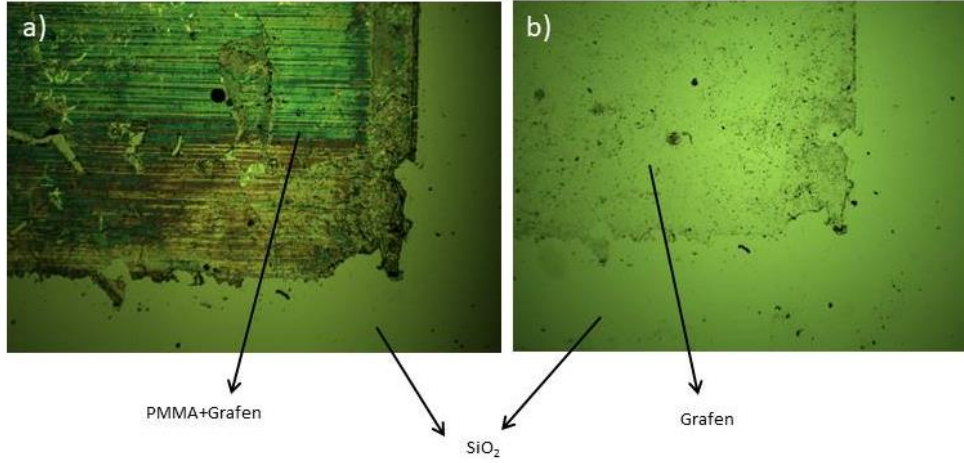


Şekil 5. 23. a) Bakır folyonun bir yüzünün zımparanması b) Zımparala işlemi gerçekleştirilmiş bakır folyo görüntüsü.



Şekil 5. 24. APS çözeltisinin hazırlanması ve grafen kaplı bakır alttaşın çözeltiliye eklenmesi.

Bu süre sonunda Cu folyonun tamamen dağılarak sadece PMMA kaplı grafen elde edilmiştir. Bu aşamada, PMMA kaplanmış grafen, deiyonize su içerisine aktarılarak 10 dakika olmak üzere 2 kez yıkama işlemi yapılmıştır. Daldırılıp alma yöntemi ile PMMA kaplı grafen SiO_2 alttaş üzerine transfer edilerek ardından kurumaya bırakılmıştır. Grafen üzerindeki PMMA tabakasından kurtulmak için SiO_2 alttaş % 99,9 saflıktaki asetonda $40\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 20 dk bekletilmiş daha sonra % 99,9 saflıktaki asetonda sıcaklık uygulanmadan ikinci kez 20 dk bekletilmiştir. Son olarak alttaş üzerinde kalan aseton kalıntılarının temizlenmesi için etanol ile 10 dk boyunca yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Böylece istenilen boyutta alttaşların üzerine grafen tabakası transfer işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.25'te PMMA ile kaplanmış grafenin ve aseton ile muamele edilen grafenin optik mikroskop görüntüsü verilmiştir.



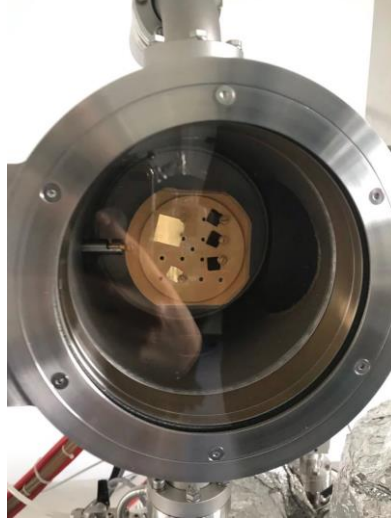
Şekil 5. 25. a) SiO₂ üzerine transfer edilen grafenin optik mikroskop görüntüsü **b)** Aseton ile muamele edilen SiO₂'nin optik görüntüsü.

5.2.2 Grafen Transferi Gerçekleştirilmiş Si/SiO₂ Substrat Üzerine Fotolitografi Yöntemi ile Elektrotların Oluşturulması

Biyosensör platformunun alt tabakasını oluşturmak için 270 nm SiO₂ kalınlığına sahip n-tipi Si alttaşlar üzerine HZDR-Dresden iş birliği ile fotolitografi yöntemi kullanılarak elektrot yapıları oluşturulmuştur.

Bu amaca yönelik olarak öncelikle 2x2 cm² Si/SiO₂ üzerinde oluşan kirlilikleri uzaklaştırmak amacıyla 10 dakika asetonda bekletildikten sonra 10'ar dakika izopropanol ve deiyonize su ile temizlenmiştir. Daha sonra pozitif bir litografi resisti olan EN11 resist ile Si/SiO₂ alttaşlarının üzeri spin coating cihazı kullanılarak kaplanıp, ardından organik kalıntıların yüzeyden uzaklaştırılması için belirlenen sıcaklıkta 2 dk hot-plate üzerinde ısı uygulanmıştır. EN11 resist kaplanmış alttaşlar, tasarlanan elektrot yapısı için lazer ışığına maruz bırakılmıştır. Resist üzerinde istenilen elektrot desenlerinin geliştirilmesi için Si/SiO₂ alttaşlar resistte uygun developer içerisine daldırılmıştır ardından deiyonize su ile temizlenmiştir. Daha sonra 5 nm Cr/125 nm Au metalleri metal biriktirme sistemleri kullanılarak biriktirme işlemi yapılmıştır. Alttaş üzerinde istenmeyen kısımlardan metalleri uzaklaştırmak için Lift-off prosedürü uygulanmıştır. Bu prosedür esnasında 12 saat boyunca saf aseton içerisinde bekletildikten sonra izopropanol ile yıkama işlemi

gerçekleştirilmiştir. Şekil 5. 26'da litografi için kullanılan Metal Evaporation Sistemi gösterilmiştir.



Şekil 5. 26. Litografi işlemi için kullanılan Metal Evaporation Sistemi.

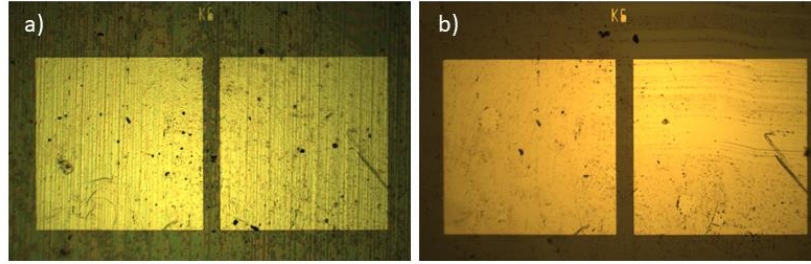
5.3 İkinci Yaklaşım

5.3.1 Fotolitografi Yöntemi ile Si/SiO₂ Substrat Üzerine Elektrotların Geliştirilmesi

Bu tez çalışmasında, ikinci yaklaşım olarak Si/SiO₂ alttaşlar üzerine grafen transferi gerçekleştirilmeden önce litografi yöntemi ile istenilen aralıklarda Au kontaklar oluşturulmuştur. Birinci yaklaşımda belirtildiği üzere litografi çalışmaları HZDR-Dresden ikili işbirliği ile gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada Bölüm 4.2.2'deki yöntemle paralel olarak aynı cihazlar ile aynı prosedür uygulanmış ve 5 nm Cr/125 nm Au metalleri istenilen şekil ve boyutlarda biriktirilmiştir.

5.3.2 Elektrotları Oluşturulmuş Si/SiO₂ Alttaşların Üzerine Grafen Transferi Gerçekleştirilmesi

Bu aşamada, Cr/Au elektrotları oluşturulmuş olan Si/SiO₂ üzerine grafen transferi gerçekleştirilmeden önce 10'ar dk süreyle ultrasonik cihazı kullanılarak aseton, izopropanol ve DI su içerisinde yüzeyde bulunan kirlilikler temizlenmiştir. Daha sonra Bölüm 4.2.1'de kullanılmış olan prosedür yardımı ile CVD yöntemi ile üretilen grafen önce PMMA ile kaplanıp APS solüsyonu içerisinde Cu folyonun dağlanması sağlanarak PMMA kaplı grafen Si/SiO₂ üzerine transfer edilmiştir. 24 saat boyunca kurutularak PMMA tabakasının kaldırılması için Si/SiO₂ altına 20 dakika saf aseton içerisinde ve 20 dakika ısı işlem uygulanmadan aseton içerisinde bekletilip daha sonra izopropanol ile yıkanmıştır. Şekil 5.27'de elektrotlar üzerine transfer edilen PMMA kaplı grafenin ve aseton işlemleri öncesi ve sonrası alınan optik mikroskop görüntüleri verilmiştir.

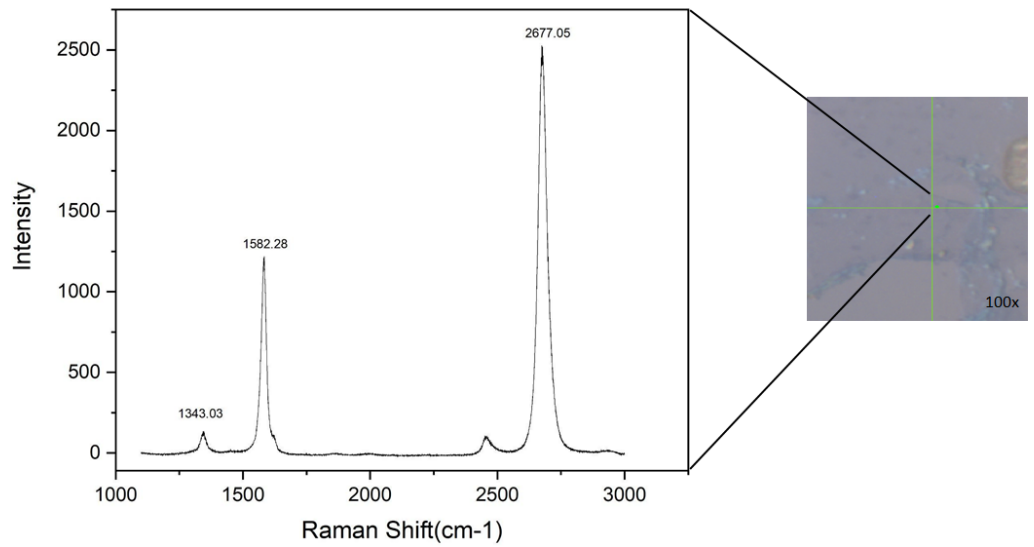


Şekil 5. 27. Litografi ve metal oksit biriktirme yöntemleri ile oluşturulan 25 µm kanal aralıklı elektrotlar üzerine **a)** PMMA kaplı grafen tabakasının transferi sonrası **b)** Aseton ile PMMA tabakasının kaldırılması sonrası alınan optik mikroskop görüntüsü.

6. BULGULAR

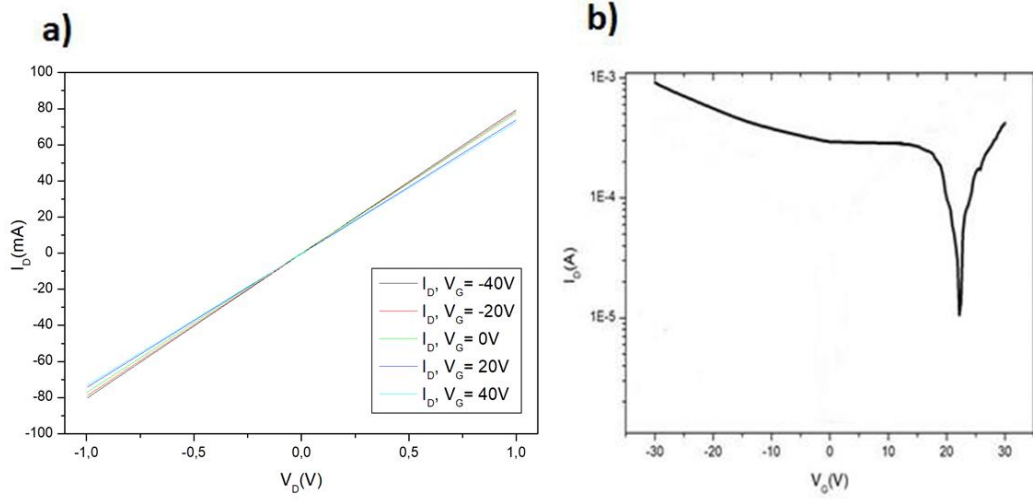
İnsan vücudunda bulunan madde veya hücrelerin tayini ve/veya miktarını anlak olarak, hassas ve yüksek doğrulukta ölçmek için biyolojik sinyalleri elektriksel sinyallere çeviren biyosensörlere olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Bu tez çalışmasında, iki boyutlu, üstün elektriksel, termal ve mekanik özelliklere sahip grafen, en elverişli yöntemlerden biri olan kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilerek günümüzde biyomedikal alanında en popüler çalışmalardan biri olan biyosensör uygulaması için alan etkili transistör üzerine entegrasyonu gerçekleştirilmiştir.

İlk olarak yöntem kısmında bahsedildiği üzere birinci yaklaşım ile üretilen GFET biyosensör platformlarının karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. GFET platformda yarı iletken kanal olarak kullanılan grafenin varlığı ve katman sayısı belirlenmek üzere 532 nm lazer ışını kullanılarak Raman spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6. 28’de gösterilen Raman spektroskopisi incelendiğinde D piki 1343 cm^{-1} , G piki 1582 cm^{-1} ve 2D piki 2677 cm^{-1} değerlerinde olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde grafenin KBB yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilerek $200\text{ }\mu\text{m}$ kanal genişliğine sahip Si/SiO₂ platformu üzerine transfer edildiği görülmektedir.



Şekil 6. 28. P-tipi Si/SiO₂ üzerine transfer edilen grafenin Raman spektroskopisi.

Daha önceki bölümlerde bahsedildiği üzere GFET biyosensörlerin çalışmasını karakterize eden iki elektriksel ölçüm yaklaşımı bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında da üretimi gerçekleştirilen GFET biyosensörün çalışma durumunun saptanması için transistör üzerinde meydana gelen akım değişikliğine bağlı olarak probe station cihazı ile output ve transfer ölçümleri alınmıştır.

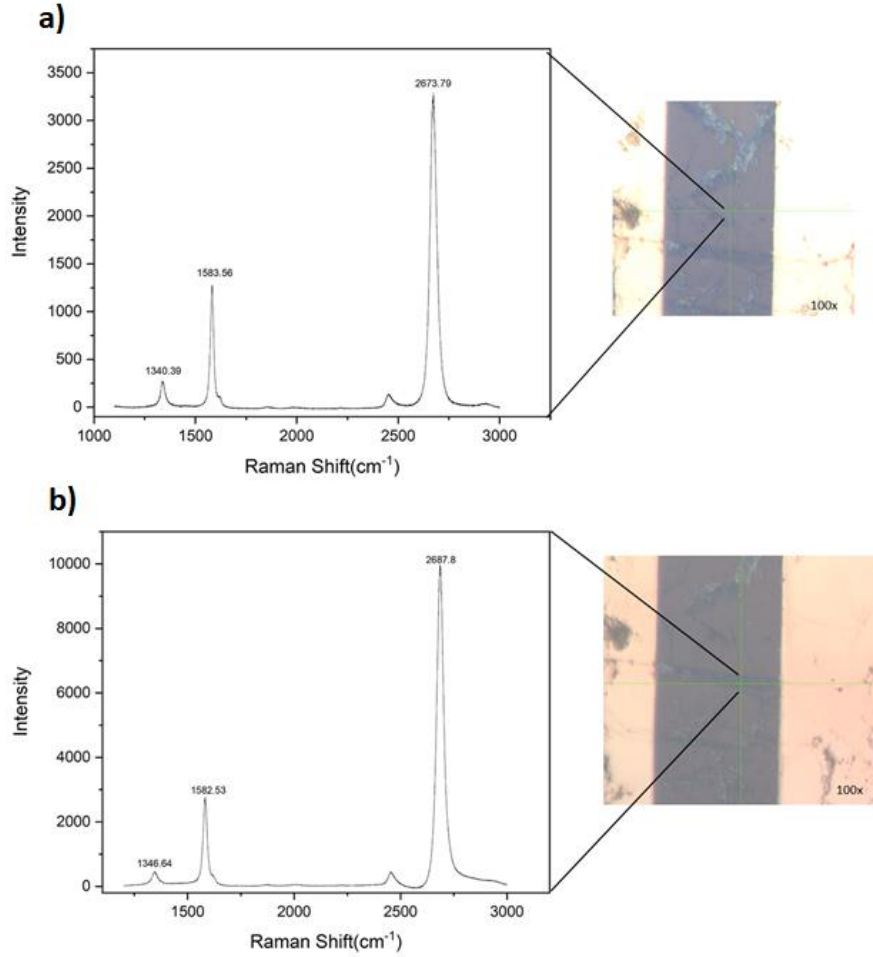


Şekil 6. 29. Grafen tabakasının üzerine üretilen elektrotların **a)** output ve **b)** transfer eğrisi.

Alınan output eğrilerinde kapı voltajı uygulamadan drain-drenaj arası gerilim -1.0 V ile +1.0 V arasında uygulanarak I_{DS} akım değişimi kaydedilmiş ve Şekil 6. 29.a'da output eğrisi gösterilmiştir. Output eğrisi incelendiğinde, uygulanan V_{ds} gerilimi arttıkça, I_{ds} akımının aynı polaritede arttığının görülmesi, transfer edilen grafenin elektrotlar arası teması sağladığını ve yüksek yük taşıma kalitesine sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 6. 29.b'de, V_{ds} 'nin 1 V değerinde uygulanıp V_g 'nin -30 V'tan 30 V'a sürülmesiyle elde edilen transfer bir grafiği gösterilmektedir. Transfer eğrisi incelendiğinde, üretim sırasında grafende meydana gelen kusurlar, Si/SiO₂ platformu üzerine transferi sırasında oluşan kirlilikler ve PMMA kalıntıları nedeniyle dirac noktasının yaklaşık 20V değere karşılık gelmesi grafenin Si/SiO₂ üzerinde P-doped etki gösterdiği görülmektedir.

Yöntem kısmında da belirtildiği üzere ikinci yaklaşıma göre üretilen alan etkili transistör biyosensörler için öncelikle p-tipi Si/SiO₂ üzerine litografi yöntemi ile 25 μ m kanal aralıklarında 5 nm Cr/125 nm Au metalleri biriktirilerek kontaklar oluşturulmuş daha sonra KBB yöntemi ile üretilen tek tabakalı grafen transferi

gerçekleştirilmiştir. P-tipi Si/SiO₂ üzerine transfer edilen grafenin varlığını, kalitesini ve katman sayısını belirlemek üzere Raman spektroskopisi analizleri ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.30'da transfer edilen grafenin iki farklı noktadan Raman spektroskopi analizleri gösterilmiştir.

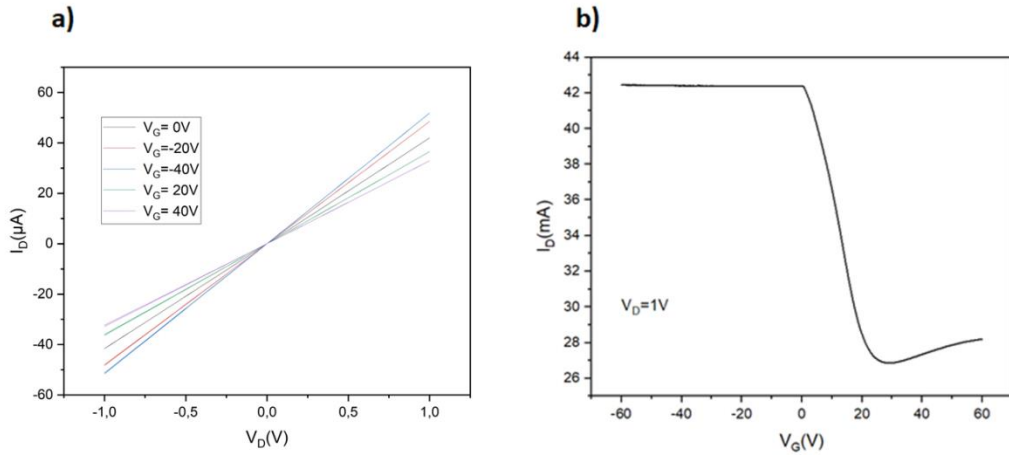


Şekil 6. 30. P-tipi Si/SiO₂ üzerine litografi yöntemi ile oluşturulan elektrotların ardından transfer edilen grafenin raman spektroskopisi ve optik mikroskop görüntüsü.

488 nm ışın kullanılarak alınan Şekil 6.30.a' da gösterilen Raman spektroskopisinde grafene ait D piki 1340 cm⁻¹, G piki 1583 cm⁻¹ ve 2D piki 2673 cm⁻¹ değerlerinde gözlemlenmiştir. G ve 2D pik şiddetlerinin (I_{2D}/I_G) oranı yaklaşık 2.1 olarak bulunmuştur. Aynı platform üzerinde Şekil 6.30.b'de gösterildiği gibi farklı noktadan alınan Raman spektroskopisinde D piki 1346 cm⁻¹, G piki 1582 cm⁻¹ ve 2D piki 2687 cm⁻¹ değerlerinde gözlemlenerek I_{2D}/I_G oranı yaklaşık 2.5 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara bakıldığında I_{2D}/I_G oranının yaklaşık 2 olması yüksek

kalitede tek tabakalı grafenin başarılı bir şekilde üretilerek Si/SiO₂ üzerine transfer edildiğini göstermektedir.

Probe Station cihazı ile elektriksel karakterizasyonları yapılmıştır. Kapı voltajının (V_g) 0,5 V aralığında -1.0 V'tan – 1.0 V'a V_{ds} aralığıyla değiştirilmesiyle elde edilen I_{ds} - V_{ds} output eğrileri Şekil 6.31.a'da gösterilmektedir. Output eğrisinin yüksek doğrusallığı, algılama kanalı ve elektrotlar arasında iyi bir temas olduğunu göstermektedir.



Şekil 6. 31. Grafen tabakasının, oluşturulan elektrotların üzerinde bulunduğu GFET platformunun a) output b) transfer eğrileri.

Transfer ölçümlerinde sabit V_{ds} voltajı sabit 1V değerinde tutularak V_g kapı voltajı, -60 V'tan 60 V'a sürülmüştür. Elde edilen transfer eğrileri Şekil 6.31.b'de gösterilmektedir. Birinci yaklaşım ile üretilen GFET platformunun transfer eğrisine benzer olarak bu platformda da grafen tabakasının P-doped davranış sergileyerek V_{dirac} noktası yaklaşık 30V değerine karşılık geldiği gözlemlenmiştir. Ayrıca, Cr /Au referans elektrotlarında meydana gelen kaçak akım ölçülmüş ve kaçak akımların büyüklüklerinin, kaynak-drenaj akımı ile karşılaştırıldığında çok küçük miktarlara karşılık geldiği bulunmuştur.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Grafenin, olağanüstü yüksek elektriksel (taşıyıcı hareketliliği gibi) ve elektrokimyasal özellikleri nedeniyle, kimyasal ve biyolojik algılamalar için FET biyosensörlerinde kullanımı keşfinden itibaren artarak devam etmektedir. GFET sensörlerin, diğer yarı iletken (çoğunlukla Si kullanılan) cihazlara göre çeşitli avantajları bulunmaktadır. Geleneksel FET biyosensörlerinde kanal malzemesi olarak çoğunlukla üç boyutlu malzeme kullanılması, kanal yüzeyinin tespit edilmek istenen antijene maruz bırakıldığında, yüzeydeki elektrik yükü değişikliklerinin tespit edilmesini sınırlamaktadır. Ancak, grafenin tek atom kalınlığına sahip olması FET kanal malzemesi olarak kullanıldığında yüksek algılama performansı sergilemesine izin vermekte ve bu nedenle GFET'lerin diğer biyosensör türlerine oranla daha hassas sonuçlar vermesini sağlamaktadır.

Bu tez çalışmasında, biyosensör uygulamaları için GFET biyosensörlerin özellikleri, uygulama alanları ve üretim yöntemleri gözden geçirilerek, insan vücudunun herhangi bir enfeksiyona ya da patojene (virüs, bakteri vd.) maruz kalması durumunda savunma sisteminin büyük bir kısmını oluşturan İmmünoglobulin M ve İmmünoglobulin G antikorlarının tespiti için bir GFET biyosensör platformu hazırlanmış ve oluşturulan platformun optiksel ve elektriksel karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Günümüzde, yüksek kaliteli grafenin endüstriyel ölçekte üretimine yönelik pencereyi açan KBB yöntemi ile Cu katalizörü üzerinde büyütülerek $2 \times 2 \text{ cm}^2$ boyutlarında grafen elde edilmiştir. Üretilen grafen tabakasının Raman spektroskopisi analizleri gerçekleştirilip grafen katman sayısı ve kalitesi belirlenmiştir. Raman sonuçları incelendiğinde grafen tabakalarının I_{2D}/I_G oranlarına bağlı olarak tek tabakaya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Üretilen grafen tabakasının doğrudan p-tipi Si/SiO₂ altaşı üzerine ve litografi yöntemi ile elektrotları oluşturulmuş (belirli kanal aralıklarına sahip) p-tipi Si/SiO₂ altaşı üzerine olmak üzere iki farklı yaklaşım ile transferi gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan grafen tabanlı FET biyosensör platformlarının elektriksel ölçümleri output ve transfer olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Alınan output ölçümlerinde her iki yaklaşım ile üretilen biyosensör platformlarında kontaklar arasında temasın sorunsuz olduğu ohmik eğri ile belirlenmiştir. Transfer ölçümlerinde ise ilk yaklaşım olarak

adlandırılan grafen tabakasının elektrotların altında bulunduğu biyosensör platformunda V_{ds} 1 V'da sabit tutularak dışardan V_g kapı voltajı, -30 V'tan 30 V'a sürülmüş ve dirac noktası 20 V'da tespit edilmiştir. İkinci yaklaşım olarak adlandırılan ve grafen tabakasının elektrotlar üzerinde bulunduğu FET biyosensör platformunda V_{ds} voltajı sabit 1V değerinde tutularak V_g kapı voltajı, -60 V'tan 60 V'a sürülmüş ve dirac noktasının yaklaşık 30 V değere karşılık geldiği belirlenmiştir. Her iki biyosensör platformunda da dirac noktalarının 0 V'tan uzak noktalara karşılık gelmesi grafenin Si/SiO₂ alttaşları üzerine transferi sırasında meydana gelen kusurlar ve transfer sırasında kullanılan PMMA, aseton gibi polimer ve kimyasalların grafen üzerinde kalıntılarının yol açtığı p-doped etki den kaynaklandığı belirlenmiştir. Bu tez çalışmasının devamı olarak grafen tabakasının farklı moleküllerle etkileşmemesi sebebiyle ilk olarak biyoreseptörlerin (Anti-IgM ve Anti-IgG) ara bağlayıcı bir molekül ile (1-Pirebütirik asit N-hidroksisüksinimid ester (PBASE)) grafen yüzeyine tutturulup IgM ve IgG antikorlarının yüzeye bağlanması için platform hazır hale getirilecektir.

Sonuç olarak, GFET'lerin gelecekte birçok biyolojik molekül tespiti için kullanılacak yüksek doğrulukta, hassas, spesifik, düşük maliyetli ve anlık sonuç veren biyosensör çalışmalarının odak noktası olması kaçınılmazdır. Fakat, GFET biyosensör çalışmaları için transfer aşamalarının geliştirilmesinin optimum sonuçlar alınmasında kritik öneme sahip olduğu görülmektedir.

8. KAYNAKLAR

- Abbas, K. A., *Cellular and Molecular Immunology*, Amerika Birleşik Devletleri: Elsevier Saunders, (2012).
- Afsahi, S., Lerner, M. B., Goldstein, J. M., Lee, J., Tang, X., Bagarozzi, D. A., Pan, D., Locascio, L., Walker, A., Barron, F., & Goldsmith, B. R., "Novel graphene-based biosensor for early detection of Zika virus infection", *Biosensors and Bioelectronics*, *100*, 85–88, (2018).
- Attaf, B., Technologie, P. De, Nationale, E., "An Eco-Approach to Boost the Sustainability of Carbon Nanotube-Based Composite Products", The world Academic Publishing Co. Ltd., 1–14, (2016).
- Avouris, P., Dimitrakopoulos, C., "Graphene: Synthesis and applications", *Materials Today*, *15*(3), 86–97, (2012).
- Avouris, P., Xia, F., "Graphene applications in electronics and photonics", *MRS Bulletin*, *37*(12), 1225–1234, (2012).
- Bai, R. G., Muthoosamy, K., Manickam, S., Hilal-Alnaqbi, A., "Graphene-based 3D scaffolds in tissue engineering: Fabrication, applications, and future scope in liver tissue engineering", *International Journal of Nanomedicine*, *14*, 5753–5783, (2019).
- Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., Lau, C. N., "Superior thermal conductivity of single-layer graphene", *Nano Letters*, *8*(3), 902–907, (2008).
- Bao, H., Pan, Y., Ping, Y., Sahoo, N. G., Wu, T., Li, L., Li, J., Gan, L. H., "Chitosan-functionalized graphene oxide as a nanocarrier for drug and gene delivery", *Small*, *7*(11), 1569–1578, (2011).
- Barberio, M., Antici, P., "Laser-Plasma Driven Synthesis of Carbon-Based Nanomaterials", *Scientific Reports*, *7*(1), 1–9, (2017).
- Berger, C., Song, Z., Li, T., Li, X., Ogbazghi, A. Y., Feng, R., Dai, Z., Alexei, N., Conrad, M. E. H., First, P. N., De Heer, W. A., "Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics" *Journal of Physical Chemistry B*, *108*(52), 19912–19916, (2004).
- Bonaccorso, F., Sun, Z., "Solution processing of graphene , topological insulators and other 2d crystals for ultrafast photonics", *Optical Materials Express*, *4*(1), 137–146, (2014).
- Chaudhary, R., Sharma, A., Sinha, S., Yadav, J., Sharma, R., Mukhiya, R., Khanna, V. K., "Fabrication and characterisation of Al gate n-metal-oxide-semiconductor field-effect transistor, on-chip fabricated with silicon nitride ion-sensitive field-

- effect transistor", *IET Computers and Digital Techniques*, 10(5), 268–272, (2016).
- Childres, I., Jauregui, L. A., Park, W., Caoa, H., Chena, Y. P., "Raman spectroscopy of graphene and related materials", *New Developments in Photon and Materials Research*, 403–418, (2013).
- Chopra, S., McGuire, K., Gothard, N., Rao, A. M., Pham, A., "Selective gas detection using a carbon nanotube sensor" *Applied Physics Letters*, 83(11), 2280–2282, (2003).
- Cooper, D. R., D'Anjou, B., Ghattamaneni, N., Harack, B., Hilke, M., Horth, A., Majlis, N., Massicotte, M., Vandsburger, L., Whiteway, E., Yu, V., "Experimental Review of Graphene", *ISRN Condensed Matter Physics*, 1–56, (2012)
- Cui, Y., Wei, Q., Park, H., Lieber, C. M., "Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species", *Science*, 293(5533), 1289–1292, (2001).
- de Heer, W. A., Berger, C., Wu, X., First, P. N., Conrad, E. H., Li, X., Li, T., Sprinkle, M., Hass, J., Sadowski, M. L., Potemski, M., Martinez, G., "Epitaxial graphene", *Solid State Communications*, 143(1–2), 92–100, (2007).
- Demirel, F. G., "Selektif İmmünoglobulin M Eksikliği: 22 Hastanın Klinik Ve İmmünolojik Bulgularının Değerlendirilmesi", *Tıpta Uzmanlık Tezi, Tıp Fakültesi, Ankara*, (2008).
- Ehrenstein, M. R., & Notley, C. A., "The importance of natural IgM: Scavenger, protector and regulator", *Nature Reviews Immunology*, 10(11), 778–786, (2010).
- Fiorillo, M., Verre, A. F., Iliut, M., Peiris-Pagés, M., Ozsvári, B., Gandara, R., Cappello, A. R., Sotgia, F., Vijayaraghavan, A., Lisanti, M. P., "Graphene oxide selectively targets cancer stem cells, across multiple tumor types: Implications for non-toxic cancer treatment, via differentiation-based nano-therapy", *Oncotarget*, 6(6), 3553–3562, (2015).
- Fradkin, E., "Critical behavior of disordered degenerate semiconductors. II. Spectrum and transport properties in mean-field theory", *Physical Review B*, 33(5), 3263–3268, (1986).
- Noorden, R. V., "Beyond sticky tape", *Nature*, 483, 32–33, (2012).
- Giubileo, F., Di Bartolomeo, A., Iemmo, L., Luongo, G., Urban, F., "Field emission from carbon nanostructures", *Applied Sciences (Switzerland)*, 8(4), (2018).
- Heersche, H. B., Jarillo-Herrero, P., Oostinga, J. B., Vandersypen, L. M. K., Morpurgo, A. F., "Bipolar supercurrent in graphene", *Nature*, 446(7131), 56–59, (2007).
- Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., McGovern, I. T., Holland, B., Byrne, M., Ko, Y. K. G. U. N., Boland, J. J., Niraj, P.,

- Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A. C., Coleman, J. N., "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite", *Nature Nanotechnology*, 3, 563–568, (2008).
- Hirsch, A., "The era of carbon allotropes", *Nature Materials*, 9(11), 868–871, (2010).
- Iijima, S., Ichihashi, T., "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature*, 363, 603–605, (1993).
- Iijima, S., "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, 354, 56–58, (1991).
- Kavitha, M. K., Jaiswal, M., "Graphene : A review of optical properties and photonic applications", *Asian Journal of Physics*, 25(7), 809–831, (2016).
- Keyt, B. A., Baliga, R., Sinclair, A. M., Carroll, S. F., Peterson, M. S., "Structure, Function, and Therapeutic Use of IgM Antibodies", *Antibodies*, 9(4), 53, (2020).
- Kiani, F., Razzaghi, Z., Ghadiani, B., Tamizifar, M., Mohmmadi, M. H., Simchi, A., "Self-limited growth of large-area monolayer graphene films by low pressure chemical vapor deposition for graphene-based field effect transistors", *Ceramics International*, 43(17), 15010–15017, (2017).
- Kim, H., Kim, W. J., "Photothermally controlled gene delivery by reduced graphene oxide-polyethylenimine nanocomposite", *Small*, 10(1), 117–126, (2014).
- Kim, P., Shi, L., Majumdar, A., McEuen, P. L., "Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes" *Physical Review Letters*, 87(21), 215502-1-215502–215504, (2001).
- Koch, C. C., Ovid'ko, I. A., Seal, S., Veprek, S., " *Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications*", 9780521855655, Cambridge: Cambridge University Press, 1–364, (2007).
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., Hone, J., "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene", *Science*, 321(5887), 385–388, (2008).
- Lenski, D. R., & Fuhrer, M. S., "Raman and optical characterization of multilayer turbostratic graphene grown via chemical vapor deposition", *Journal of Applied Physics*, 110(1), (2011).
- Li, X., Cai, W., Colombo, L., Ruoff, R. S., "Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling", *Nano Letters*, 9(12), 4268–4272, (2009).
- Liang, J., Chen, X., Zhang, M., Zhang, H., Zhang, D., & Pang, W. "An RF-MEMS-resonator-driven graphene transistor", *the IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, 771–774, (2018).
- Lima J. R. C., Rouquayrol M. Z., Callado M. R. M., Guedes M. I. F., Pessoa C., "Interpretation of the presence of IgM and IgG antibodies in a rapid test for dengue: analysis of dengue antibody prevalence in Fortaleza City in the 20th year of the epidemic", *Rev. Soc. Bras. Med. Trop.*, 45, 163–167, (2012).
- Litman, G. W., Rast, J. P., & Fugmann, S. D., "The origins of vertebrate adaptive

- immunity. İçinde", *Nature Reviews Immunology*, 10(8), 543–553, (2010).
- Liu, C. H., Chang, Y. C., Norris, T. B., Zhong, Z., "Graphene photodetectors with ultra-broadband and high responsivity at room temperature", *Nature Nanotechnology*, 9(4), 273–278, (2014).
- Liu, J., Cui, L., Losic, D., "Graphene and graphene oxide as new nanocarriers for drug delivery applications", *Acta Biomaterialia*, 9(12), 9243–9257, (2013).
- Ma, P., Siddiqui, N. A., Marom, G., Kim, J., "Composites : Part A Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites : A review", *Composites Part A*, 41(10), 1345–1367, (2010).
- Matsumoto, K., *Frontiers of graphene and carbon nanotubes: Devices and applications*, Osaka: Springer, 1–289, (2015).
- Muñoz, R., Gómez-Aleixandre, C., "Review of CVD synthesis of graphene", *Chemical Vapor Deposition*, 19(10–12), 297–322, (2013).
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., "Electric field in atomically thin carbon films", *Science*, 306(5696), 666–669, (2004).
- Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., Geim, A. K., "Two-dimensional atomic crystals", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(30), 10451–10453, (2005).
- Peña-Bahamonde, J., Nguyen, H. N., Fanourakis, S. K., Rodrigues, D. F., "Recent advances in graphene-based biosensor technology with applications in life sciences", *Journal of Nanobiotechnology*, 16(1), 1–17, (2018).
- Pop, E., Mann, D., Wang, Q., Goodson, K., Dai, H., "Thermal Conductance of an Individual SWCNTs above RT", *Nano Letters*, 6(1), 96–100, (2006).
- Szefler, B., "Nanotechnology , from quantum mechanical calculations up to drug delivery", *International Journal of Nanomedicine*, 13, 6143–6176, (2018).
- Songu, M., Kat, H., "Enfeksiyondan korunma ve immün sistem", *Journal of Medical Updates*, 2(1), 31–42, (2012).
- Racine R, Winslow GM., "IgM in microbial infections: taken for granted", *Immunology letters*, 125(2), 79-85, (2009).
- Renteria, J. D., Nika, D. L., Balandin, A. A., "Graphene thermal properties: Applications in thermal management and energy storage", *Applied Sciences*, 4(4), 525–547, (2014).
- Saho, E., "Functionalization Of Single-Walled Carbon Nanotubes With Bis-Astraphloxin", Lisans, Aston University, Aston, (2019).
- Saravanan, S., Sareen, N., Abu-El-Rub, E., Ashour, H., Sequiera, G. L., Ammar, H. I., Gopinath, V., Shamaa, A. A., Sayed, S. S. E., Moudgil, M., Vadivelu, J., Dhingra, S., "Graphene Oxide-Gold Nanosheets Containing Chitosan Scaffold

- Improves Ventricular Contractility and Function After Implantation into Infarcted Heart", *Scientific Reports*, 8(1), 1–13, (2018).
- Schedin, F., Geim, A. K., Morozov, S. V., Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene", *Nature Materials*, 6(9), 652–655, (2007).
- Sharma, H., & Mondal, S., "Functionalized graphene oxide for chemotherapeutic drug delivery and cancer treatment: A promising material in nanomedicine", *International Journal of Molecular Sciences*, 21(17), 1–42, (2020).
- Shin, S. H., Ji, S., Choi, S., Pyo, K. H., Wan An, B., Park, J., Kim, J., Kim, J. Y., Lee, K. S., Kwon, S. Y., Heo, J., Park, B. G., Park, J. U., "Integrated arrays of air-dielectric graphene transistors as transparent active-matrix pressure sensors for wide pressure ranges", *Nature Communications*, 8, 1–8, (2017).
- Shin, S. R., Li, Y. C., Jang, H. L., Khoshakhlagh, P., Akbari, M., Nasajpour, A., Zhang, Y. S., Tamayol, A., Khademhosseini, A., "Graphene-based materials for tissue engineering", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 105, 255–274, (2016).
- Stondus, J., "Study Of Single And Few-Layers Mos 2 Crystals", Yüksek Lisans, *Banaras Hindu University, Varanasi*, (2016).
- Sukhadolau, A. V., Ivakin, E. V., Ralchenko, V. G., Khomich, A. V., Vlasov, A. V., Popovich, A. F., "Thermal conductivity of CVD diamond at elevated temperatures", *Diamond and Related Materials*, 14(3–7), 589–593, (2005).
- Tran, N. E., Lambrakos, S. G., Lagowski, J. J., "Analysis of capacitance characteristics of C 60, C 70, and La@C 82", *Journal of Materials Engineering and Performance*, 18(1), 95–101, (2009)
- Tuček, J., Błoński, P., Ugolotti, J., Swain, A. K., Enoki, T., Zbořil, R., "Emerging chemical strategies for imprinting magnetism in graphene and related 2D materials for spintronic and biomedical applications", *Chemical Society Reviews*, 47(11), 3899–3990, (2018).
- Urban, F., Lupina, G., Grillo, A., Martucciello, N., Di Bartolomeo, A., "Contact resistance and mobility in back-gate graphene transistors", *Nano Express*, 1(1), 010001, (2020).
- W. Krätschmer., "Solid C60: a new form of carbon", *Nature*, 347, 354–358, (1990).
- Wallace, P. R., "The band theory of graphite", *Physical Review*, 71(9), 622–634, (1947).
- Wang, F., Shi, S., "Optical properties of graphene", *2D Materials: Properties and Devices*, 38–51, (2017).
- Zhan, B., Li, C., Yang, J., Jenkins, G., Huang, W., Dong, X., "Graphene field-effect transistor and its application for electronic sensing", *Small*, 10(20), 4042–4065, (2014).
- Zhou, X., Park, J. Y., Huang, S., Liu, J., McEuen, P. L., "Band structure, phonon

scattering, and the performance limit of single-walled carbon nanotube transistors", *Physical Review Letters*, 95(14), 1–4, (2005).

Zhu, T., Li, J., "Ultra-strength materials", *Progress in Materials Science*, 55(7), 710–757, (2010).

Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., Ruoff, R. S., "Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications", *Advanced Materials*, 22(35), 3906–3924, (2010).