

**Silikon Karbür Nanotel / Karbon Nanotüp Heteroyapılı Hibrit  
Alan Emisyon Elektron Kaynağı**

**Program Kodu: 1001**

**Proje No: 115F092**

**Proje Yürütücüsü**

Doç. Dr. Cem ÇELEBİ

**Bursiyerler**

Damla YEŞİLPINAR

Sırrı Batuhan KALKAN

Dilce ÖZKENDİR

Alper YANILMAZ

NİSAN 2018

İZMİR

## ÖNSÖZ

Elektron mikroskopları, X-ışını üreteçleri, elektron hızlandırıcıları, elektron demeti litografisi sistemleri gibi birçok yüksek teknolojik cihazda, tungsten (W) veya Lanthanum Hexaboride ( $LaB_6$ ) temelli termiyonik elektron kaynakları kullanılmaktadır. Ancak bu tip termiyonik elektron kaynaklarının kullanım ömürleri ve elektron demeti kararlılığı düşük olmakla beraber, bu kaynaklardan elde edilen elektron demeti ırsaktır. Termiyonik elektron kaynaklarıyla karşılaştırıldığında, alan emisyon elektron kaynaklarından koherent, yüksek monokromatik özellikte ve ince elektron demetleri elde edilebildiğinden, günümüzde alan emisyon kaynakları daha çok tercih edilmeye başlanmıştır. Son yıllarda özellikle geniş yasak enerji bandı aralığına sahip ZnO ve SiC gibi yarıiletken malzemelerin nanosütun/nanotel yapıları ile karbon nanotüp/grafen temelli katot malzemelerin alan emisyon özellikleri araştırılmaktadır. Yüksek kimyasal kararlılığı, muazzam mekanik mukavemeti ve yüksek akım taşıma kapasitesinden dolayı SiC yarıiletkenin gözenekli ve mikro sütun yapıları, alan emisyon elektron kaynağı katot malzemesi olarak ilgi odağı haline gelmiştir. SiC ve Si dahil, diğer birçok nanoyapılı malzemeye karşılaştırıldığında, 150 - 200 V gibi görece çok düşük alan emisyon eşik potansiyel değerlerine erişebilen karbon nanotüplerin, özellikle mekanik mukavemetlerinin zayıf olması, homojen çap ve uzunluklarda üretilmesindeki zorluklar gibi bir dizi dezavantajları bulunmaktadır. Bu durum karbon nanotüpleri baz alan yüksek kararlılık (stabil) alan emisyon elektron kaynaklarının, özellikle ticari anlamda, üretilmesinin önünde duran bir engeldir.

Tamamlanan bu projede SiC nanotel/karbon nanotüp heteroyapılı hibrit bir alan emisyon elektron kaynağının üretimi ve vakumda elektriksel karakterizasyonları yapılmıştır. Üretimi yapılan SiC nanotel/karbon nanotüp hibrit katot ile, özellikle sadece karbon nanotüpler veya sadece SiC nanoteller kullanılarak imal edilen alan emisyon elektron kaynaklarıyla karşılaştırıldığında, oldukça düşük elektrik alanları altında çok daha yüksek akım yoğunluklarına erişilebildiği gösterilmiştir.

Toplam 30 aylık bir dönem boyunca gerçekleştirilen bu projedeki bütün deneysel çalışma ve faaliyetler Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 115F092 proje numarasıyla desteklenmiştir.

## İÇİNDEKİLER

TABLolar VE ŞEKİLLER	4
ÖZET	7
ABSTRACT	8
1. SONUÇ RAPORU ANA METNİ	9
1.1. Giriş ve Literatür Özeti	9
1.2. Gereç ve Yöntemler	11
1.2.1. Nanoküre Litografisi ile SiC Üzerinde Gölge Maske Geliştirilmesi	11
1.2.2. SiC Nanosütunların Üretilmesi	27
1.2.3. SiC Nanosütunlar Üzerinde Grafen Büyütülmesi	37
1.2.4. Alan Emisyon Ölçüm Düzeneği	41
2. BULGULAR	44
2.1. Alan Emisyon Deneyleri	44
2.2. UV Işık Altında Alan Emisyon Deneyi	51
3. SONUÇLAR	55
4. KAYNAKLAR	56

## TABLolar VE ŞEKİLLER

### Tablolar Dizini

<b>Tablo-1:</b> 6H-SiC silisyum termine yüz için yüzey hidrofiliği parametreleri	13
<b>Tablo-2:</b> 6H-SiC Si yüzünde 500 nm çaplı PS nanoküreler için kendiliğinden dizilim spin kaplama parametreleri	14
<b>Tablo-3:</b> 500 nm PS kürelerin çaplarının küçültülmesi için uygulanan oksijen plazma aşındırma parametreleri	16
<b>Tablo-4:</b> 500 nm PS nanoküreler için oksijen plazma aşındırma istatistikleri	17
<b>Tablo-5:</b> Nanosütunların oluşturulabilmesi için kullanılan SF <sub>6</sub> plazma parametreleri	19
<b>Tablo-6:</b> 6H-SiC karbon termine yüz için yüzey hidrofiliği parametreleri	22
<b>Tablo-7:</b> 6H-SiC C-yüzünde 500 nm çaplı PS nanoküreler için kendiliğinden dizilim spin kaplama parametreleri	22
<b>Tablo-8:</b> Altın için Termal Buharlaştırma parametreleri	23
<b>Tablo-9:</b> Altın öncü maske için oksijen plazma ile yüzey temizleme parametreleri	25
<b>Tablo-10:</b> Krom ve nikel için Termal Buharlaştırma parametreleri	25
<b>Tablo-11:</b> Cr/Ni silindirlerin çaplarına dair istatistiksel veriler	26
<b>Tablo-12:</b> Cr/Ni Maskenin çapları üzerinden alınan istatistiksel veriler	29
<b>Tablo-13:</b> SiC Nanotellerinin üretimi için kullanılan kuru aşındırma parametreleri	30
<b>Tablo-14:</b> Farklı sürelerdeki aşındırma işleminin ardından elde edilen nanotellere ait istatistiksel veriler	33
<b>Tablo-15:</b> SF <sub>6</sub> +C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> Bosch prosesi için uygulanan aşındırma parametreler	35

### Şekiller Dizini

<b>Şekil-1:</b> Diener Zepto RIE Oksijen/Argon plazma sistemi	13
<b>Şekil-2:</b> a) Spin kaplama cihazı ve (b) Spin kaplama örnek haznesine yerleştirilen 6H-SiC alttaşı	14
<b>Şekil-3:</b> Kendiliğinden dizilim parametreleri uygulanmış örneklerin a) 50x b) 100x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri	15
<b>Şekil-4:</b> SiC tabanı üzerinde kendiliğinden dizilim parametreleri uygulanmış tek katmanlı PS nanokürelerin SEM ölçümü	16
<b>Şekil-5:</b> 500 nm PS kürelerin a) hiç aşındırma uygulanmamışken b) 150 sn aşındırma ardından c) 300 sn aşındırma ardından d) 450 sn aşındırma ardından e) 600 saniye aşındırma ardından SEM görüntüleri. (Büyütme 25000x)	17

<b>Şekil-6:</b> a) Oksijen plazma aşındırmadan önce çapları ortalama 452 nm olan PS nanokürelerin SEM görüntüsü. b) 450 sn.'lik aşındırma işleminden sonra çapı küçültülen PS nanokürelerin SEM görüntüsü. Uygulanan aşındırma parametreleri için PS nanokürelerin çaplarının Oksijen plazma aşındırma süresine göre değişim grafiği	18
<b>Şekil-7:</b> a) Kısa süreli (2 numaralı örnek) b) Uzun süreli (1 numaralı örnek) SF <sub>6</sub> aşındırma sonrasında nanokürelerin SEM görüntüleri	19
<b>Şekil-8:</b> Cr/Ni gölge maske tasarım aşamaları	20
<b>Şekil-9:</b> a) Küçültülmüş PS nanokürelerin üzerine 30 nm Au kaplandıktan sonraki optik mikroskop görüntüsü (100x) b) 90 saniye IPA içerisinde ultrasonik titreştirilmenin ardından mikroskop görüntüsü (100x)	20
<b>Şekil-10:</b> NVTH-350 Termal buharlaştırma sistemi	21
<b>Şekil-11:</b> 500 nm PS küreler için optimize edilen spin kaplama parametreleri için örneğin farklı bölgelerinden a) 50x b) 50x c) 100x d) 100x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri	23
<b>Şekil-12:</b> Altın kaplandıktan sonra örneğin farklı bölgelerinden 100x büyütme altında alınan görüntüler	24
<b>Şekil-13:</b> Altın öncü maskenin 100x büyütmedeki optik mikroskop görüntüsü ve parlak bölgelerin 25000x büyütmedeki SEM görüntüsü	24
<b>Şekil-14:</b> Cr/Ni maskenin optik mikroskopta a) 50x b) 100x büyütmede görüntüleri, aynı örnekten c) 6000x ve d) 25000x büyütmede elde edilen SEM görüntüleri	26
<b>Şekil-15:</b> NP37 örneğinden alınan a) 6000x b) 25000x büyütmedeki ve NP38 örneğinden alınan c) 6500x ve d) 22410x büyütmedeki Cr/Ni adacıkların SEM görüntüleri	28
<b>Şekil-16:</b> Cr/Ni gölge maske aracılığı ve SF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub> ICP-RIE prosesleriyle SiC tabanlı Nanosütun üretiminin şematik gösterimi	28
<b>Şekil-17:</b> Oxford PlasmaLab System 100 ICP 300 reaktif iyon aşındırma sistemi	29
<b>Şekil-18:</b> NP37 kodlu ( $\beta = 3.4$ ) örneğe ait a) 30000x b) 100000x büyütmelerde, 70° açıyla alınan SEM görüntüleri	31
<b>Şekil-19:</b> NP38 kodlu ( $\beta = 4.9$ ) örneğe ait a) 35000x b) 90000x büyütmelerde, 70° açıyla alınan SEM görüntüleri	32
<b>Şekil-20:</b> a) SF <sub>6</sub> reaktif iyon aşındırma [21] b) SF <sub>6</sub> +C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> Bosch proses ile [22] aşındırılmış SiC yapılar	34
<b>Şekil-21:</b> NP53 kodlu ( $\beta = 10.6$ ) örneğe ait a) 8000x b) 90000x büyütmelerde, 70° açıyla alınan SEM görüntüleri	36
<b>Şekil-22:</b> Epitaksiyel grafen büyütme ve alan emisyon ölçümlerinde kullanılan ultra yüksek vakum (UHV) sistemi	37
<b>Şekil-23:</b> a) SiC tavlama sistemine yerleştirilen SiC/SiC istifinin ve iki istif arasında oluşturulan boşluğun çizimi. b) Tavlama işlemi sırasında SiC tabanı yüzeyinde oluşan	38

grafen tabakası ve buharlaşan Si atomlarının istif ara-yüzeyindeki durumu.  
( $n_s$ ) süblimleşme hızındaki Si atomları ( $n_c$ ) yoğunlaşma hızı ile SiC yüzeyine geri dönmekte, süblimleşen Si atomlarının bir kısmı da istif arasındaki boşluktan vakuma salınmaktadır.  
c) Oda sıcaklığındaki SiC istifinin vakum çemberi içerisindeki görüntüsü.  
Kırmızı lazer ışığı kullanılan pirometreden kaynaklanmaktadır.  
d) 1500°C sıcaklığına ısıtılan SiC istifinin vakum çemberi içerisindeki görünümü

**Şekil-24:** (a) Raman Spektrometre düzeneği, (b) 532 nm dalgaboylu lazer ile Raman analizi 38

**Şekil-25:** İstifleme yöntemi kullanılarak vakumda tavlanan NP53 kodlu SiC alttaş üzerinde oluşan grafen katmanının a) optik mikroskop görüntüsü ve bu yüzeylerde farklı noktalardan alınan b) Raman spektroskopisi ölçümleri. c) İstiflenerek tavlanan, SiC tabanı C-yüzeyine ait geniş alan mikro-Raman haritalama ölçümü. Grafen üzerinde her bir noktadan alınan 2D sinyal şiddeti değeri, en yüksek şiddetli 2D sinyaline göre normalize edilmiştir. d) Raman haritalama ölçümünün farklı noktalarından alınan tek nokta 2D pik şiddeti verileri 40

**Şekil-26:** Alan emisyon deneyleri için tasarladığımız teflon (PTFE) altlıktan ve tungsten elektrotlardan oluşan örnek tutucu düzeneğinin şematik gösterimi 41

**Şekil-27:** a) Alan emisyon ölçümünün yapılabilmesi için tasarlanan düzenek b) Alan emisyon düzeneğinin tamamlanmış hâli c) Alan emisyon düzeneğinin vakum kesintisiz (feedthrough) bağlantı parçasına entegre edilmiş görüntüsü d) Alan emisyon düzeneğinin vakum çemberine yüklenmiş görüntüsü e) Alan emisyon düzeneğinin vakum çemberi içerisindeki görüntüsü 42

**Şekil-28:** Alan emisyon akımı ölçümleri için kurulan a) devrenin şeması ve b) deney düzeneği. Deneylerde kullanılan devre düzeneği 1 adet 10 kV'luk PHYWE 13673-93 yüksek voltaj DC güç kaynağı, 1 adet Keithley 2182 Nanovoltmetre, 1 adet 50 k $\Omega$ 'luk direnç kutusu ve bilgisayar kontrol ünitesinden oluşmaktadır 43

**Şekil-29:** NP37 ve NP38 örnekleri için uygulanan elektrik alanı ile alan emisyon akım yoğunluğundaki değişim. NP38 örneği, NP37 örneğine (4.2 V/ $\mu$ m) kıyasla daha düşük açma elektrik alanına (3.4 V/ $\mu$ m) sahiptir 45

**Şekil-30:** NP37 ve NP38 kodlu örneklerin Fowler-Nordheim karakteristikleri 45

**Şekil-31:** NP37 ve NP38 kodlu örnekler için 8.7 V/ $\mu$ m'lik bir elektrik alanı altında ölçülen akım yoğunluklarının zamana bağlı değişim grafiği 47

**Şekil-32:** NP53 ve NP53G örnekleri için uygulanan elektrik alanı ile alan emisyon akım yoğunluğundaki değişim. NP53G örneği, NP53 örneğine (2.8 V/ $\mu$ m) kıyasla daha düşük açma elektrik alanına (1.7 V/ $\mu$ m) sahiptir 48

**Şekil-33:** NP53 ve NP53G kodlu örneklerin 8.7 V/ $\mu$ m'lik bir elektrik alanı altında ölçülen akım yoğunluklarının zamana bağlı değişim grafiği 50

**Şekil-34:** İYTE Fizik bölümü Kuantum Aygıt Laboratuvarımızda kurulan fotoyardımlı alan emisyon ölçüm sistemi. a) ve b) Fiber optik feedthrough örnek tutucu ve haznesi c) UHV sistemi ve bu sisteme fiber optik kablo ile bağlanan UV ışık kaynağı 52

**Şekil-35:** a) NP53G kodlu örneğin 254 nm dalgaboylu UV ışığa olan tepkisi b) Örnek ve aygıt yapısının şematik gösterimi. c) UV ışık altında örneğin enerji bant diyagramı 54

## ÖZET

Proje kapsamında yapılan deneylerle, Silikon Karbür (SiC) yarıiletkeninin üstün malzeme özelliklerinin ve grafen yapısının muazzam alan emisyon özelliğinin biraraya getirilmesiyle, SiC nanotel/karbon nanotüp yapılı bir elektron kaynağının üretimi yapılmıştır. SiC nanotel/karbon nanotüp heteroyapısının fabrikasyonu nanoküre litografisi, reaktif iyon aşındırma ve epitaksiyel grafen büyütme gibi bir dizi ardışık metod kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nanofabrikasyonu yapılan elektron kaynağının vakum ortamında uygulanan sürme elektrik alanlar altında, alan emisyon tünelleme akım değerleri saptanmıştır. Bu deneyler farklı en/boy oranlarına sahip bir dizi SiC nanotel örneği için tekrarlanarak, alan emisyon eşik potansiyel değeri en düşük, yüksek akım yoğunluklu elektron demeti oluşturan elektron kaynağının yapısal ve elektriksel özellikleri belirlenmiştir. Bu ölçümler UV ışık etkisi altında tekrarlanarak, SiC yarıiletken kristalinde açığa çıkan fotoelektronların alan emisyon elektron akımına katkısı incelenmiştir.

Literatürdeki örneklerle karşılaştırıldığında, proje kapsamında üretilen SiC nanotel/karbon nanotüp heteroyapısının çok daha az bir enerji ile (düşük elektrik alan) yüksek koherentlikte ve yüksek akım yoğunluklarında elektron demeti yaydığı bulunmuştur. Özellikle en/boy oranı 10'un üzerinde olan ve çeperleri grafenleştirilmiş SiC nanotel örneklerinden elde edilen alan emisyon akım yoğunluğunun, UV ışık altında çok daha yüksek değerlere ulaşabildiği gösterilmiştir. Tamamlanan proje ile üretimi yapılan nanoyapılandırılmış hibrit alan emisyon kaynağı üzerine gerçekleştirilen bu araştırmayla, ülkemizin ihtiyaç duyduğu teknolojik altyapı ve bilgi birikimine katkı sağlandığı düşünülmektedir. Verimi yüksek bir alan emisyon elektron kaynağının yerli imkânlarla üretilip geliştirilmesinin, proje raporu önsözünde bahsedilen teknolojik cihazların imal edilmesi konusunda ülkemizin dışa bağımlılığını azaltması beklenmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Silikon Karbür, Nanotel, Grafen, Alan Emisyonu, Elektron Kaynağı

## ABSTRACT

By means of the experiments carried out in this project, we have produced an electron source out of SiC nanowire/carbon nanotube hybrid structure. The produced electron source brings together the superior material properties of SiC semiconductors and the tremendous field emission characteristics of graphene. The fabrication of the SiC nanowire/carbon nanotube heterostructure was accomplished using a number of sequential methods such as nanosphere lithography, reactive ion etching and epitaxial graphene growth technique. Field emission current of produced samples were determined under electric fields in vacuum conditions. The experiments were repeated for a series of SiC nanowires with different aspect ratios to determine the structural and electrical properties of the electron source forming the lowest current density electron beam with the lowest field emission threshold potential. The measurements were also repeated under the effect of UV light illumination. The contribution of the photoelectrons, generated in SiC semiconductor crystal, to the emission electron current of the samples was also investigated.

Compared with the literature examples, we found that SiC nanowire/carbon nanotube heterostructure emits electron beams with high density and high coherency and requires much less energy (low electric field). It has been shown that the field emission current density obtained from SiC nanowire specimens with an aspect ratio of more than 10 and whose surfaces have been graphitized can reach much higher values under UV light. It is believed that this research carried out on the emission source of nano-structured hybrid materials produced within the scope of this project contributed to the technological infrastructure and knowledge needed by our country. It is expected that the production and development of a high efficiency field emission electron source with local resources will reduce the external dependency of our country in the production of the technological devices mentioned in the preface of this project report.

**Keywords:** Silicon Carbide, Nanowire, Graphene, Field Emission, Electron Source



# 1. SONUÇ RAPORU ANA METNİ

## 1.1. Giriş ve Literatür Özeti

Fowler Nordheim Tünellemesi adıyla bilinen, üçgen bir bariyerle karşılaşan bir elektronun bariyer dışında bulunma ihtimalinin sonlu bir sayıya eşit olduğu tünelleme adı verilen kuantum mekaniksel ilkeye dayanan elektron kaynakları, alan emisyon kaynakları olarak adlandırılır [1]. Bu tip elektron üreteçleri ile yüksek monokromatik özelliğe sahip, ince ve koherent elektron demeti elde edilebildiğinden, ısı yoluyla enerjileri artmış olan elektronların bu potansiyel bariyerinin üzerinden atlayarak vakum ortamına salındığı termiyonik elektron kaynaklarına nazaran daha çok tercih edilmeye başlamıştır.

Alan emisyon elektron kaynaklarında elektronlar yüksek vakumda, yüksek elektrik alan altında, kaynak olarak kullanılan malzemenin iş fonksiyonundan kaynaklanan potansiyel bariyerini tünelleyerek anoda doğru hızlandırılır. Fowler-Nordheim tünellemesi olarak bilinen bu etkinin gerçekleşebilmesi için  $3000 \text{ V}/\mu\text{m}$  gibi çok yüksek elektrik alanlar gerekmektedir, ancak yüksek en/boy oranına sahip nanoyapılardaki elektrik alan iyileştirmesi sayesinde bu değer  $5-7 \text{ V}/\mu\text{m}$  gibi düşük değerlere indirilebilmiştir.

Ticari olarak alan emisyon elektron kaynakları yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskopları, X-ışını üreteçleri, vakum ortamında çalışan mikroelektronik aygıtlar ve alan emisyon ekranları gibi ileri teknoloji ürünlerinde tercih edilmektedir. Alan emisyon aygıtlarının yaygınlaştırılması, maliyetlerinin düşürülmesi ve daha düşük voltajlarda yüksek ve stabil akım üretebilen alan emisyon kaynaklarının geliştirilmesi için pek çok farklı malzeme üzerinde araştırmalar sürmektedir.

Alan emisyon kaynağı olarak sıkça araştırılan malzemelerden biri karbon nanotüpleridir. Karbon nanotüpler, tamamen altıgen kristal örgü üzerine yerleşmiş, birbirilerine  $sp^3$  hibritleşmesiyle bağlı karbon atomlarından oluşan, içi boş, tek atom kalınlığındaki silindirlerdir. Kapalı uçlu ya da açık uçlu şekilde bulunabilecekleri gibi, tek silindir (tek duvarlı) ya da iç içe geçmiş birçok silindir (çok duvarlı) şekilde de bulunabilirler. 10-50 nm arasında çapa sahip, boyları  $10 \mu\text{m}$ 'ye ulaşabilen çok duvarlı karbon nanotüpler ilk olarak 1991 yılında Iijima tarafından gözlenmiştir [2]. 1993 yılında çapları 1 nm, boyları ise  $100 \mu\text{m}$ 'ye ulaşan tek duvarlı karbon nanotüpler rapor edilmiştir [3,4]. Bu tek boyutlu nanomalzemenin kendine has fiziksel ve kimyasal özellikleri bulunmaktadır. Karbon nanotüpler yüksek en/boy oranları, düşük iş fonksiyonları ve çok iyi iletken olmaları sebebiyle alan emisyon kaynağı olarak kullanılmaya oldukça elverişli malzemelerdir. Bu sebeple alan emisyon araştırmalarının büyük bir bölümünü

karbon nanotüp bazlı alan emisyon kaynakları oluşturmaktadır. Yapılan araştırmalar ve modellemeler açık uçlu karbon nanotüplerin alan emisyon özelliklerinin kapalı uçlu karbon nanotüplere göre daha iyi olduğunu, aynı zamanda çok duvarlı karbon nanotüplerin daha stabil olmaları nedeniyle alan emisyon kaynağı olarak kullanılmaya daha elverişli olduğunu göstermiştir [5]. Karbon nanotüpler kullanılarak düşük elektrik alanlarda yüksek alan emisyon akımları elde edilebilmektedir. Ancak karbon nanotüpler farklı alttaşlar üzerine alındığında dikey durumlarını kaybederler [6]. Uygulanan yüksek elektrik alan altında karbon nanotüplerin pek çoğu dikey konuma geçseler de yüzeyde emisyon yapan karbon nanotüp sayısı kısıtlı kalmaktadır. Bu sorunun çözülebilmesi için grafen üzerinde CVD metoduyla dikey olarak üretilen karbon nanotüp demetleri elde edilmiş ve bu yapı direkt olarak cam alttaşa aktarılmıştır [7]. Karbon nanotüplerden oluşan demetlerde birbirine çok yakın olan karbon nanotüpler perdeleme etkisi göstermekte ve demetin orta kısmından elde edilen alan emisyon akımı düşük olmaktadır, yani elde edilen elektron akımı demetin kenar kısımlarında kalan karbon nanotüplerden gelmektedir [8]. Buna ek olarak yüksek elektrik alan altında karbon nanotüplerin bağlı oldukları alttaştan koparak katoda yapıştıkları, bu nedenle alan emisyon akımının azaldığı rapor edilmiştir [7].

Alan emisyon kaynağı olarak araştırılan bir diğer malzeme ise 2010'da Nobel fizik ödölüne layık görülen grafendir [9]. Grafen, tek atom kalınlığında,  $sp^2$  hibritleşmesi yapmış, altıgen kristal örgü üzerine dizili karbon atomlarından oluşan, 0 bant aralıklı bir yarıiletkendir. K noktalarında lineer dağılma ilişkisi gösterdiğinden elektronlar kütesiz parçacıklar gibi davranmakta ve malzemenin yüksek saf hareketliliğe sahip olmasına yol açmaktadır. Elde edilen en ince malzeme olan grafen, yüksek optik geçirgenliği, üstün mekanik dayanımı, yüksek ısı iletkenliği, oda şartlarında yüksek elektrik iletkenliği gibi özellikleri nedeniyle pek çok alanda kullanılmaya elverişlidir. Keskin kenar yapıları nedeniyle grafenin iyi bir alan emisyon kaynağı olacağı düşünölmektedir. Grafen oksit [10] ve grafen filmler [11], tek katman grafen [12], grafen nanopullar [13] ve dik duran grafen filmlerin [14] alan emisyon özellikleri incelenmiştir. Farklı alttaşlara aktarılabilen kimyasal buhar çöktürme yoluyla elde edilmiş grafen çoğunlukla alan emisyon kaynağı olarak araştırılmıştır. Burada karşılaşılan en büyük problem, yüzeye aktarılan grafen filmlerin yüzeyde yalnızca nanometre boyutlarında topografik farklılıklar gösterecek kadar düz biçimde alttaşa tutunmasıdır. Yüksek en/boy oranına sahip olmayan yapılarda elektron alan emisyonu gözlenmesi için çok yüksek elektrik alanlar gerekmektedir. Aktarıldığı yüzeyde 300 nm'ye varan kırışıklıklar bulunan çok katman grafende düşük de olsa alan emisyon akımı rapor edilmiştir [15]. Farklı transfer teknikleri kullanılarak yüzeyde elde edilen 25 nm'den daha dar, 30-45 nm boyundaki grafen finlerinden de alan emisyon akımı elde edilebilmiştir [16]. Grafen altyapılı alan emisyon kaynaklarının en büyük problemi, yüksek en/boy oranına sahip yapılar elde edebilmektir.

Alan emisyon kaynağı olarak, karbon bazlı malzemelerin yanında çeşitli yarıiletkenler de çalışılmıştır. Bunlardan biri de geniş bant aralıklı yarıiletkenlerden biri olan silisyum karbürdür. UV bölgede foto-aktif bir malzeme olan silisyum karbür yüksek termal iletkenliğe sahip oluşu, radyoaktiviteye direnci ve yüksek mekanik mukavemeti sebebiyle sert çevresel koşullarda çalışabilmeye elverişlidir. Silisyum karbür doğada 250 farklı politipte bulunmaktadır. Bu politipler istiflenme dizilimleri ve kristal örgü yapıları esas alınarak adlandırılırlar. Örneğin, 6H-SiC politipi altıgen kristal örgüye ve altılı istiflenme dizilimine sahiptir. Isıya dayanıklı karakteri ve yüksek akımlara dayanıklılığı nedeniyle silisyum karbür altaşın alan emisyon özellikleri de araştırılmaktadır. Yüksek bant aralığına sahip silisyum karbürün n tipi katkılanması iş fonksiyonunu düşürerek malzemenin alan emisyon özelliklerini artırmaktadır. N tipi katkılanmış 6H-SiC altaş farklı biçimlerde aşındırılarak yüzeyde en/boy oranı yüksek yapılar elde edilmiş ve bu yapıların alan emisyon karakterleri incelenmiştir ve yüksek en/boy oranına sahip n tipi 6H-SiC kullanılarak yüksek alan emisyon akımları elde edilebileceği görülmüştür [17].

Silisyum karbürün bir diğer özelliği ise epitaksiyel olarak üzerinde grafen büyütülebilmesidir. Ultra yüksek vakum altında, yüksek sıcaklıklarda tavlendiğinde silisyum atomları süblimleşerek altaşın üzerinde grafen yapısı bırakmaktadır. Tavlama süresi değiştirilerek alltaş üzerinde büyüyen grafenin katman sayısı ayarlanabilmektedir.

Projemizde n-tipi silisyum karbür (SiC) altaş kullanılarak SiC nanosütunlarının nanoküre litografisi olarak adlandırılan yöntemle elde edilmesi sağlanmıştır. Sonrasında bu nanosütunların üzerinde/etrafında, ultra yüksek vakumda (UHV) tavlama yöntemiyle grafen büyütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Üzerinde grafen büyütme işlemi yapılmamış SiC nanosütunlarının yine UHV ortamında elektron alan emisyon karakteristikleri araştırılmıştır.

## **1.2. Gereç ve Yöntemler**

### **1.2.1. Nanoküre Litografisi ile SiC Üzerinde Gölge Maske Geliştirilmesi**

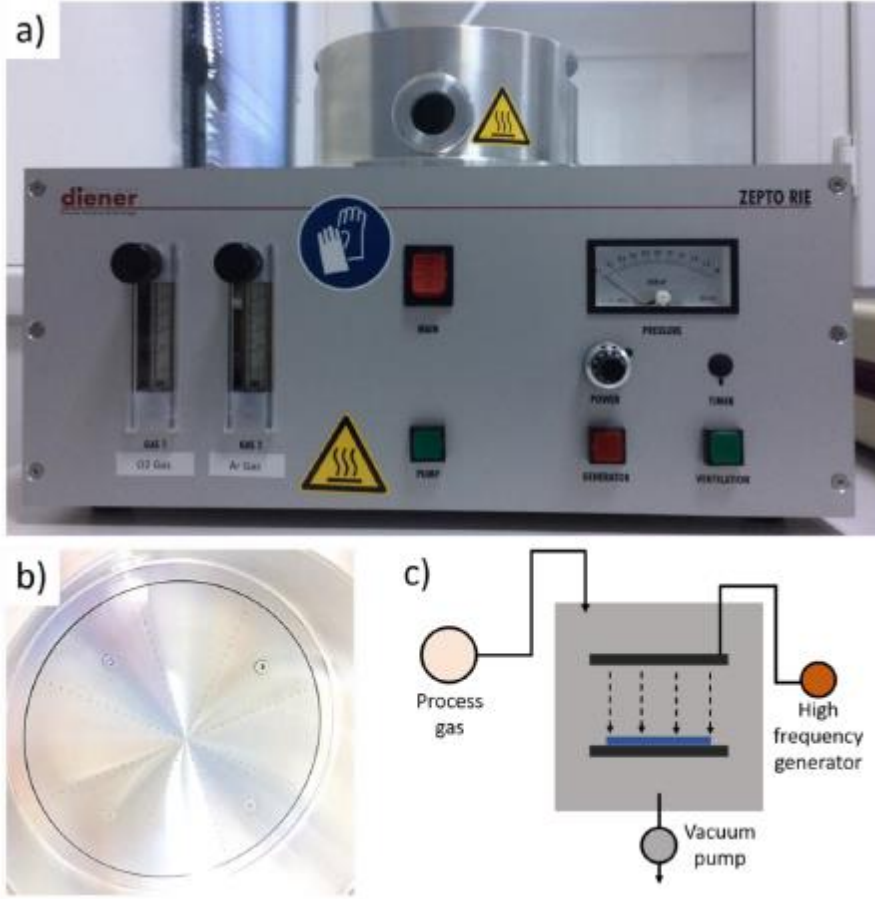
Silisyum karbür üzerinde nanosütunların elde edilebilmesi nanoküre litografisi ve reaktif iyon aşındırma tekniği birlikte kullanılmıştır. Reaktif iyon aşındırma bir kuru aşındırma yöntemidir ve genellikle uygun olarak maskelenmiş yarıiletkenler üzerinde çeşitli örüntüler elde etmek için kullanılır. Bu teknikte, aşındırılacak malzeme vakum ortamında plazma hâlindeki iyon bombardımanına tutularak iyonlarla etkileşen kısımların aşındırılması sağlanmaktadır. Kuru aşındırma, ıslak aşındırmadan farklı olarak belirli bir doğrultuda ve anizotropiktir, dolayısıyla mikron altı yapıları elde etmekte kullanılmaktadır. Plazma gazı aşındırmak istenen malzemeye

uygun olarak seçilmelidir. Reaktif iyon aşındırma yapılabilmesi için öncelikle bir gölge maske oluşturulmalıdır. Gölge maske, aşındırılmak istenen alttaşı için seçilen plazma gazına dayanıklı bir malzemeden yapılmalıdır.

Bu projede, gölge maske olarak polistiren (PS) nanokürelerin kullanılmıştır. Polistiren, stiren monomerinin polimerizasyonu ile yapılan katı ve saydam bir plastik hammaddedir. Polistiren nanoküreler, çapları birkaç yüz nanometreden birkaç mikrometreye kadar ulaşan malzemelerdir. Alttaşı üzerinde kendiliğinden paketlenme özelliğine sahip olduklarından fotolitografi yöntemlerine ihtiyaç duyulmaksızın bir maske oluşturabilirler. Aynı veya birbirine oldukça yakın boylarda ve geometride olan parçacıklar entropik boşalma ve yerçekiminin etkisiyle geniş alanlar boyunca altıgen olarak sıkı paketlenmektedirler. Bu paketlenme, sedimentasyon, dikey biriktirme ve spin kaplama gibi pek çok yöntemle elde edilebilmektedir. Diğer tekniklere göre daha hızlı sonuç verdiği için projemizde spin kaplama yöntemi tercih edilmiştir.

Kendiliğinden dizilim maskesinin oluşturulacağı 4 mm x 10 mm 6H-SiC boyutundaki alttaşlar ilk olarak aseton, isopropanol (IPA) ve deiyonize su (DI) içerisinde 15'er dakika, her kimyasaldan sonra durularak ultrasonik banyoda temizlenmiştir. PS nanokürelerin kendiliğinden dizilimi için yüzey hidrofiliği önemli bir faktördür ve 6H-SiC hidrofobik bir yüzeye sahiptir. Yüzeyin hidrofilik hâle getirilmesi için örneklerin silikon termine yüzlerine 10 dakika boyunca oksijen plazma uygulanmıştır. Oksijen plazma, yüzeye hidroksil iyonları bağlayarak hidrofilik bir yüzey elde edilmesini sağlamaktadır. Oksijen plazma sistemi olarak İYTE Fizik bölümü Kuantum Aygıt Laboratuvarımızdaki Diener Zepto RIE sistemi kullanılmıştır (Şekil-1) ve yüzey hidrofiliği için bu sistemde optimize edilen parametreler Tablo-1'de verilmiştir.

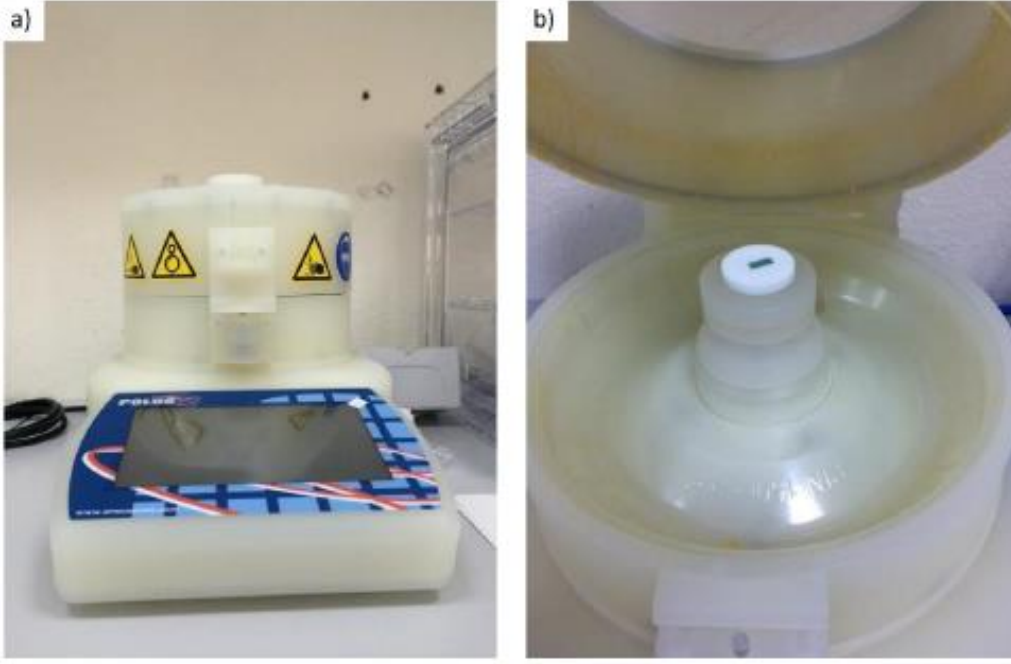
Yüzey hidrofilik hâle getirildikten sonra, 500 nm çaplı, %10 derişimli DI çözeltisi içerisinde bulunan küreler 1:1 oranda etanol ile karıştırılarak 10 dakika boyunca ultrasonik banyoda titreştirilmiştir. Bu şekilde, dolapta beklemekteyken yan yana gelmiş olabilecek kürelerin birbirlerinden ayrılması sağlanmıştır. Daha sonra spin kaplama parametreleri optimize edilerek en geniş alanda tek katmanlı altıgen paketleme elde edilen parametreler bulunmuştur. Spin kaplama cihazı (Şekil-2) ve elde edilen parametreler Tablo-2'de verilmiştir.



**Şekil-1:** Diener Zepto RIE Oksijen/Argon plazma sistemi.

**Tablo-1:** 6H-SiC silisyum termine yüz için yüzey hidrofiliği parametreleri

Altaş	Güç (W)	Gaz Akısı (lt/sa)	Süre (sn)	Basınç (mbar)
6H-SiC (Si yüzü)	30	0.5	600	0.9

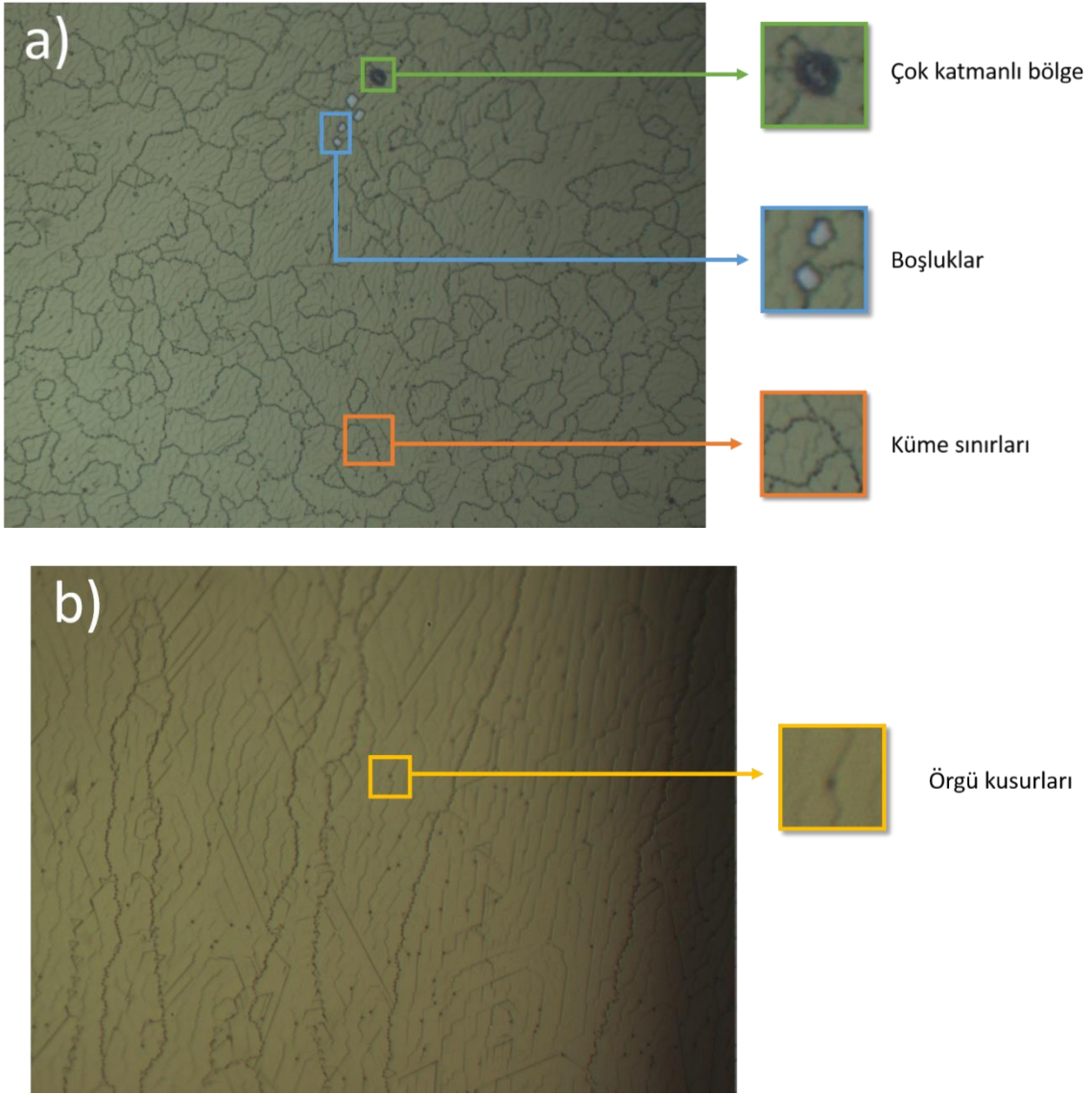


**Şekil-2:** a) Spin kaplama cihazı ve b) Spin kaplama örnek haznesine yerleştirilen 6H-SiC alttaşı.

**Tablo-2:** 6H-SiC Si yüzünde 500 nm çaplı PS nanoküreler için kendiliğinden dizilim spin kaplama parametreleri:

Alttaş	PS Solüsyonu : Etanol oranı	1. aşama (rpm)	2. aşama (rpm)	3. aşama (rpm)
6H-SiC (Si yüzü)	1:1	400	1000	8000
<b>Süre (s):</b>		20	20	60

Spin kaplama optimizasyonu için pek çok parametre denenmiş olup, üç aşamalı kaplama yönteminin en iyi sonucu verdiği görülmüştür. Alttaş üzerine 20 µl etanol/PS karışımı damlatılmış ve üç aşamalı spin kaplama uygulanmıştır. 400 rpm, 20 saniyelik ilk aşama damlatılan solüsyonun yavaşça tüm yüzeye yayılmasını sağlamaktadır, hemen ardından gelen 1000 rpm 20 saniyelik ikinci aşama, yüzey üzerindeki solüsyonun daha eşit yayılmasını sağlar. Son aşama olan 60 saniyelik 8000 rpm ise yüzeydeki fazlalık solüsyonun ve kürelerin atılmasını, yüzeyde tek katman halinde, altıgen paketlenmiş PS nanoküreler kalmasını sağlamaktadır. Bu yöntemle elde edilen tek katmanlı dizilimin optik mikroskop görüntüleri Şekil-3'de verilmiştir.

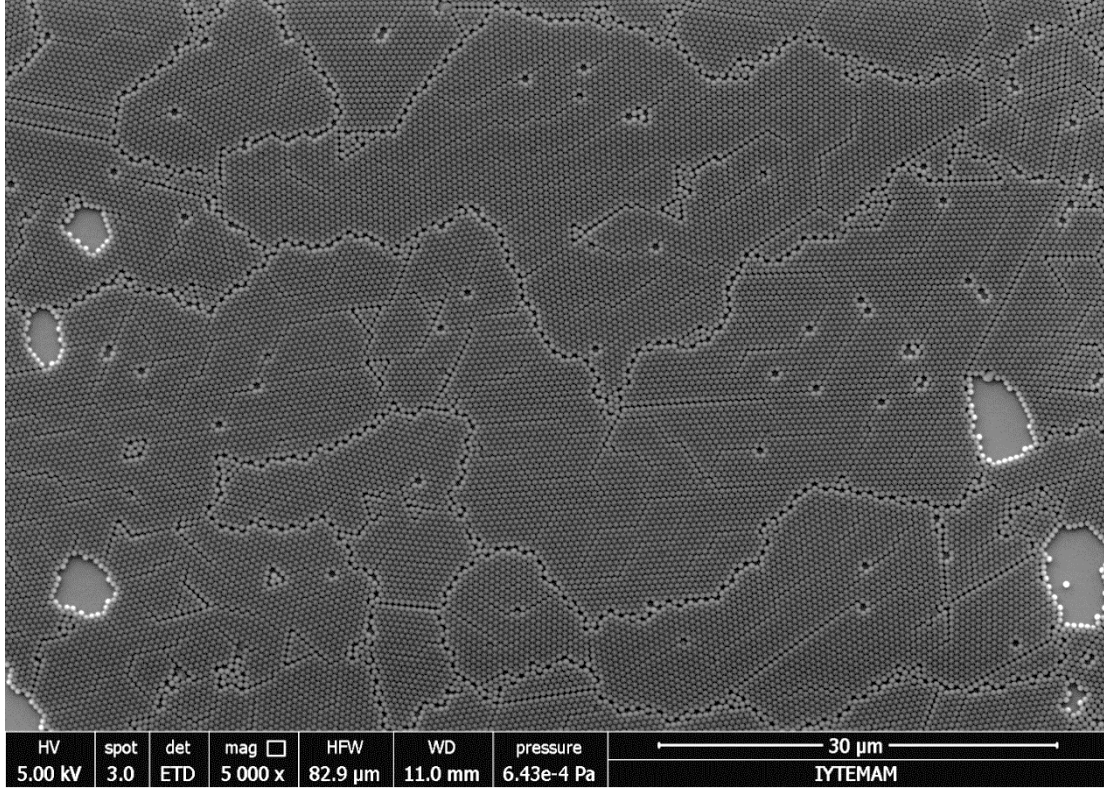


**Şekil-3:** Kendiliğinden dizilim parametreleri uygulanmış örneklerin a) 50x b) 100x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri

Örneklerimizin optik mikroskop görüntüleri laboratuvarımızda bulunan Optika B-600 MET optik mikroskop ve mikroskoba entegre OptikamB5 dijital kamera ile elde edilmiştir. Şekil 3'te de görülebileceği gibi 500 nm çaplı PS kürelerin kendiliğinden paketlenmiş yapıları optik mikroskop altında rahatça tayin edilebilmektedir. Tayin edilen yapıların doğruluğunun kanıtlanması için örneklere Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ile bakılmıştır. Elde edilen SEM görüntüleri (Şekil-4), optik mikroskop görüntülerinden elde edilen bilgileri doğrulamaktadır.

Kendiliğinden paketlenmiş olan nanokürelerin aşındırma maskesi olarak kullanılabilmesi için çaplarının küçültülerek aralarının açılması gerekmektedir. Aksi takdirde plazma gazı yarıiletkenin yüzeyine ulaşmayacağından istenen nanosütun yapıları elde edilemez. PS

küreler, oksijen plazma uygulanarak aşındırılabilir [18]. Oksijen plazma sırasında kürelerin yarıçapları küçülürken pozisyonları neredeyse aynı kalmakta, böylece küreler arasındaki mesafe artmaktadır. Aşındırma olgusunun incelenmesi için 500 nm çaplı PS kürelerin damlatıldığı örnekler üzerinde farklı parametreler, Diener Zepto RIE sisteminde oksijen plazma ile denenmiştir. En iyi çalışan parametre Tablo-3'te verilmektedir.



**Şekil-4:** SiC tabanı üzerinde kendiliğinden dizilim parametreleri uygulanmış tek katmanlı PS nanokürelerin SEM ölçümü

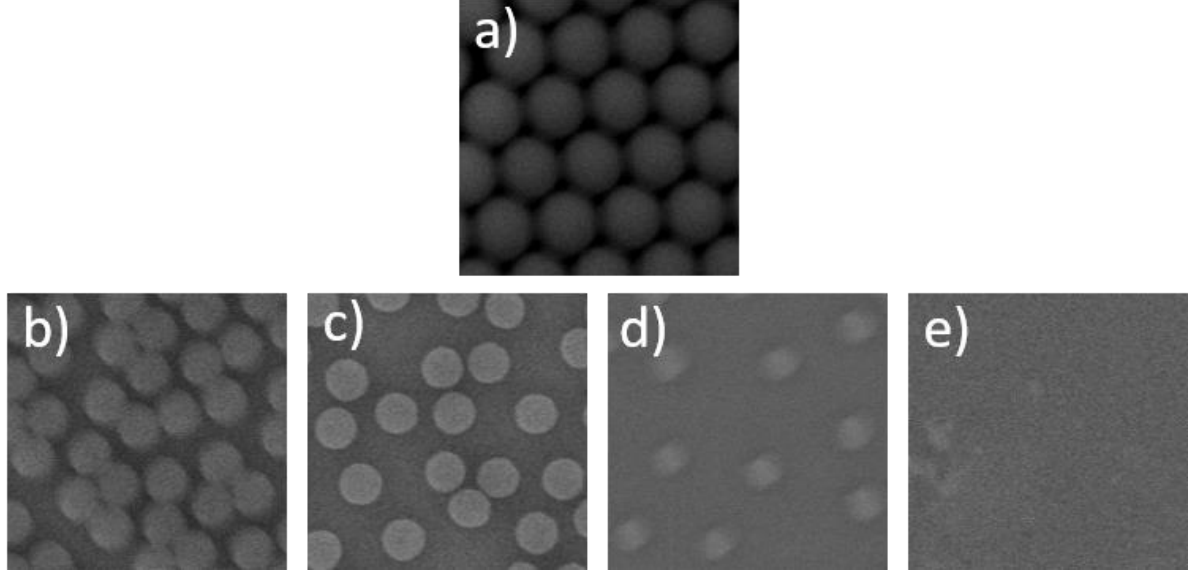
**Tablo-3:** 500 nm PS kürelerin çaplarının küçültülmesi için uygulanan oksijen plazma aşındırma parametreleri

Malzeme	Güç (W)	Gaz Akısı (lt/sa)	Basınç (mbar)
500 nm PS	40	0.5	0.9

Yapılan deneyler sonucunda en homojen küçültme işleminin, oksijen plazma 150 saniyelik setler halinde uygulandığında elde edildiği görülmüştür. Aşındırma setler halinde yapılmadığında kürelerin çapları lineer bir değişim göstermemiş, aşındırma süresi uzadıkça kürelerin çapları hızla küçülmüş ve bir süre sonra küreler eriyerek yapıları bozulmuştur. Bu nedenle aşındırma Tablo 3'te verilen parametrelerde 150 saniye boyunca yapılmış, vakum kırılarak yüzeyin pasive edilmesi sağlanmış, daha sonra yine 150 saniyelik aşındırma ve



pasivasyon aşamaları hâlinde devam etmiştir. 150 saniye (1 set), 300 saniye (2 set), 450 saniye (3 set) ve 600 saniyelik (4 set) aşındırma yapılan örneklerin SEM görüntüleri (Şekil-4 ve 5) alınarak kürelerin çaplarının istatistikleri çıkarılmış, aşındırma süresine bağlı olarak yarıçap değişimi grafiği çizilmiştir (Şekil-6).

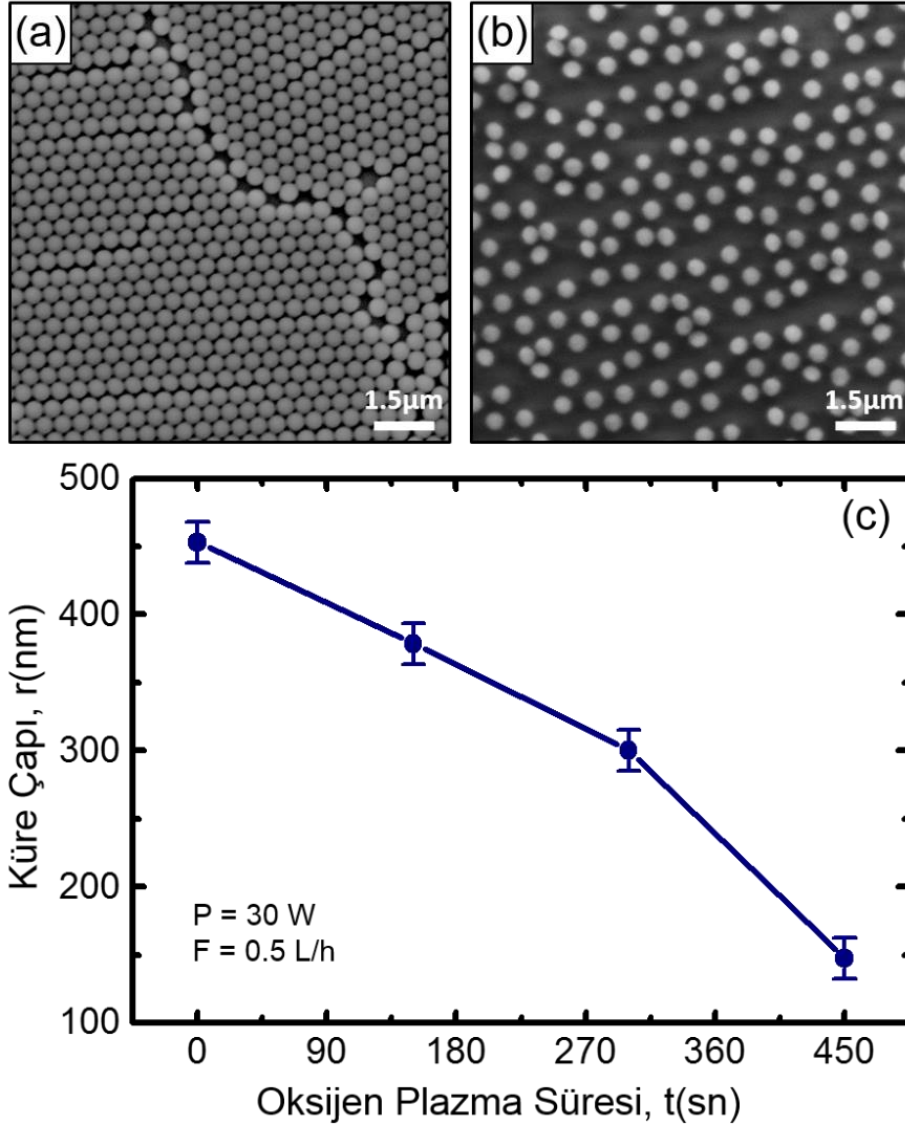


**Şekil-5:** 500 nm PS kürelerin a) hiç aşındırma uygulanmamışken b) 150 sn aşındırma ardından c) 300 sn aşındırma ardından d) 450 sn aşındırma ardından e) 600 saniye aşındırma ardından SEM görüntüleri. (Büyütme 25000x)

Şekil-5'te aşındırma işlemi yapıldıktan sonra kürelerin SEM görüntüleri verilmektedir. 400 saniye, yani üçüncü setin sonuna kadar küreler bozulmadan kalmış, ancak 600 saniye, 4 set aşındırma uygulanan küreler özelliklerini kaybetmiştir. Elimizdeki verilere göre elde ettiğimiz istatistikler Tablo-4'te verilmektedir.

**Tablo-4:** 500 nm PS nanoküreler için oksijen plazma aşındırma istatistikleri

Süre (sn)	Ortalama Değer (nm)	Standart sapma (nm)	Minimum değer (nm)	Maksimum değer (nm)
0	452	10	429	466
150	378	7	356	388
300	300	5	288	310
450	146	8	125	166
600	-	-	-	-



**Şekil-6:** a) Oksijen plazma aşındırmadan önce çapları ortalama 452 nm olan PS nanokürelerin SEM görüntüsü. b) 450 sn.'lik aşındırma işleminden sonra çapı küçültülen PS nanokürelerin SEM görüntüsü. Uygulanan aşındırma parametreleri için PS nanokürelerin çaplarının Oksijen plazma aşındırma süresine göre değişim grafiği

Elde edilen verilerden yola çıkılarak, nanokürelerin çaplarının 300 nm'ye küçültülmesine karar verilmiştir. 6H-SiC, Si yüzü kullanılarak hazırlanan, kendiliğinden dizilim yapılmış örneklere 2 set, toplam 300 saniye oksijen plazma uygulanarak tasarlanan aşındırma maskesi hazırlanmıştır.

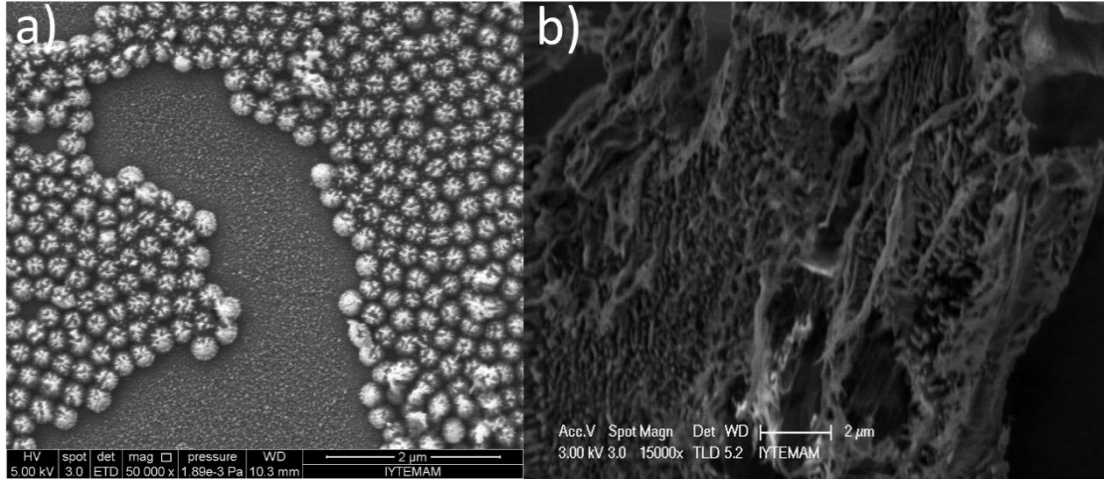
6H-SiC alttaşını aşındırmak için sıklıkla kullanılan gazlardan biri kükürt hekzaflorürdür ( $\text{SF}_6$ ). Literatürde, bu gaz kullanılarak yapılan reaktif iyon aşındırma ile derin yapılar elde edilebildiği görülmüştür. Bu nedenle silisyum karbür alttaşından nanosütunlar elde edilebilmesi için  $\text{SF}_6$

gazının kullanılması uygun görülmüştür. Hazırlanan örnekler Sabancı Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne (SUNUM) gönderilerek belirlenen parametrelerde aşındırma yapılması istenmiştir. SF<sub>6</sub> aşındırması için belirlenen parametreler Tablo-5'te verilmektedir.

**Tablo-5:** Nanosütunların oluşturulabilmesi için kullanılan SF<sub>6</sub> plazma parametreleri

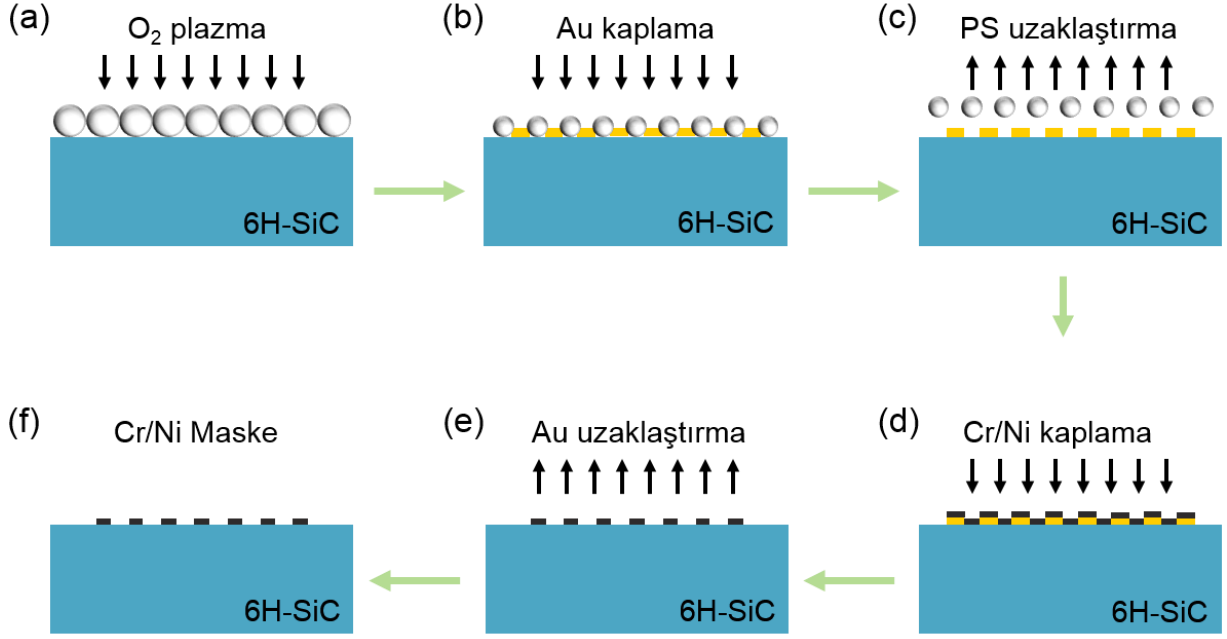
Örnek no:	SF <sub>6</sub> akısı (sccm):	Ar akısı (sccm):	Güç (W):	Basınç (mTorr):	Süre (dk):
1	10	40	300	10	5
2	10	40	300	10	1

Uygulanan aşındırma parametrelerinden sonra PS nanokürelerin SF<sub>6</sub> reaktif iyon aşındırma yöntemine uygun olmadığı, Kısa süreli aşındırmadan sonra kürelerin yapısal olarak bozulduğu, şişerek çatlama tarzı ilginç bir dokuya büründükleri, uzun süreli aşındırmadan sonra ise eriyerek birbirlerine yapıştıkları gözlenmiştir. Örneklerden alınan SEM görüntüleri Şekil-7'de verilmektedir.



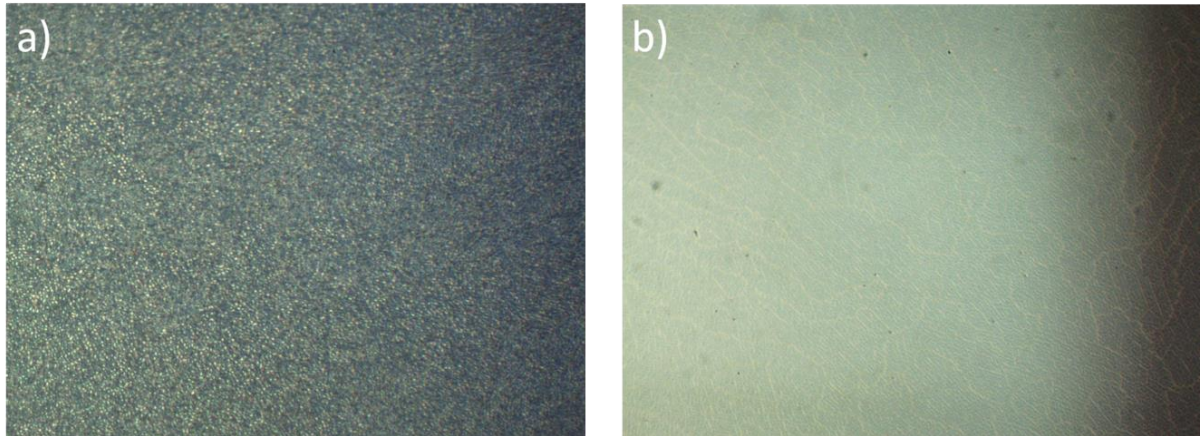
**Şekil-7:** a) Kısa süreli (2 numaralı örnek) b) Uzun süreli (1 numaralı örnek) SF<sub>6</sub> aşındırma sonrasında nanokürelerin SEM görüntüleri

Elde edilen sonuçlar PS nanokürelerin, SiC alltaşının SF<sub>6</sub> reaktif iyon aşındırma prosesine uygun olmadığını göstermektedir. Bu sonuçlar ışığında yeni bir gölge maske arayışına girilmiş, 6H-SiC alltaşının SF<sub>6</sub> reaktif iyon aşındırma prosesinde güvenle kullanılan nikel (Ni) maske ile devam edilmesi düşünülmüştür. Nano boyutta, ucuz ve kolay şekilde maskeleme yapılmasına olanak sağlayan nanoküreler kullanılarak Ni maskenin elde edilmesi için yeni bir proses geliştirilmiştir. Cr/Ni tabanlı gölge maske üretimi için geliştirilen prosesin detaylı şematik gösterimi Şekil-8'de verilmektedir.



**Şekil-8:** Cr/Ni gölge maske tasarım aşamaları

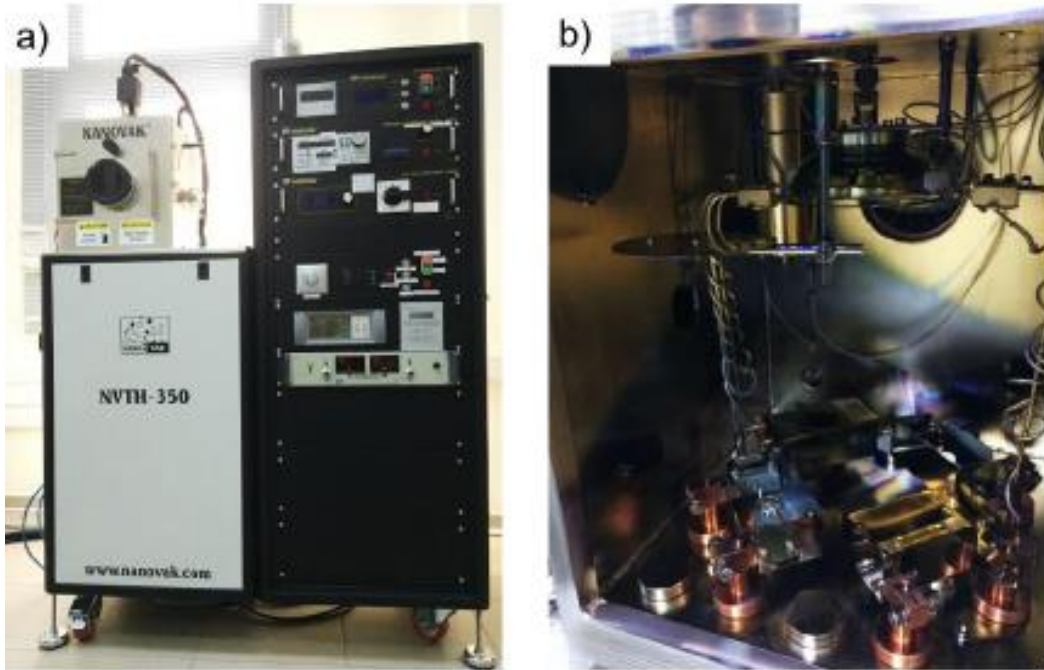
İlk olarak 6H-SiC örneğin silisyum yüzü kullanılarak önceden belirtilen parametreler ile kendiliğinden dizilim yapısı oluşturulmuş ve küreler yine önceden belirlenen parametrelere uygun olarak küçültülmüştür. Daha sonra Nanovak NVTH-350 Termal Buharlaştırma Sistemi kullanılarak (Şekil-10) örnek üzerine 40 nm, İstanbul Altın Rafinerisi'nden alınan 999 saflıkta altın buharlaştırılmıştır. Altın buharlaştırma işleminden sonra örnekler 90 saniye IPA içerisinde ultrasonik banyoda titreştirilerek nanokürelerin yüzeyden kaldırılması sağlanmıştır. Nanokürelerin kaldırılması için ultrasonik banyoda tolüene ve aseton ile de titreştirme yapılmıştır, en iyi sonuç IPA içerisinde elde edildiğinden deneylere IPA ile devam edilmiştir.



**Şekil-9:** a) Küçültülmüş PS nanokürelerin üzerine 30 nm Au kaplandıktan sonraki optik mikroskop görüntüsü (100x) b) 90 saniye IPA içerisinde ultrasonik titreştirmenin ardından mikroskop görüntüsü (100x)

Şekil-9'da da görüldüğü gibi 100x büyütme altında, optik mikroskop kullanılarak altın öncü maskenin analiz edilmesi mümkün olmaktadır. Bu maske prosesi tasarlanırken altının yüzeye tutunmama özelliği esas alındığından örneklerden birinde nanometre boyunda şekiller bulunan altın öncü maskenin alttaş üzerinden mekanik olarak sökülebilirliği incelenmiş, silikon bant kullanılarak bu maskenin yüzeyden kaldırılabilirdiği görülmüştür. Bu işlemde sonra üzerlerinde öncü altın maske bulunan örnekler 5 dakika oksijen plazma uygulanarak yüzeyde kalmış olabilecek PS kalıntılarının temizlenmesi sağlanmıştır ve bu örnekler tekrar Nanovak NVTH-350 Termal Buharlaştırma Sistemine yerleştirilerek üzerlerine 10 nm Cr/ 30 nm Ni kaplanmıştır. Ancak bu örneklerin üzerindeki maskenin silikon bant ile sökülmesi mümkün olmamıştır. Kutuplu bir malzeme olan silisyum karbürün karbon yüzünün yüzey enerjisinin silisyum yüzünün yüzey enerjisinden daha düşük olduğu bilinmektedir [19]. Bu nedenle aynı deney 6H-SiC alttaşının karbon yüzüne uygulanmış ve pozitif sonuç elde edilmiştir.

Deneylerimizde kullanılan NVTH-350 Termal Buharlaştırma Sistemi Şekil 10'da gösterilmektedir. NVTH-350 dört potalı bir termal buharlaştırma sistemidir, vakum çemberinin basıncı  $10^{-7}$  mbar seviyesine kadar düşebilmektedir ve çemberin iki yanına, örnek tutucuyla aynı hizaya yerleştirilmiş kuvars kristallerden kaplanan kalınlık hesaplanabilmektedir.



**Şekil-10:** NVTH-350 Termal buharlaştırma sistemi

6H-SiC alttaşın daha düşük yüzey enerjisine sahip C-yüzü üzerinde yaptığımız çalışmalarda karşımıza çıkan tek zorluk Si-yüzü için elde edilen kendiliğinden paketlenme parametrelerinin

C-yüzünde çalışmaması olmuştur. Bu nedenle C-yüzü için elde edilen yoğunluk düşük çıkmıştır. Bu yüz için tekrardan kendiliğinden paketlenme parametreleri çalışılmış ve yüzeyde yoğunluk yaklaşık sekiz kat artırılabilmiştir. C-yüzünde Cr/Ni aşındırma maskesi için uygulanan parametreler ve işlem basamakları aşağıda ayrıntılı biçimde listelenmiştir.

a) Kendiliğinden paketlenmenin sağlanabilmesi için öncelikle hidrofobik olan C-yüzünün hidrofilik hâle getirilmesi gerekmektedir. Düşük yüzey enerjisine sahip C-yüzü için yüzey hidrofiliğini sağlayacak oksijen plazma parametreleri araştırılarak en iyi çalışan parametreler belirlenmiştir. Yüzey hidrofiliği için Diener Zepto RIE sistemimiz kullanılmıştır. Parametreler Tablo-6'da verilmektedir.

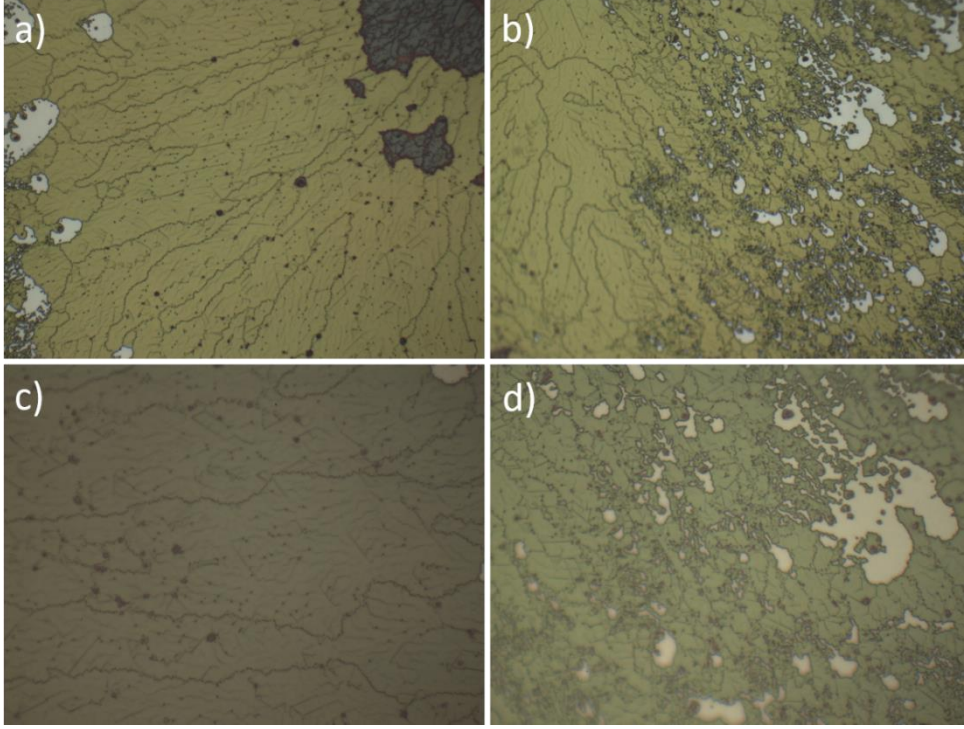
**Tablo-6:** 6H-SiC karbon termine yüz için yüzey hidrofiliği parametreleri

<b>Alttaş</b>	<b>Güç (W)</b>	<b>Gaz Akısı (lt/sa)</b>	<b>Süre (sn)</b>	<b>Basınç (mbar)</b>
6H-SiC (C- yüzü)	40	0.5	1200	0.9

b) Hidrofilik hale getirilen yüzey için kendiliğinden PS kürelerin paketlenme parametreleri tekrar belirlenmiştir. C-yüzü için daha yoğun PS küre/etanol karışımı uygulanması ve daha düşük hızlarda spin kaplama yapılması gerektiği görülmüştür. PS küreler C-yüzüne daha güçsüz tutunmakta, dolayısıyla 1:1 PS küre:etanol oranı az gelmekte ve 8000 rpm'lik dönü hızı tutunan küreleri yüzeyden atmaktadır. C-yüzü için optimize edilen spin kaplama parametreleri Tablo-7'de, elde edilen kendiliğinden paketlenme için optik mikroskop görüntüleri Şekil-11'de verilmiştir.

**Tablo-7:** 6H-SiC C-yüzünde 500 nm çaplı PS nanoküreler için kendiliğinden dizilim spin kaplama parametreleri:

<b>Alttaş</b>	<b>PS Solüsyonu : Etanol oranı</b>	<b>1. aşama (rpm)</b>	<b>2. aşama (rpm)</b>	<b>3. aşama (rpm)</b>
6H-SiC (C- yüzü)	7:1	400	1000	4000
<b>Süre (s):</b>		20	20	30



**Şekil-11:** 500 nm PS küreler için optimize edilen spin kaplama parametreleri için örneğin farklı bölgelerinden a) 50x b) 50x c) 100x d) 100x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri

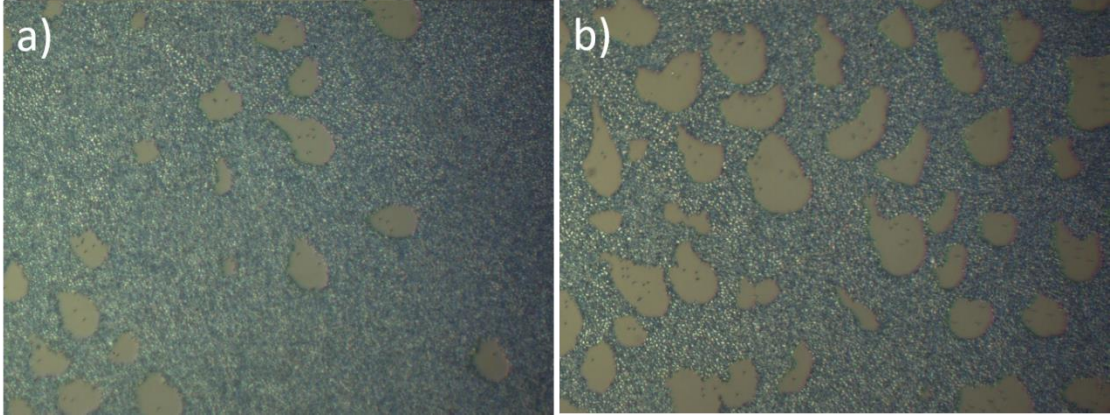
Optik mikroskop görüntülerinden de anlaşıldığı gibi C-yüzünde homojen dağılımlı bir sıkı paketleme elde etmek zordur. Ancak optimize edilen parametreler ile yüzey yoğunluğu en fazla bu kadar artırılabilmiştir.

c) Spin kaplama ile elde edilen sıkı paketlemenin ardından Tablo 4'te verilen aşındırma parametreleri kullanılarak 2 set aşındırma yapılmış ve kürelerin çapları 300 nm'ye küçültülmüştür.

d) Üzerinde çapları 300 nm'ye küçültülerek aralarının açılması sağlanmış olan PS kürelerin bulunduğu örneklerin üzerine 40 nm, 999 saflıkta altın kaplanmıştır. Termal buharlaştırma için uygulanan parametreler Tablo-8'de, örneklerin optik mikroskop görüntüleri Şekil-12'de verilmektedir.

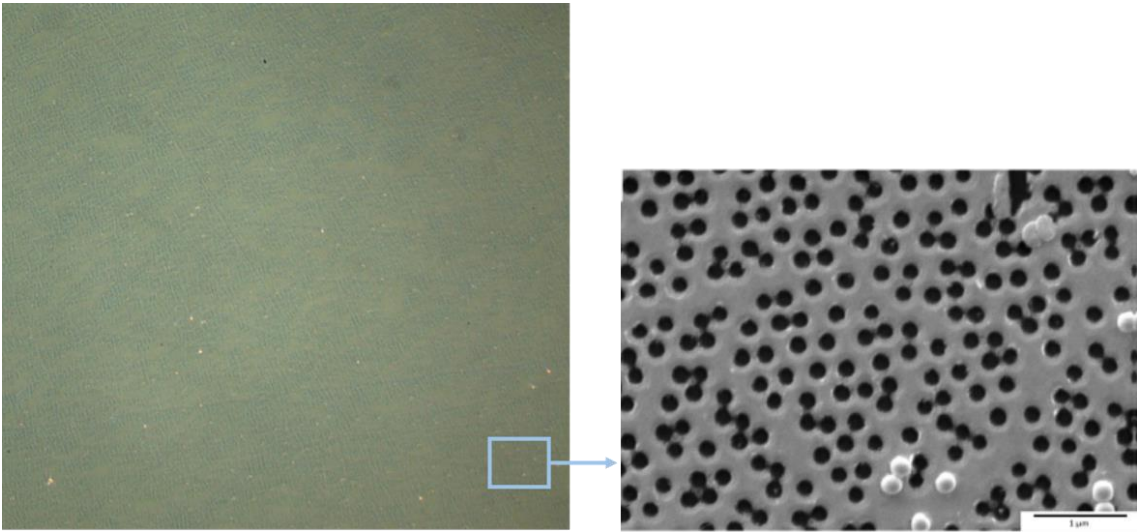
**Tablo-8:** Altın için Termal Buharlaştırma parametreleri

Malzeme	Pota	Basınç (mbar)	Güç (W)	Akım (A)	Hız (Å/sn)	Kalınlık (nm)
Altın	Tungsten bot	$2.0 \times 10^{-6}$	78	55	0.5	40



**Şekil-12:** Altın kaplandıktan sonra örneğin farklı bölgelerinden 100x büyütme altında alınan görüntüler

e) Kürelerin altın maske üzerinden çıkarılması ve istenen öncü maskenin elde edilebilmesi için örnekler 90 saniye boyunca IPA içerisinde ultrasonik banyoda titreştirilmiştir. C-yüzünde elde edilen deşikli öncü maske Şekil 13'te gösterilmektedir.



**Şekil-13:** Altın öncü maskenin 100x büyütmedeki optik mikroskop görüntüsü ve parlak bölgelerin 25000x büyütmedeki SEM görüntüsü.

Optik mikroskop altında görülen parlak bölgeler SEM altında incelenmiş ve bunların yüzeyden kaldırılamayan küreler olduğu görülmüştür. Bu durumu en aza indirebilmek için örnekler 90 saniyeden daha uzun süre ultrasonik titreşime tabi tutulmuş, ancak bu sefer altın maskenin yüzeyden kalkmaya başladığı görülmüştür. Bu nedenle örneklerin 90 saniye IPA içerisinde ultrasonik banyoda tutulmasına karar verilmiştir.



f) Kürelerin kaldırıldığı örneklere oksijen plazma yapılarak, boşlukların olması gereken yerde kalabilecek PS nanoküre artıklarının temizlenmesi sağlanmıştır. Boşlukların olması gereken yerde kalabilecek herhangi bir polistiren artığı kromun yüzeye tutunmasını engelleyerek maskenin oluşmasını önleyecektir. Kullanılan oksijen plazma parametreleri Tablo 9'da verilmiştir.

**Tablo-9:** Altın öncü maske için oksijen plazma ile yüzey temizleme parametreleri

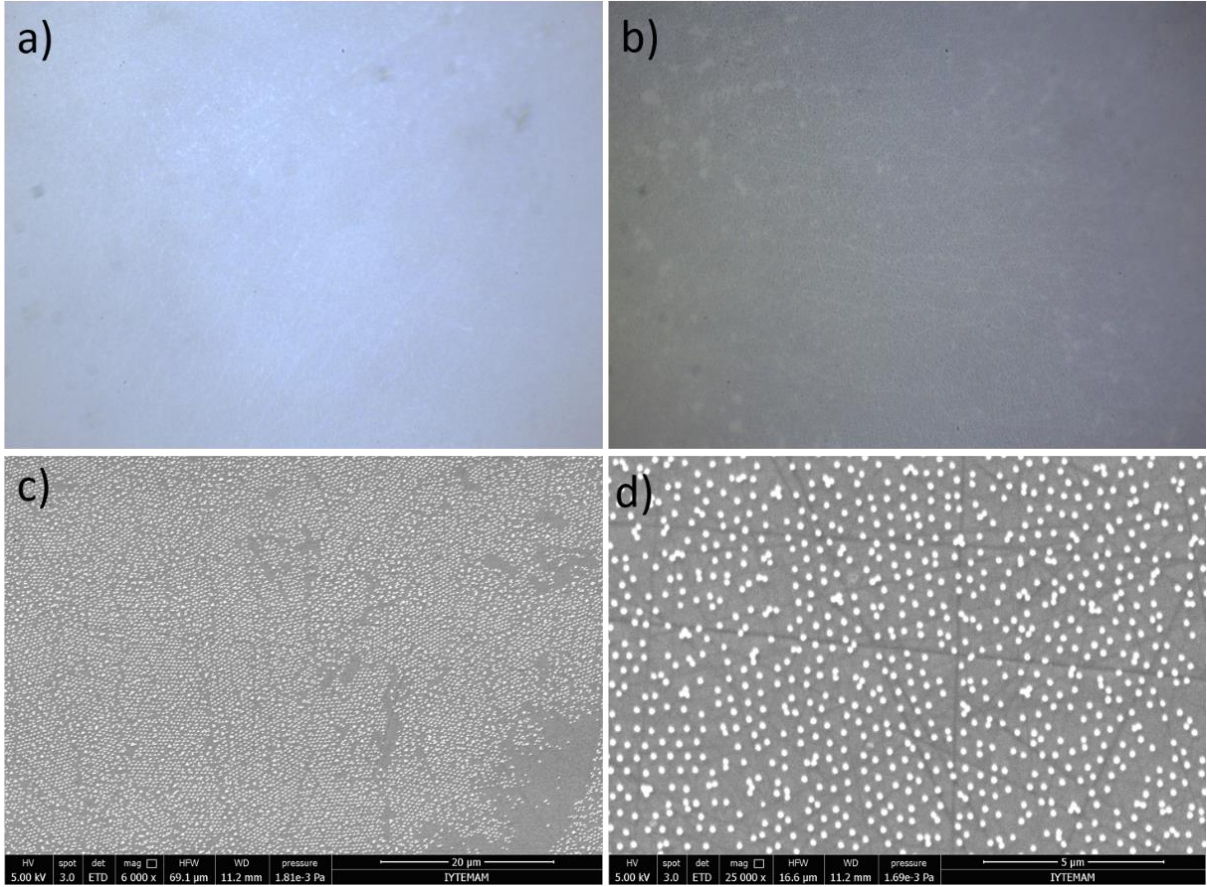
<b>Alttaş</b>	<b>Güç (W)</b>	<b>Gaz Akısı (lt/sa)</b>	<b>Süre (sn)</b>	<b>Basınç (mbar)</b>
6H-SiC (C-yüzü) ve nanodokulu altın	40	0.5	300	0.9

g) Oksijen plazma ile temizlenen örneklerin üzerine NVTH-350 Termal Buharlaştırma Sistemi ile 10 nm Cr ve 30 nm Ni kaplanmıştır. 10 nm Cr, burada nikelin yüzeye tutunmasını sağlamaktadır. Krom ve nikel için termal buharlaştırma parametreleri Tablo 10'da verilmiştir.

**Tablo-10:** Krom ve nikel için Termal Buharlaştırma parametreleri

<b>Malzeme</b>	<b>Pota</b>	<b>Basınç (mbar)</b>	<b>Güç (W)</b>	<b>Akım (A)</b>	<b>Hız (Å/sn)</b>	<b>Kalınlık (nm)</b>
Krom	Tungsten pota	$2.0 \times 10^{-6}$	262	50	0.2	10
Nikel	Alumina kaplı Tungsten Pota	$1.2 \times 10^{-6}$	111	22	0.4	30

h) Örnekler sistemden çıkartılarak üzerlerine silikon bant yapıştırılmış ve 20 saniye basınç uyguladıktan sonra bant yüzeyden çıkarılmıştır. Altın yüzeye tutunmadığından, ancak krom, nikelin 6H-SiC yüzeyine tutunmasını sağladığından, altında altın bulunan bölgeler bant ile birlikte yüzeyden kalkmış, istenen nanoboyutlardaki Cr/Ni gölge maske yüzeyde elde edilmiştir. Elde edilen maskeye ilişkin optik mikroskop ve SEM görüntüleri Şekil-14'te verilmektedir.



**Şekil-14:** Cr/Ni maskenin optik mikroskopta a) 50x b) 100x büyütmede görüntüleri, aynı örnekten c) 6000x ve d) 25000x büyütmede elde edilen SEM görüntüleri

NVTH-350 Termal Buharlaştırma Sisteminde örnek tutucu vakum çemberinin tam ortasında bulunmaktadır ve buharlaştırma potaları çemberin dört köşesine yerleştirilmiştir. Örnek tutucu, kaplamanın homojen olmasını sağlamak için dönmektedir ve buharlaşan metaller yüzeye açılı olarak gelmektedir. Bu nedenle elde edilen Cr/Ni maskedeki silindirlerin çapları nanokürelerin ilk çapları olan 300 nm'den küçük olmaktadır. Maske üzerinde yapılan istatistiklerde silindirlerin çapının ortalama 162 nm olduğu görülmüştür. İstatistiksel veriler Tablo-11'de verilmiştir.

**Tablo-11:** Cr/Ni silindirlerin çaplarına dair istatistiksel veriler

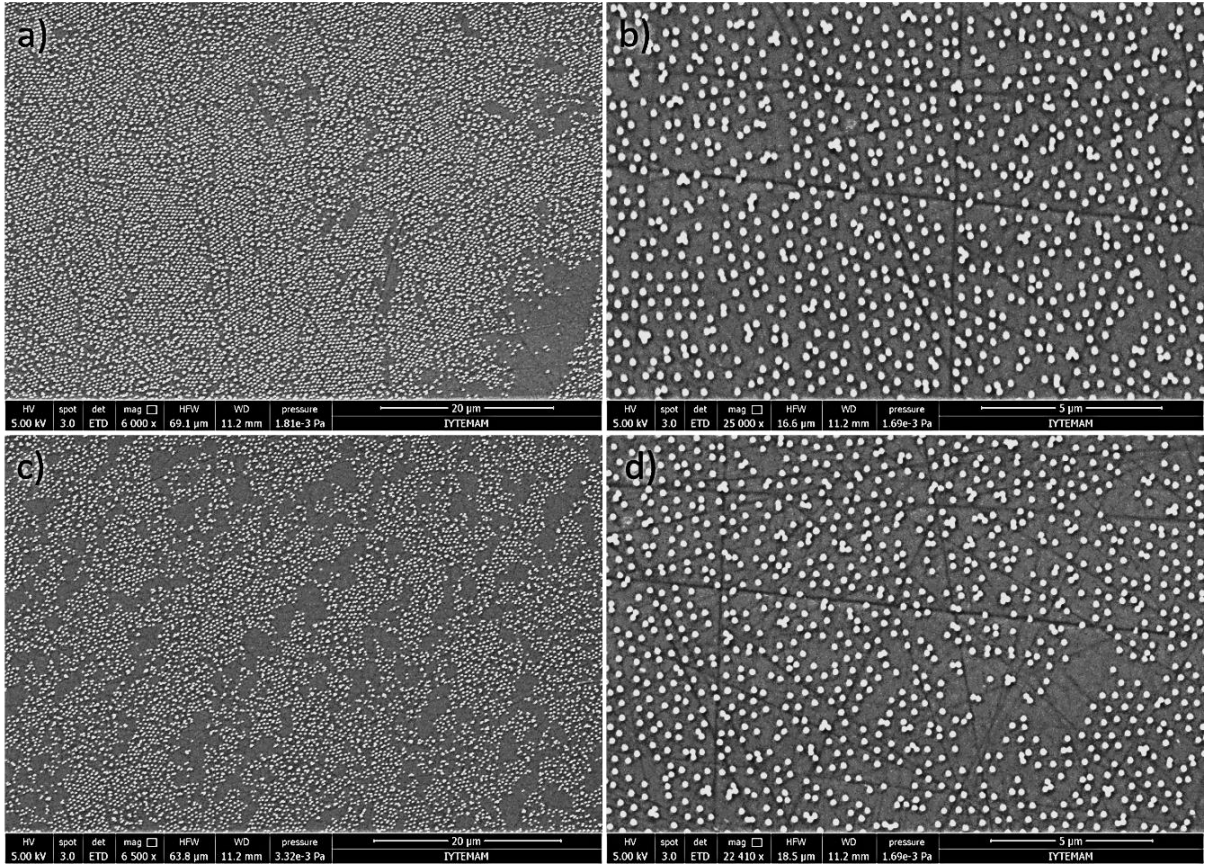
Cr/Ni (nm)	Ortalama Değer (nm)	Standart sapma (nm)	Minimum değer (nm)	Maksimum değer (nm)
10/30	162	10	138	182

Nanoküre litografisi yöntemi kullanılarak, klasik optik litografi yöntemleriyle elde edilemeyecek kadar küçük hatlara sahip Cr/Ni gölge maske, hiçbir kimyasal işleme gerek kalmadan, sadece basit bir mekanik sökme işlemi uygulanarak başarıyla elde edilmiştir. Bundan sonraki aşama örneklerin SF<sub>6</sub> reaktif iyon aşındırmaya tabi tutularak nanosütunların elde edilmesi olacaktır.

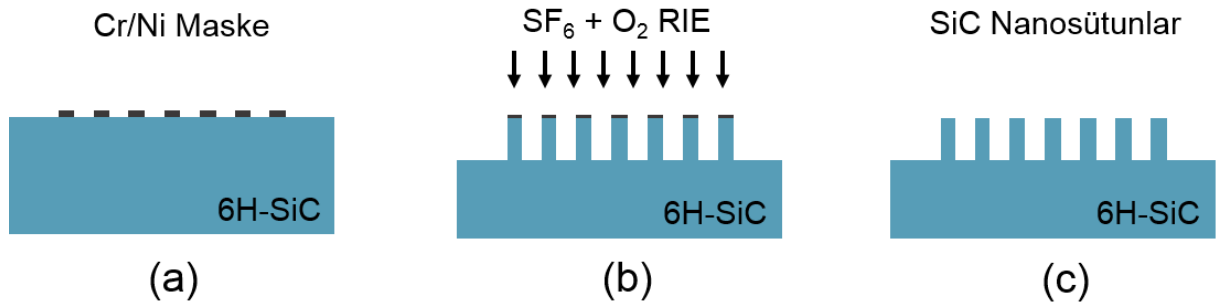
İnce yapıların olabildiğince korunması ve yüksek en/boy oranına sahip nanosütunların elde edilebilmesi için Bosch Prosesi olarak bilinen yöntemin uygulanmasına karar verilmiştir. Bosch prosesi mikroeletromekanik sistemlerde yüksek en/boy oranına sahip yapıların elde edilmesinde kullanılan bir plazma aşındırma işlemidir. Endüktif eşleşmiş plazma içerisinde florin içeren gazlar yardımıyla yapılan bu işlem yüksek en/boy oranına sahip yapıların aşındırmasında anizotropik bir profil elde edilmesini sağlamaktadır. Silisyum bazlı malzemeler için proses gazları olarak aşındırma için  $SF_6$ , pasivasyon için  $C_4F_8$  kullanılmaktadır. Bosch işleminde öncelikle  $SF_6$  gazı kullanılarak aşındırma yapılmakta, ardından  $C_4F_8$  gazı kullanılarak yüzey pasive edilmektedir. Pasivasyon işlemi sırasında  $C_4F_8$  gazı plazma içerisinde iyonlaşarak  $CF_2$  ve uzun zincirli radikaller oluşturur ve bu moleküller aşındırılmakta olan alttaşı üzerinde teflona benzer florokarbon polimeri olarak birikerek aşındırılan yapıların dik bileşenlerini ve gölge maskeyi koruyan bir katman oluşturur. Endüktif eşleşmiş plazmada iyonlar yüzeye dik gelecek şekilde yönlendirildiği için aşındırma sırasında teflon benzeri polimerin yüzeye dik bileşenlerini fiziksel olarak süpürerek alttaşa ulaşırlar. Aşındırma ve pasivasyon işlemleri sırayla tekrarlanarak istenen en/boy oranına ulaşılmaktadır. Bu şekilde yapılan aşındırmalarda elde edilen yapıların dik kenarları korunduğu için anizotropik ve yüksek en/boy oranına sahip yapılar elde edilmektedir [20].

### 1.2.2. SiC Nanosütunların Üretilmesi

6H-SiC alttaşın karbon yüzünde vakumda ısı buharlaştırma ile elde edilen toplam 40 nm kalınlığındaki Cr/Ni maskenin SEM görüntüleri Şekil-15'te, bu maskeler kullanılarak fabrikasyonu yapılan SiC nanosütunlarının şematik fabrikasyon aşamaları Şekil-16'da ve elde edilen istatistiksel veriler Tablo-12'de verilmektedir. Şekil-15'te SEM görüntüleri sunulan ve Cr/Ni ile maskelenmiş örnekler Oxford PlasmaLab System 100 ICP 300 RIE, indüktif eşleşmiş reaktif iyon aşındırma sisteminde  $SF_6$  ve  $O_2$  gazları kullanılarak aşındırmaya tabi tutulmuştur. Kuru aşındırma deneylerinde kullanılan RIE plazma sistemi Şekil-17'de gösterilmektedir.



**Şekil-15:** NP37 örneğinden alınan a) 6000x b) 25000x büyütmedeki ve NP38 örneğinden alınan c) 6500x ve d) 22410x büyütmedeki Cr/Ni adacıklarının SEM görüntüleri.



**Şekil-16:** Cr/Ni gölge maske aracılığı ve  $SF_6 + O_2$  ICP-RIE prosesleriyle SiC tabanlı Nanosütun üretiminin şematik gösterimi.

**Tablo-12:** Cr/Ni Maskenin çapları üzerinden alınan istatistiksel veriler

Cr/Ni Film Kalınlıkları (nm)	Ortalama ap (nm)	Standart sapma (nm)	Minimum ap (nm)	Maksimum ap (nm)
10/30	162	10	138	182

Oxford PlasmaLab System 100 ICP 300 RIE sistemi 300W 13.56 MHz paralel plaka RF jeneratörüne sahiptir ve sistemde ICP300 ICP kaynağı bulunmaktadır. Sistem kriyo-soğutma ve ısıtma özelliğine sahiptir, krayo-soğutma işlemi helyum gazıyla sağlanmaktadır ve aşındırma işlemi -150°C ile 400°C arasında yapılabilmektedir. Paralel plakalar arası sabit ve 240 mm'dir. İyon enerjisi alttaş elektrotunda oluşan RF kafes voltajına bağlıdır. İyon akısı, yani plazma yoğunluğu, ICP gücüyle değişmektedir. 6H-SiC aşındırma için sistemde optimize edilmiş parametreler Tablo-13'te verilmiştir.



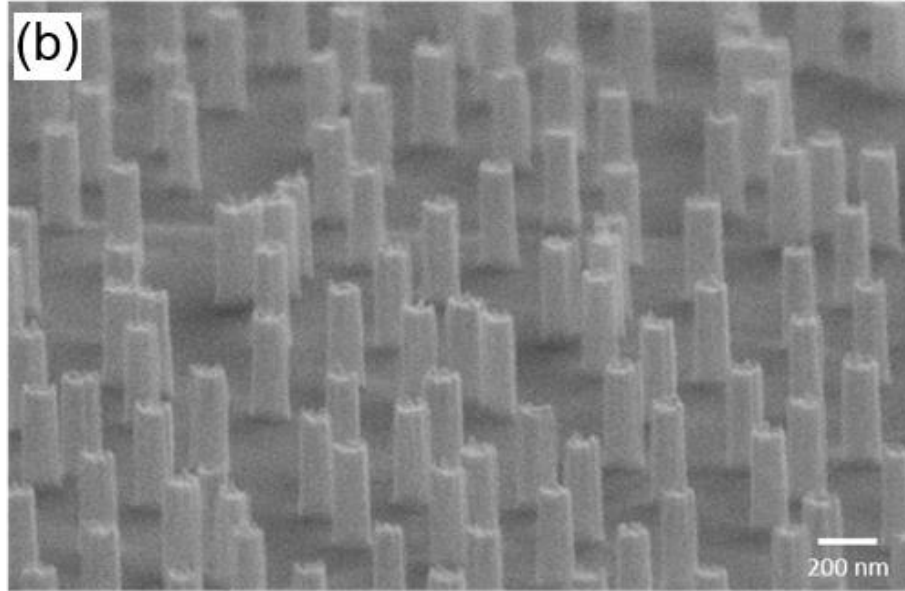
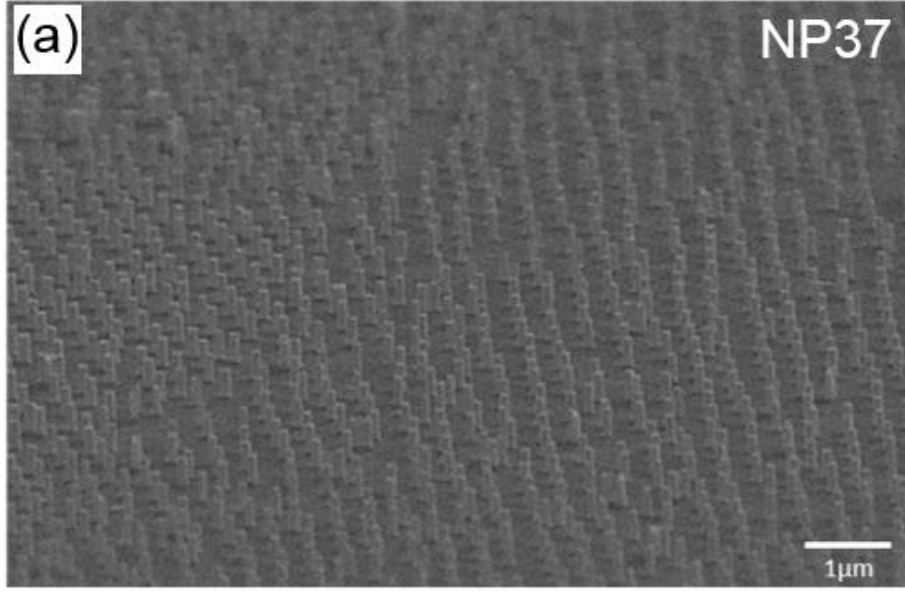
**şekil-17:** Oxford PlasmaLab System 100 ICP 300 reaktif iyon aşındırma sistemi

**Tablo-13:** SiC Nanotellerinin üretimi için kullanılan kuru aşındırma parametreleri

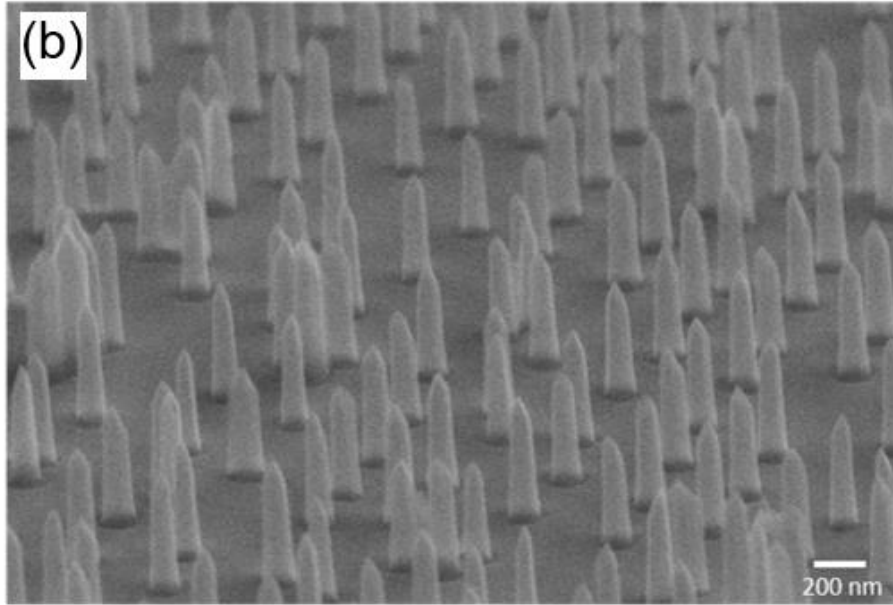
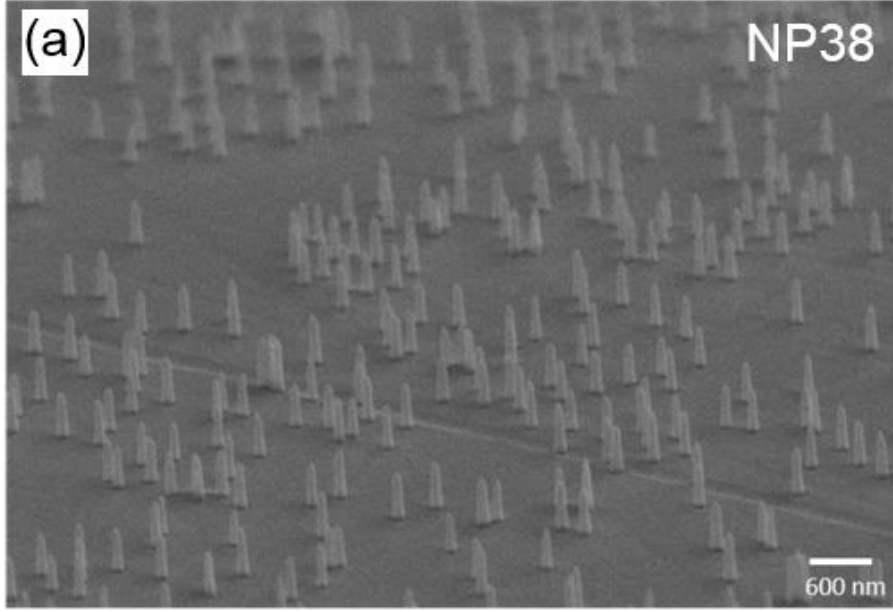
ICP-RIE Aşamaları	Gaz Türü	Akı (sccm)	RF Gücü (W)	Basınç (mT)	Süre (sn)
Temizleme	O <sub>2</sub>	20	100	37.5	60
Aşındırma	SF <sub>6</sub> + O <sub>2</sub>	SF <sub>6</sub> = 12 O <sub>2</sub> = 6	250	3	60 (NP37) 120 (NP38)

NP37 kodlu alttaş üzerinde olabilecek herhangi bir organik kirlenmenin aşındırmaya etki etmemesi için öncelikle 60°C'de, 20 sccm oksijen akısı ve 100 W RF gücü, 37.5 mTorr basınçta 60 saniye boyunca oksijen plazmaya tabi tutulmuştur. Oksijen plazma işleminin ardından alttaşın oda sıcaklığına düşmesi beklenmiş, SF<sub>6</sub> ve O<sub>2</sub> gazlarının bir karışım halinde kullanıldığı aşındırma işlemi oda sıcaklığında uygulanmıştır. 12 sccm SF<sub>6</sub> akısı, 6 sccm O<sub>2</sub> akısı altında, 250W RF gücünde, 37.5 mTorr basınç altında 60 saniye boyunca uygulanan aşındırma işleminin ardından alttaş sistemden çıkarılarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınmış, yüzeyde oluşan nanoteller gözlenmiştir. Bu örneklere ait SEM görüntüleri Şekil-18'de verilmektedir.

NP38 kodlu alttaş, bir önceki örnek gibi, üzerinde olabilecek herhangi bir organik kirlenmenin aşındırmaya etki etmemesi için öncelikle 60°C'de, 20 sccm oksijen akısı ve 100 W RF gücü, 37.5 mTorr basınçta 60 saniye boyunca oksijen plazmaya tabi tutulmuştur. Oksijen plazma işleminin ardından alttaşın oda sıcaklığına düşmesi beklenmiş, SF<sub>6</sub> ve O<sub>2</sub> gazlarının bir karışım halinde kullanıldığı aşındırma işlemi oda sıcaklığında uygulanmıştır. 12 sccm SF<sub>6</sub> akısı, 6 sccm O<sub>2</sub> akısı altında, 250 W RF gücünde, 37.5 mTorr basınç altında bu sefer 120 saniye boyunca uygulanan aşındırma işleminin ardından alttaş sistemden çıkarılarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınmış, yüzeyde oluşan nanoteller gözlenmiştir. Örneklere ait SEM görüntüleri Şekil-19'da verilmektedir. 120 saniye boyunca aşındırılan NP38 kodlu örnekteki nanotellerin uçlarının bozulmaya başladığı, yer yer nanotellerde kısmen kopmalar olduğu görülmüştür. NP37 ve NP38 kodlu örneklerde oluşturulan nanotellere ait istatistiksel veriler Tablo-14'te verilmektedir.



**Şekil-18:** NP37 kodlu ( $\beta = 3.4$ ) örneğe ait a) 30000x b) 100000x büyütmelerde, 70° açıyla alınan SEM görüntüleri



**Şekil-19:** NP38 kodlu ( $\beta = 4.9$ ) örneğe ait a) 35000x b) 90000x büyütmelerde, 70° açıyla alınan SEM görüntüleri

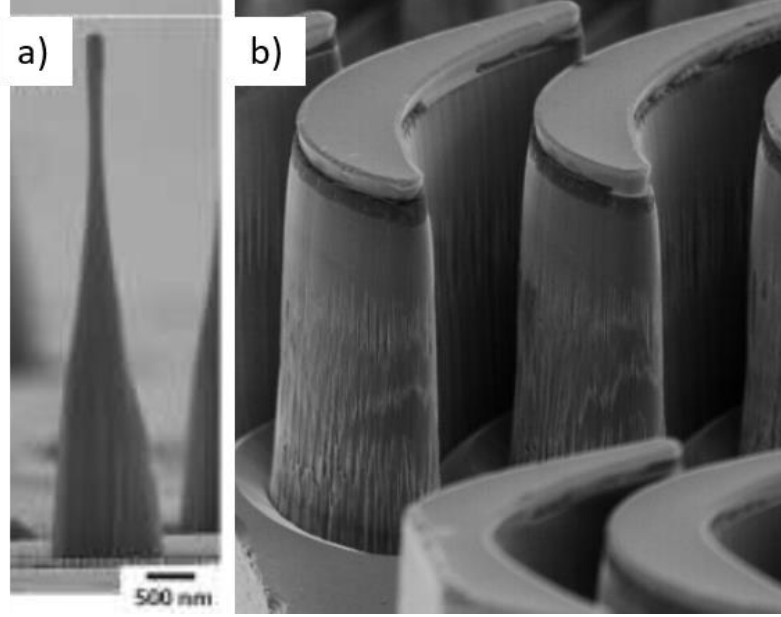


**Tablo-14:** Farklı sürelerdeki aşındırma işleminin ardından elde edilen nanotellere ait istatistiksel veriler

<b>Örnek:</b>	<b>Ort. Yükseklik (nm)</b>	<b>Ort. Genişlik (nm)</b>	<b><math>\beta</math> (B/E)</b>	<b>Yorum</b>
<b>NP37</b>	376	111	3,4	Sütun yapısı bozulmamış
<b>NP38</b>	417	85	4,9	Sütun yapısı bozulmaya başlamış

NP38 kodlu örnek için karışıklığa yer vermemek adına, bozulmaya başlamış nanosütunların sivri uçlarının bitimindeki düz bölgeden genişlik verileri elde edilmiştir. 120 saniyelik aşınma süresi için yükseklik değeri 752 nm iken, elde edilen 417 nm değeri de bize göstermektedir ki maske aşınma süresinin sonuna dek dayanamamıştır. Her ne kadar Cr/Ni maske SF<sub>6</sub> ve O<sub>2</sub> gazlarına karşı kimyasal dayanımı yüksek bir maske olsa da ICP RIE sistemlerinde oluşturulan plazmalardaki iyon bombardımanı oldukça güçlüdür ve maske olarak kullanılan malzemeleri mekanik yolla aşındırmaktadır. ICP-RIE aşındırmanın sonunda NP37 kodlu örnekte elde edilen nanosütunların ortalama boy/en ( $\beta$ ) oranı 3.4 ölçülürken, NP38 kodlu örnek üzerinde elde edilen nanosütunların ortalama  $\beta$  oranı 4.9 olarak bulunmuştur, ancak aşındırma sırasında yüzeyden kopan nanosütunlar nedeniyle yüzeyde elde edilen nanosütun yoğunluğunda bir azalma meydana gelmiştir. NP38 numaralı örneğin aşındırma süresi maskenin kalınlığıyla uyumludur ve yüzeyde herhangi bir nanosütun kaybı yaşanmamıştır.

Daha yüksek  $\beta$  değerine sahip (örneğin  $\beta \geq 10$ ) nanosütunların fabrikasyonunun endüktif eşleşmiş plazma (ICP) RIE Bosch prosesi kullanılarak yapılabilmektedir. Bosch prosesi kullanılarak yapılan aşındırmalarda daha anizotropik yapılar ve özellikle en/boy oranları 10'un üzerinde olan SiC nanoyapıların elde edildiği görülmüştür. Şekil-20'de reaktif iyon aşındırma ve Bosch prosesi kullanılarak Ni gölge maske yardımıyla üretilen SiC nanoyapılar gösterilmektedir.



**Şekil-20:** a)  $SF_6$  reaktif iyon aşındırma [21] b)  $SF_6+C_4F_8$  Bosch proses ile [22] aşındırılmış SiC yapılar.

Bosch prosesi için optimizasyon parametreleri gerek anizotropi, gerekse kullanılan maskenin seçiciliğinin artırılması açısından önem taşımaktadır. Optimize edilmesi gereken parametreler [23];

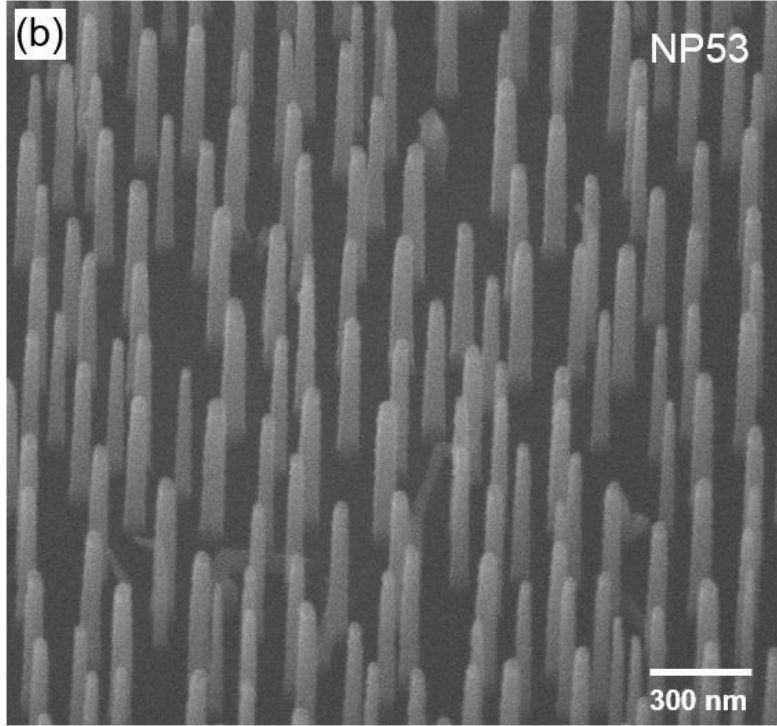
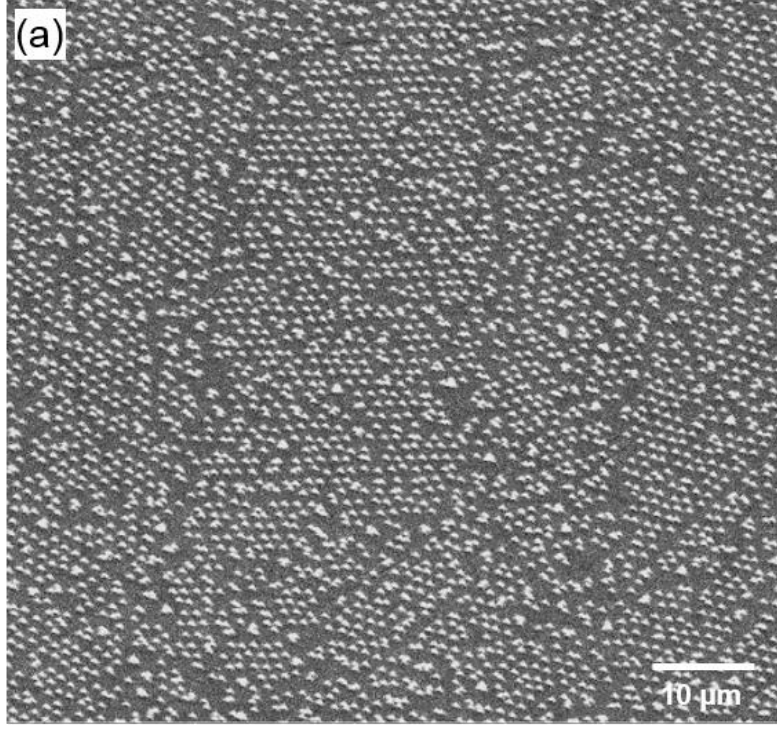
1. Basınç: Basıncın artması atomik florin ve diğer radikallerin oluşmasını artıracığından izotropik profil elde edilmesine neden olur. Düşük basınçlarda yapılan aşındırmada iyonların birbirine çarparak saçılma olasılığı azalacağından daha anizotropik profiller elde edilmektedir.
2. Platen elektrotlara uygulanan güç: İyonların dik olarak yönlendirilme kabiliyetini artırarak anizotropiyi artırır, ancak iyon bombardıman enerjisini de artıracığından maskenin seçiciliğini düşürür.
3. Bobin gücü: Plazmanın iyonlaşma derecesini kontrol ederek aşındırma hızını değiştirir.
4. Gaz akısı: Gaz akısının artırılması aşındırılma ile elde edilen ürünlerin atılmasına da etki eder, dolayısıyla aşındırma hızını değiştirir.

Bu parametreler ve literatürde uygulanan değerler göz önüne alındığında, Ni gölge maske için yaklaşık 1:50 seçicilik elde edilen parametreler Tablo-15'te verilmiştir.

**Tablo-15:** SF<sub>6</sub>+C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> Bosch prosesi için uygulanan aşındırma parametreler

<b>Jeneratör Çıkışı:</b>	1000W
<b>Elektrot Platen Gücü:</b>	50 W
<b>Aşındırma Süresi:</b>	30 sn
<b>Pasivasyon Süresi:</b>	10 sn
<b>Basınç:</b>	20 mTorr
<b>SF<sub>6</sub> Gaz Akısı:</b>	30 sccm
<b>C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> Gaz Akısı:</b>	60 sccm

Bosch proses için yine üzerinde 50 nm kalınlığındaki Cr (10 nm) / Ni (40 nm) gölge maske bulunan 6H-SiC altaşlar kullanılmıştır. Bosch proses ile aşındırma işlemi, Tablo-15'te verilen ICP-RIE parametreleri birbirini takip eden toplam 8 aşamada gerçekleştirilmiştir. Aşındırma işleminden önce 6H-SiC üzerinde nanoküre litografisi ile üretilen Cr/Ni gölge maskenin ve aşındırma sonunda elde edilen NP53 kodlu örnekteki SiC nanosütunlarına ait SEM görüntüleri Şekil-21'de verilmiştir. Ardışık uygulanan Bosch proses sonunda elde edilen nanosütunların ortalama çapı 38 nm ve ortalama boyu 405 nm olarak ölçülmüştür. Bu örneğe ait ortalama  $\beta$  oranı 10.6 olarak bulunmuştur. Cr/Ni gölge maske adacık yoğunluğu ile karşılaştırıldığında, Bosch proses ile elde edilen nanosütun yüzey yoğunluğunda kayda değer bir azalma olmadığı bulunmuştur. Proje kapsamında hedeflenen  $\beta \geq 10$  değeri göz önünde bulundurularak, üretimi yapılan bu nanosütun yapıları odaklanılmış ve projenin bir sonraki kısımlarında yine aynı örnek kullanılmıştır.

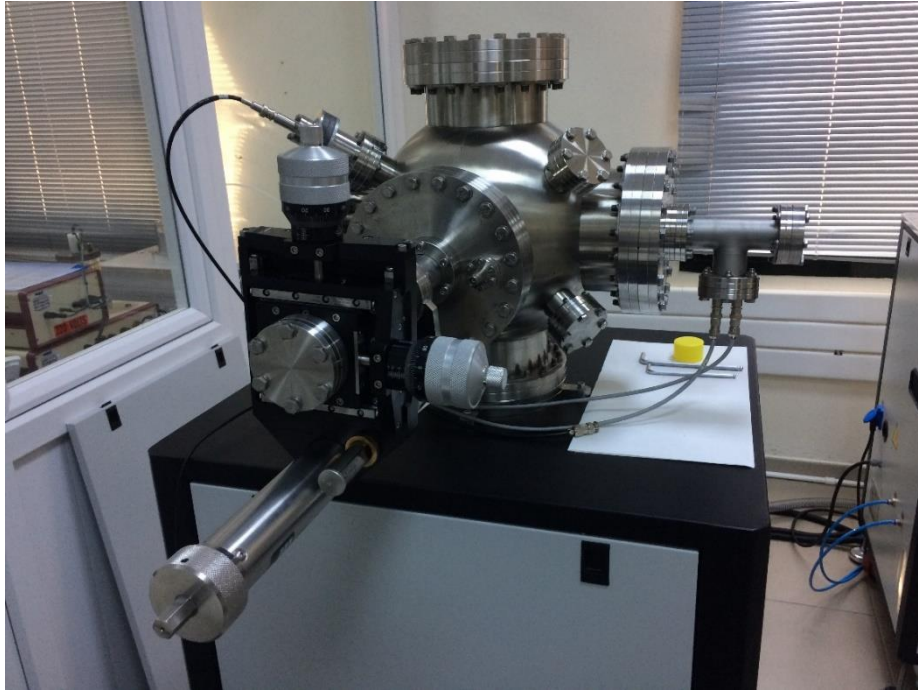


**Şekil-21:** NP53 kodlu ( $\beta = 10.6$ ) örneğe ait a) 8000x b) 90000x büyütmelerde, 70° açıyla alınan SEM görüntüleri

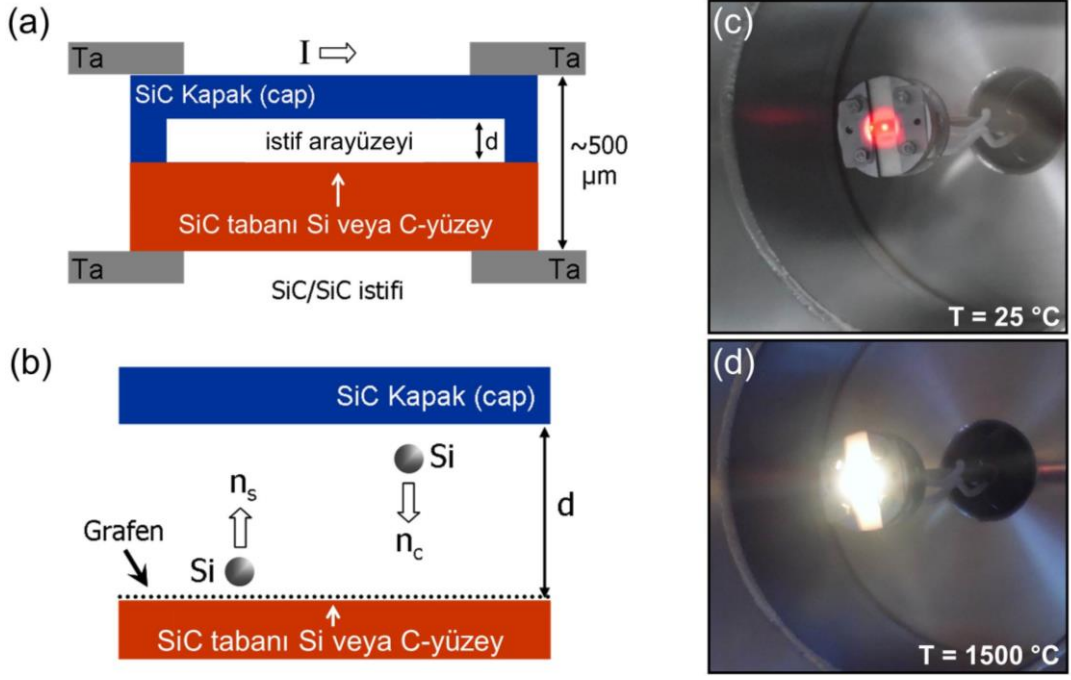
### 1.2.3. SiC Nanosütunlar Üzerinde Grafen Büyütülmesi

Projenin bu kısmında bir önceki aşamada üretimi yapılan  $\beta = 10.6$  oranına sahip NP53 kodlu örnekteki SiC nanosütunlar üzerinde grafenin yüksek sıcaklık vakum tavlama yöntemiyle büyütülmesi işlemi yapılmıştır.

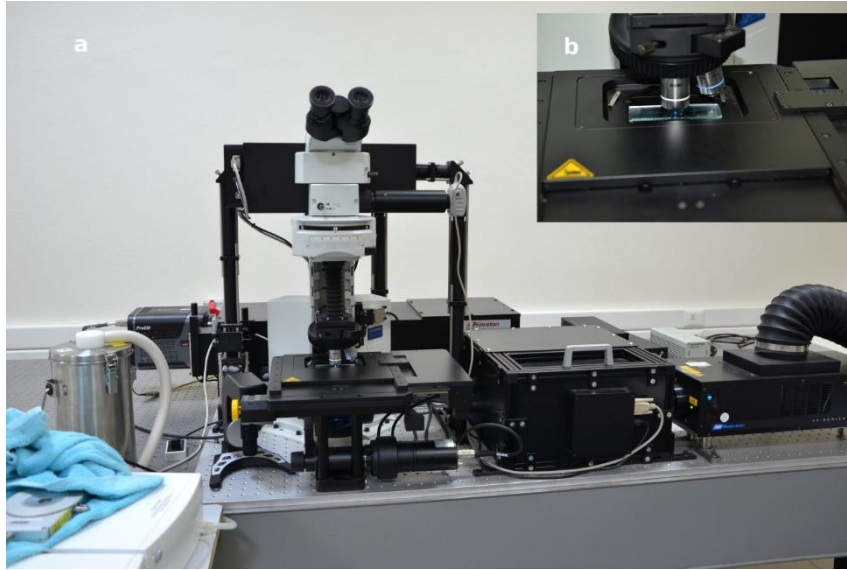
Grafeni epitaksiyel olarak büyütme için, SiC kristali belirli bir zaman aralığında ve 1400 – 1500°C gibi yüksek sıcaklıklarda ve vakum ortamında tavlanamaktadır. Bu işlem sonunda, SiC tabanı üzerinde ince grafen/grafit tabakaları kendiliğinden meydana gelmektedir. Epitaksiyel büyütme işlemi için SiC yarıiletken kristalinin altıgen örgülü 4H-SiC veya 6H-SiC politipleri kullanılmaktadır. Bu iki politip SiC kristali arasında grafen büyütülmesi bakımından herhangi bir fark bulunmamaktadır. Isıl tavlama yönteminde, özellikle yüksek vakum koşulları altında, 1400°C ve üzeri sıcaklıklarda tavlanan SiC tabanı yüzeyinden süblimleşen Si atomları vakum ortamına salınmakta, geride kalan C atomları birbirleriyle  $sp^2$  tip bağlanma yaparak, bal peteği benzeri altıgen grafen yapısını oluşturmaktadır. Prensipte, tavlama sıcaklığı ve/veya süresinin optimize edilmesiyle istenilen kalınlıkta veya katman sayısında grafen elde edilmesi mümkün olmaktadır.



**Şekil-22:** Epitaksiyel grafen büyütme ve alan emisyon ölçümlerinde kullanılan ultra yüksek vakum (UHV) sistemi.



**Şekil-23:** a) SiC tavlama sistemine yerleştirilen SiC/SiC istifinin ve iki istif arasında oluşturulan boşluğun çizimi. b) Tavlama işlemi sırasında SiC tabanı yüzeyinde oluşan grafen tabakası ve buharlaşan Si atomlarının istif ara-yüzeyindeki durumu. ( $n_s$ ) süblimleşme hızındaki Si atomları ( $n_c$ ) yoğuşma hızı ile SiC yüzeyine geri dönmekte, süblimleşen Si atomlarının bir kısmı da istif arasındaki boşluktan vakuma salınmaktadır. c) Oda sıcaklığındaki SiC istifinin vakum çemberi içerisindeki görüntüsü. Kırmızı lazer ışığı kullanılan pirometreden kaynaklanmaktadır. d) 1500°C sıcaklığına ısıtılan SiC istifinin vakum çemberi içerisindeki görünümü.

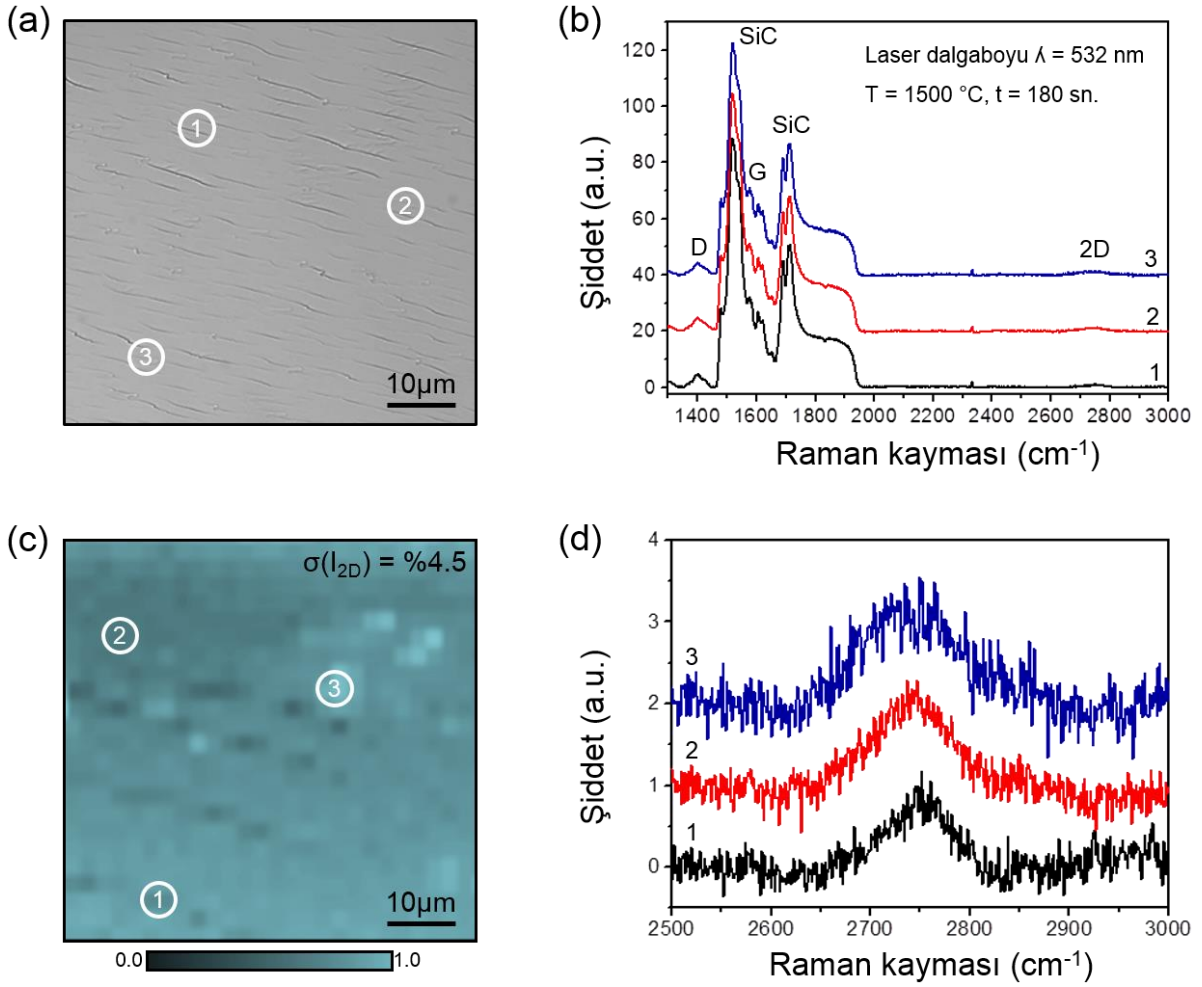


**Şekil-24:** (a) Raman Spektrometre düzeneği, (b) 532 nm dalgaboylu laser ile Raman analizi.

Grafen büyütme deneyi için Şekil-22'de gösterilen UHV sistemimiz kullanılmıştır. Üzerinde nanosütunların bulunduğu NP53 kodlu SiC tabanının tavlama işlemi için Şekil-23'te gösterildiği gibi doğru akım yöntemiyle ısıtma işlemi gerçekleştirilmiş ve SiC/SiC istifi ilk olarak 600°C'lik bir sıcaklıkta 12 saat bekletilmiştir. Böylece istifin vakum ortamında termal temizlenmesi sağlanmıştır. Termal temizliği tamamlanan istifin sıcaklığı yaklaşık 1100°C'ye çıkartılarak 10 dk'lık bir süre içerisinde yüzeyde bulunması muhtemel oksit kalıntıları buharlaştırılmıştır. Oksit kalıntısından arındırılan SiC/SiC istifinin sıcaklığı 1500°C'ye kadar kontrollü bir şekilde artırılmıştır. 3 dk. boyunca bu sıcaklıkta tutulan SiC tabanı yüzeyinde epitaksiyel grafen büyütülmüştür. Büyütme süresi sonunda istif sıcaklığının yaklaşık 10 sn. içerisinde 350°C'nin altına düşmesi sağlanmıştır. Büyütme deneyleri sırasında taban yüzey sıcaklığı  $\pm 1^\circ\text{C}$  hassasiyetli bir optik pirometre ile ölçülmekte ve büyütme deneyleri  $10^{-8}$  mbar vakum seviyesinde gerçekleştirilmiştir.

Vakumda tavlama yöntemiyle NP53 kodlu SiC alttaş üzerinde grafen katmanının oluşup oluşmadığı, Şekil-24'te gösterilen Raman spektrometresi kullanılarak, Raman spektroskopisi ölçümleriyle belirlenmiştir. Şekil-25'de 3 dk'lık bir süre ile 1500°C sıcaklıkta tavlama işlemi yapılan NP53 kodlu örneğe ait optik mikroskop görüntüsü ve Raman spektroskopisi ölçüm verileri sunulmuştur. SiC/SiC istifleme yöntemi kullanılarak tavlama işlemi yapılan SiC tabanına ait yüzeylerde birbirine paralel, düzenli teras benzeri yapılar açığa çıkmaktadır. Bu yüzeylerde yapılan Raman spektroskopisi ölçümlerinde, düşük şiddetli çift fonon 2D-band pikleri gözlemlenmiştir. İstiflenerek tavlama işlemi yapılan örnekten alınan Raman ölçümleri literatür verileriyle karşılaştırılmıştır. Raman spektrumlarında gözlemlenen, düzlem içi titreşime ait G-bandına göre düşük şiddetli ve grafene ait karakteristik 2D piklerinin varlığı bu yüzeyde tek katman grafenin büyümüş olduğunu göstermektedir. Örnek üzerinde gelişmiş bölgeler için yapılan tek nokta Raman ölçümlerinden, 2D bandı pik şiddetinin konuma göre değişmediği ve dolayısıyla bu yüzeydeki grafen katmanının homojen biçimde büyümüş olduğu anlaşılmaktadır.

SiC yüzeyinde büyütülen grafenin homojenliği hakkında daha detaylı veriler elde etmek için, örneğin geniş alan mikro-Raman haritalama (Raman mapping) ölçümleri yapılmıştır. Raman haritalama ölçümleri 514 nm dalgaboylu lazer ışığı ile yaklaşık  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ 'lik örnek yüzeylerinde ve  $1 \mu\text{m}$  aralıklarla gerçekleştirilmiştir. Grafen katmanının  $2500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındaki 2D bandı pik şiddetlerine ait Raman haritalama ölçümü Şekil-25(c)'de gösterilmektedir. Raman haritalarında gözlemlenen yüksek şiddetli bölgeler görece kalın grafen katmanlarına, pik şiddetindeki farklılıklar ise grafen katman sayısındaki bölgesel değişimlere karşılık gelmektedir. Düşük şiddetli 2D piklerinin varlığı, bu yüzeyde bir veya birkaç katman grafen tabakasının oluştuğunu göstermektedir.



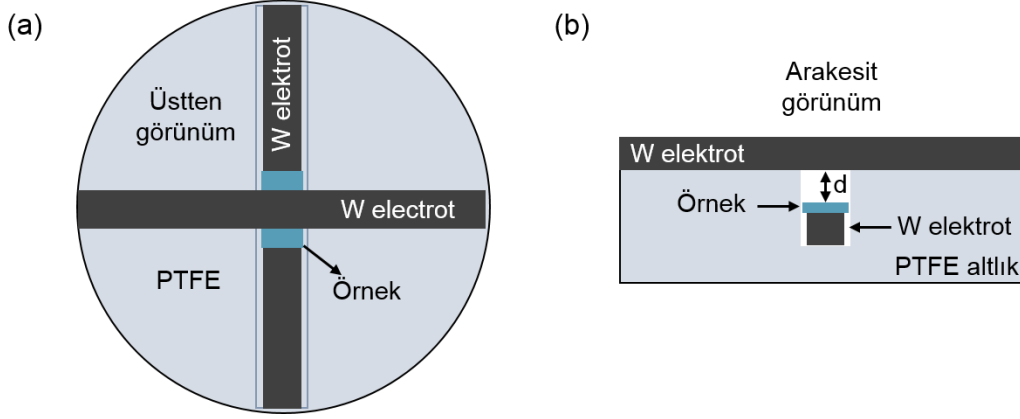
**Şekil-25:** İstifleme yöntemi kullanılarak vakumda tavlanan NP53 kodlu SiC alttaşı üzerinde oluşan grafen katmanının a) optik mikroskop görüntüsü ve bu yüzeylerde farklı noktalardan alınan b) Raman spektroskopisi ölçümleri. c) İstiflenerek tavlanan, SiC tabanı C-yüzeyine ait geniş alan mikro-Raman haritalama ölçümü. Grafen üzerinde her bir noktadan alınan 2D sinyal şiddeti değeri, en yüksek şiddetli 2D sinyaline göre normalize edilmiştir. d) Raman haritalama ölçümünün farklı noktalarından alınan tek nokta 2D pik şiddeti verileri.

Bu tabakalara ait 2D pik şiddetlerinin bir bölgeden diğer bölgeye ortalama  $\sigma(I_{2D}) = \%4.5$ 'lik görece düşük bir oranda değişmesinden, örnek yüzeyinde büyütülen tek katman grafen tabakasının homojen olduğu anlaşılmaktadır. Raman haritalama ölçümlerinden elde edilen bu veriler, Şekil-24(b)'de gösterilen ve örnek yüzeylerinin farklı noktalarında alınan Raman spektroskopisi ölçüm verileriyle uyumaktadır.



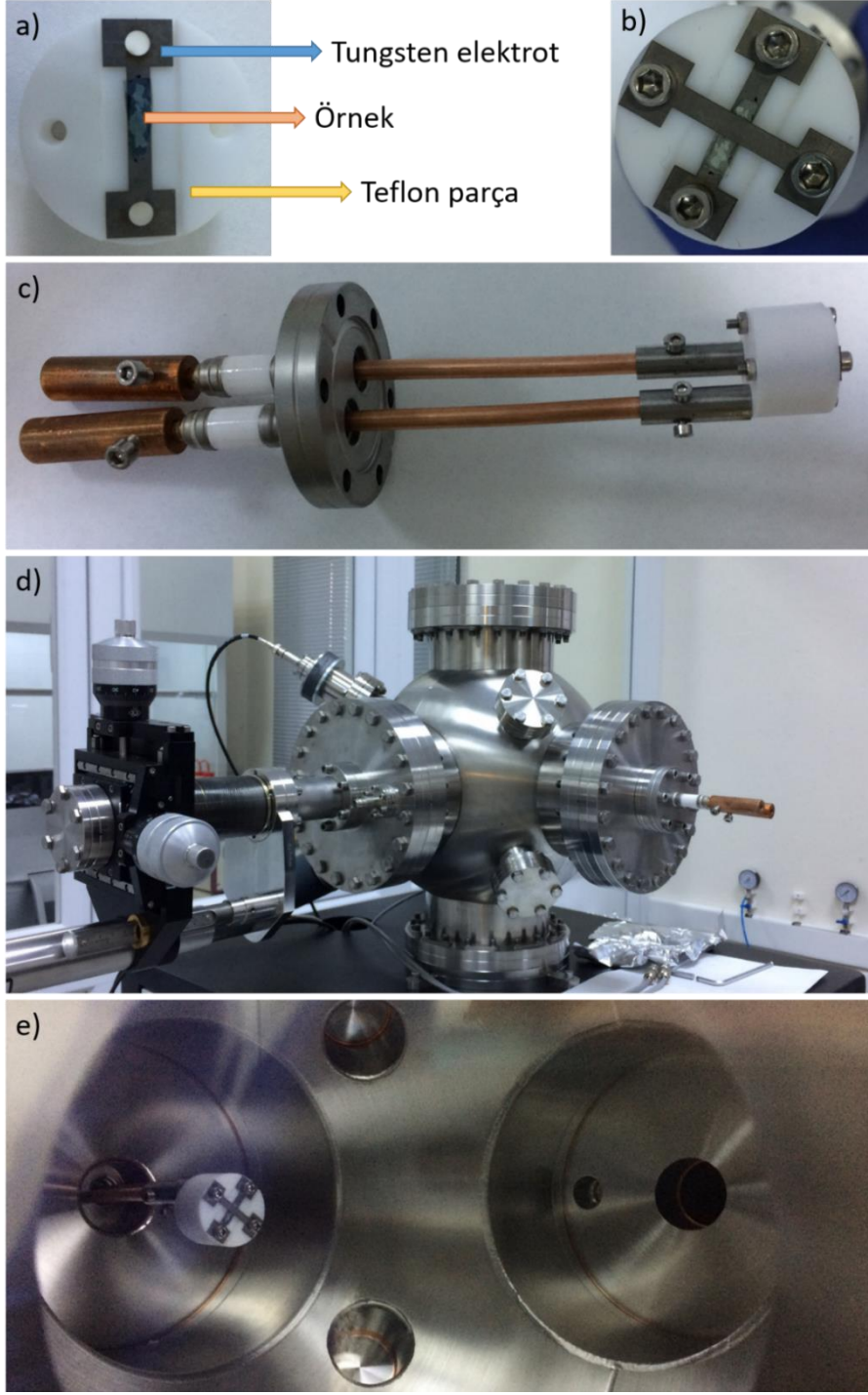
#### 1.2.4. Alan Emisyon Ölçüm Düzeneği

Nanoküre litografisi yöntemiyle elde edilen nanosütun örneklerinin alan emisyon karakteristiklerinin incelenebilmesi için bir ölçüm düzeneği kurulmuştur. Alan emisyonunun gözlenebilmesi için  $10^{-7} - 10^{-8}$  mbar gibi basınçlarda bir yüksek vakum ortamı gerekmektedir. Alan emisyon deneylerinde kullanılan ve laboratuvarımızda bulunan ultra yüksek vakum çemberi Şekil-22'de gösterilmektedir.

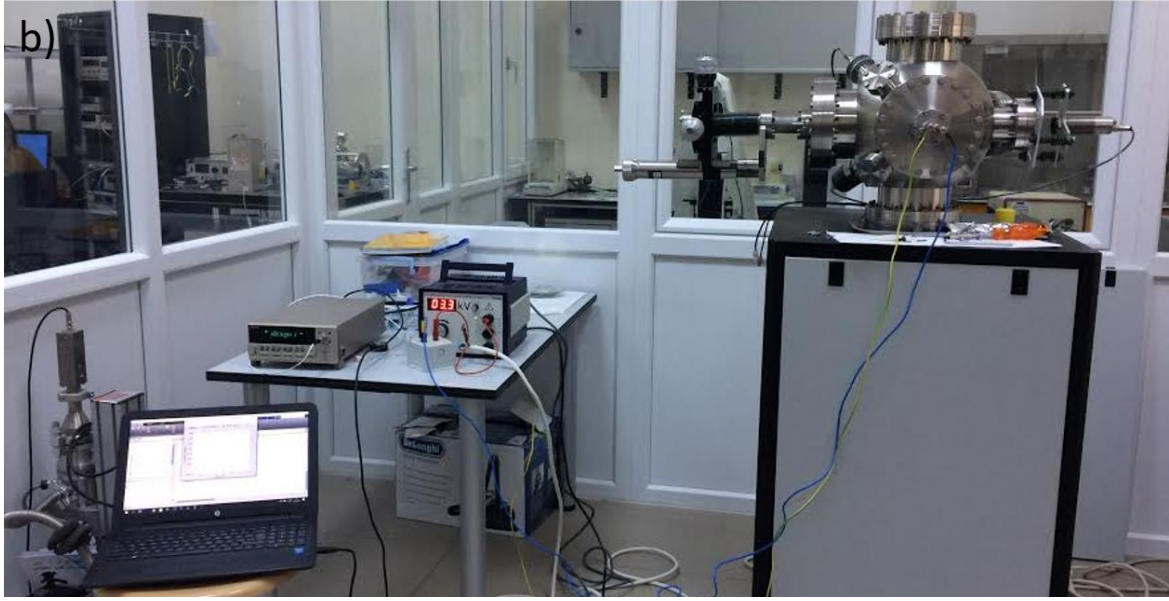
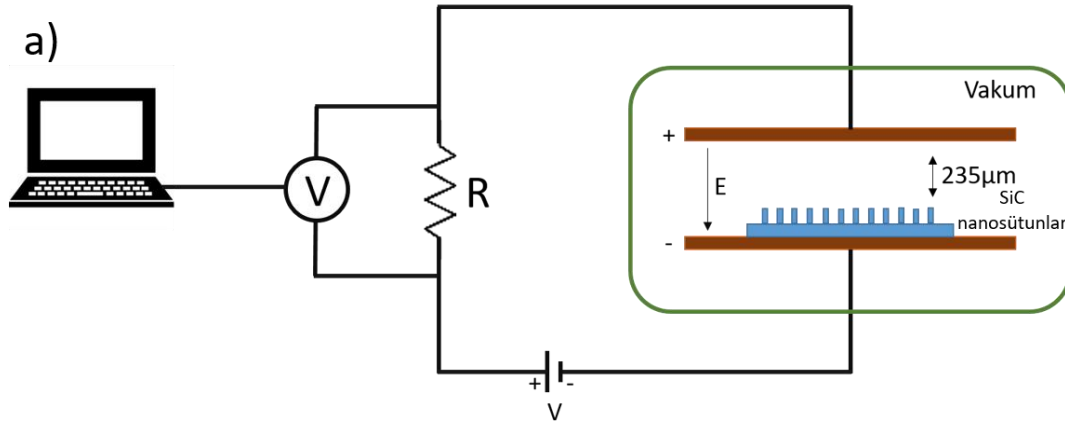


**Şekil-26:** Alan emisyon deneyleri için tasarladığımız teflon (PTFE) altlıktan ve tungsten elektrotlardan oluşan örnek tutucu düzeneğinin şematik gösterimi.

Deneylerde kullandığımız ultra yüksek vakum çemberinde elektron alan emisyonunun gözlenebilmesi için yüksek voltajlara (10 kV) dayanabilen vakum kesintisiz besleme parçası üzerine entegre edilecek düzenek tasarlanmıştır. Alan emisyon aygıtının elektrotları 500 mikrometre kalınlığındaki tungsten (W) plakalardan kestirilmiş, elektrotlar metrik 3 vidalar ile teflondan kestirilen kafa üzerine oturtulmuştur. Düzeneğin vakum kesintisiz besleme parçası üzerine bağlantısı molibden çubuklar ile tasarlanan bir düzenek kullanılmıştır; düzenek molibden çubuklara ve elektrotlara paslanmaz çelik vidalarla sabitlenmiştir. Örnek tungsten elektrotlardan birine gümüş pasta aracılığıyla tutturulmuş ve 10 saat boyunca vakum içerisinde kurumaya bırakılmıştır. Kuruma işleminden sonra elektrotlar arası mesafe ölçülmüş ve mesafenin  $d = 235 \mu\text{m}$  olduğu bulunmuştur. Alan emisyon deneyleri için tasarladığımız teflon (PTFE) altlıktan ve tungsten elektrotlardan oluşan örnek tutucu düzeneğinin şeması ve resimleri sırasıyla Şekil-26 ve Şekil-27'de gösterilmiştir. Örnek tutucuya iliştilen örnek bir yüksek voltaj feedthrough aracılığı ile vakum çemberine yüklenmiştir. Düzeneği gösteren resimler ayrıntılarıyla Şekil-27'de verilmektedir. Örnek vakum çemberine yüklendikten sonra vakumun düşmesi için bir gece beklenmiş ve ölçüm düzeneği kurulmuştur. Kurulan yüksek voltaj ölçüm düzeneğinin şeması ve ölçüm düzeneği Şekil-28'de verilmektedir.



**Şekil-27:** a) ve b) Alan emisyon ölçümleri için üretilen örnek tutucu hazne. c) Alan emisyon düzeneğinin vakum kesintisiz (feedthrough) bağlantı parçasına entegre edilmiş görüntüsü d) Alan emisyon düzeneğinin vakum çemberine yüklenmiş görüntüsü e) Alan emisyon düzeneğinin vakum çemberi içerisindeki görüntüsü.



**Şekil-28:** Alan emisyon akımı ölçümleri için kurulan a) devrenin şeması ve b) deney düzeneği. Deneylerde kullanılan devre düzeneği 1 adet 10 kV'luk PHYWE 13673-93 yüksek voltaj DC güç kaynağı, 1 adet Keithley 2182 Nanovoltmetre, 1 adet 50 k $\Omega$ 'luk direnç kutusu ve bilgisayar kontrol ünitesinden oluşmaktadır.

Elektron alan emisyonunun ölçülebilmesi için güç kaynağı olarak PHYWE 13673-93 yüksek voltaj güç kaynağı kullanılmıştır. Güç kaynağı ile 0-10 kV arası DC potansiyel fark ve 2 mA akım uygulayabilmektedir. PHYWE 13673-93 güç kaynağının üç farklı terminal noktası bulunmaktadır. Böylelikle hem 0-5 kV hem de 0-10 kV gerilim üretici gibi davranabilmektedir. Ölçümlerimizde 0-5 kV'lık terminal kullanılmıştır. 3 basamaklı dijital LED gösterge panelinden uygulanan voltaj değeri takip edilebilmektedir. Uygulanabilecek voltajın hassasiyeti 100 V'tur. Güç kaynağının negatif ucu örneğin bağlı olduğu elektrota, pozitif ucu ise önce 50.68 k $\Omega$ 'luk bir dirence, daha sonra da Fowler-Nordheim tünelleme mekanizması ile vakum ortamına tünelleyen elektronların toplanacağı elektrota bağlanmıştır. Tünelleme akımı, 50 k $\Omega$ 'luk direnç üzerine paralel bağlanan Keithley 2182 Nanovoltmetre ile ölçülmüştür. Keithley 2182

nanovoltmetrenin birinci kanalı (DCV1), 10V aralığında 50 k $\Omega$ 'luk direncin üzerindeki gerilimi okumak için kullanılmıştır. Sistemdeki akımlar çok düşük olduğundan, devredeki gürültünün verilere olan etkisinin en aza indirilmesi gerekmektedir. Bunun sağlanabilmesi için Keithley 2182 nanovoltmetre bilgisayara bağlanarak MATLAB 2016a aracılığıyla kontrol edilmiştir. Nanovoltmetre, her bir 0.1 kV'a karşılık gelen alan emisyon akımının 50.68 k $\Omega$ 'luk direnç üzerinde oluşturduğu potansiyel fark için 20 ölçüm almış ve bu ölçümlerin ortalama değerini elektronik ortama kaydetmiştir. Bu şekilde çok düşük akımlar için gürültüden kaynaklanabilecek yanlış veri alınmasının önüne geçilmiştir.

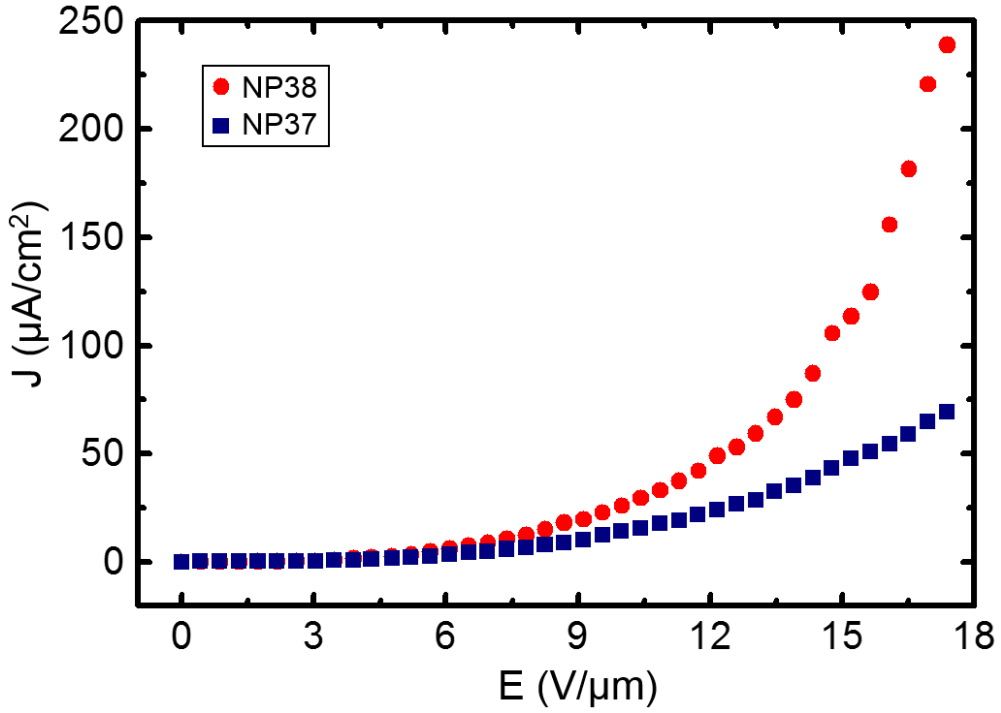
## 2. BULGULAR

Bu bölümde Nanoküre litografisi yöntemiyle üretilen ve  $\beta$  değerleri 3.4, 4.9 ve 10.6 olan SiC nanosütunların elektron alan emisyon ölçümlerinden elde edilen deneysel sonuçlar aktarılmıştır. Özellikle Şekil-21'de SEM görüntüsü sunulan ve  $\beta$  değeri 10.6 olan NP53 kodlu örneğinin grafen büyütmeden önce ve grafen büyüttükten sonra ölçülen alan emisyon karakteristikleri birbiriyle karşılaştırılmıştır. Son olarak, yine bu bölümde, üzerinde grafen katmanı büyütülen NP53 kodlu örneğin bir 254 nm dalgaboylu UV ışık etkisi altındaki alan emisyon akımındaki değişimler incelenmiştir.

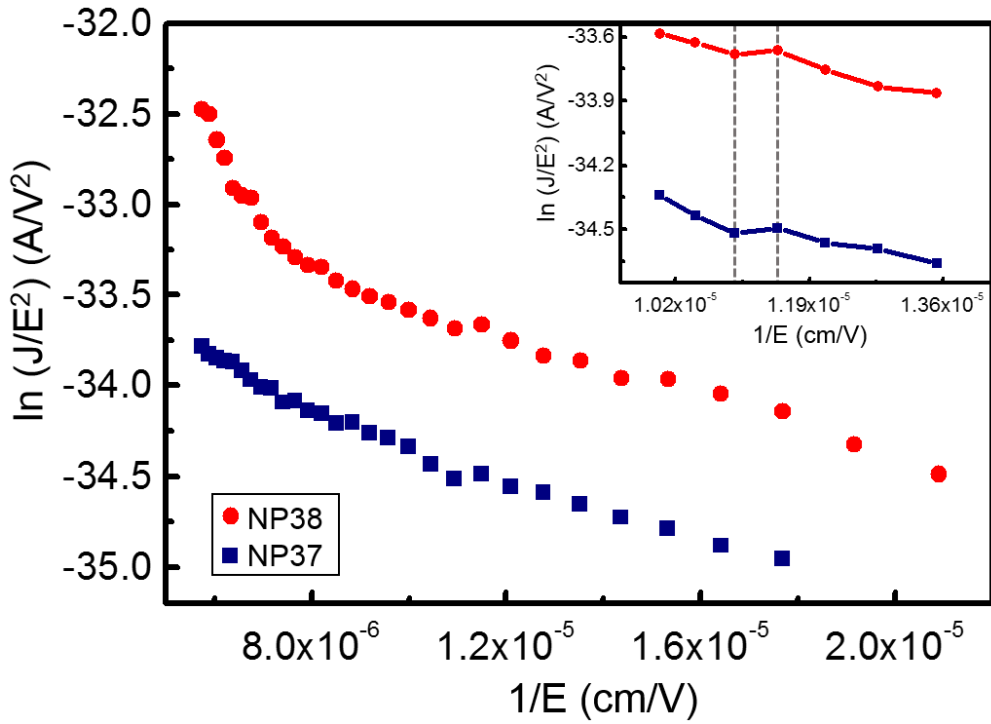
### 2.1. Alan Emisyon Deneyleri

Örnekten yayılan elektron alan emisyonunun ölçülebilmesi için plakalar arasına 0.1 kV aralıklarla 4.0 kV'a kadar gerilim uygulanmıştır. 4.0 kV değerinden yukarı çıktığında örneğin çok fazla ısındığı ve dolayısıyla UHV sistemi basıncının yükseldiği görülmüştür. Vakum seviyesinin azalması alınacak alan emisyon verilerini değiştirebileceğinden dolayı ölçümler bu noktadan sonra kesilmiştir.

Ölçümlerin ilk setinde alan emisyon akımının ve iletme geçiş elektrik alan değerinin bulunarak alan iyileştirme faktörü  $\delta$ 'nın hesaplanması amaçlanmıştır. Ölçümler, yukarıda anlatıldığı şekilde,  $4.6 \times 10^{-9}$  mbar basınç altında UHV ortamında alınmıştır. Son olarak alan emisyon aygıtından elde edilen akımın durağanlığı ölçülmüştür. Bunun için 6 V/ $\mu$ m elektrik alan altında aygıtın alan emisyon akımı yaklaşık 5 saat boyunca ölçülmüş ve akımdaki değişim gözlenmiştir.  $\beta$  değerleri sırasıyla 3.4 ve 4.9 olan NP37 ve NP38 kodlu örnekler için elde edilen alan emisyon akımlarına ait ölçüm sonuçları Şekil-29'da verilmektedir.



**Şekil-29:** NP37 ve NP38 örnekleri için uygulanan elektrik alanı ile alan emisyon akım yoğunluğundaki değişim. NP38 örneği, NP37 örneğine (4.2 V/μm) kıyasla daha düşük açma elektrik alanına (3.4 V/μm) sahiptir.

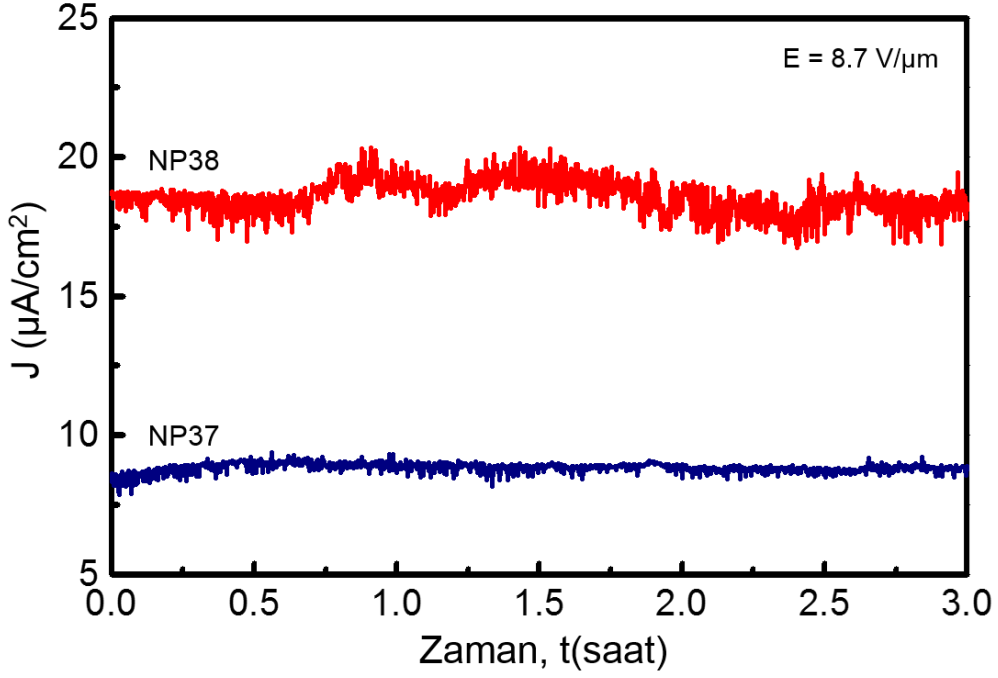


**Şekil-30:** NP37 ve NP38 kodlu örneklerin Fowler-Nordheim karakteristikleri.

Şekil-29'da gösterildiği gibi, hem NP37 hem de NP38 kodlu örneklerin alan emisyon özellikleri, 235 µm elektrot mesafesi ve 4.0 kV potansiyel farkına karşılık gelen elektrik alanının bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Özellikle elektron kaynaklarının teknolojik uygulamaları için öngürülen ve ortalama değeri en düşük  $J = 1 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ 'lik bir elektrik akım yoğunluğuna karşılık gelen açma alanı büyüklükleri, NP37 ve NP38 örnekleri için sırasıyla 4.2 V/µm ve 3.4 V/µm olarak bulunmuştur. Buna ek olarak, NP38 numunesi için, 10 µA/cm<sup>2</sup>'lik akım yoğunluğuna ulaşmak için gerekli olan elektrik alanı, NP37 örneği (9.1 V/µm) ile karşılaştırıldığında, daha küçük (7.2 V/µm) olarak ölçülmüştür. Bu düşük elektrik alanı değeri NP38 örneğindeki nanosütunların sivri uç geometrisi ve daha küçük eğrilik yarıçapına sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Toplam 4.0 kV'luk bir potansiyel farkına karşılık gelen elektrik alanı altında elde edilen toplam alan emisyon akımları NP37 için 6.3 µA ve NP38 için 21.6 µA düzeyindedir. Numunelerin aktif yayılım alanı olan 12 mm<sup>2</sup> alan emisyon bölgesi dikkate alındığında mevcut akım yoğunlukları da belirlenmiştir. Yaklaşık 17.5 V/µm'lik maksimum uygulanan elektrik alanında, voltaj-akım ölçüm sistemimiz ile sınırlı olan alan emisyon akım yoğunlukları, NP37 ve NP38 numuneleri için sırasıyla 70 µA/cm<sup>2</sup> ve 240 µA/cm<sup>2</sup> olarak bulunmuştur. Sivri uç geometrisi ve daha küçük eğrilik yarıçapına sahip nanosütunlardan oluşan NP38 kodlu örneğin, NP37 kodlu örnekle karşılaştırıldığında, çok daha düşük bir elektrik alanı altında alan emisyon yaptığı ve özdeş elektrik alan değerleri altında çok daha yüksek alan emisyon akım değerlerine ulaştığı saptanmıştır.

Şekil-30'da görülebileceği gibi, her iki örnek elektrik alan altında iki farklı davranış göstermiştir. Her iki örnek için de açılma akım yoğunluğu değeri olan 0.11 µA/cm<sup>2</sup>'den, 10 µA/cm<sup>2</sup>'lik bir eşik değerine kadar olan bölgenin eğimi, daha yüksek elektrik alan altındaki bölgelerin alan emisyon davranışı oldukça farklıdır. Bu davranış değişikliğinin yüksek elektrik alan altında görülen Joule ısınması olduğu düşünülmektedir. Joule ısınması sebebiyle alan emisyon akımına katkı artık yalnızca Fowler-Nordheim mekanizmasıyla vakuma tünellenen elektronlardan değil, aynı zamanda sıcaklık ile aygıttan ayrılan elektronlardan da gelmektedir. Yüksek elektrik alanlar altında sistem basıncının yükselmeye başlaması, aygıtın ısındığı tezini doğrulamaktadır. Vakumun hızla yükselmesi sebebiyle deney yalnızca 4 kV değerine karşılık gelen 17 V/µm değerine kadar sürdürülebilmiştir.

$$J = A \frac{\delta^2 E^2}{\phi} \exp\left(-B \frac{\phi^{3/2}}{\delta E}\right)$$



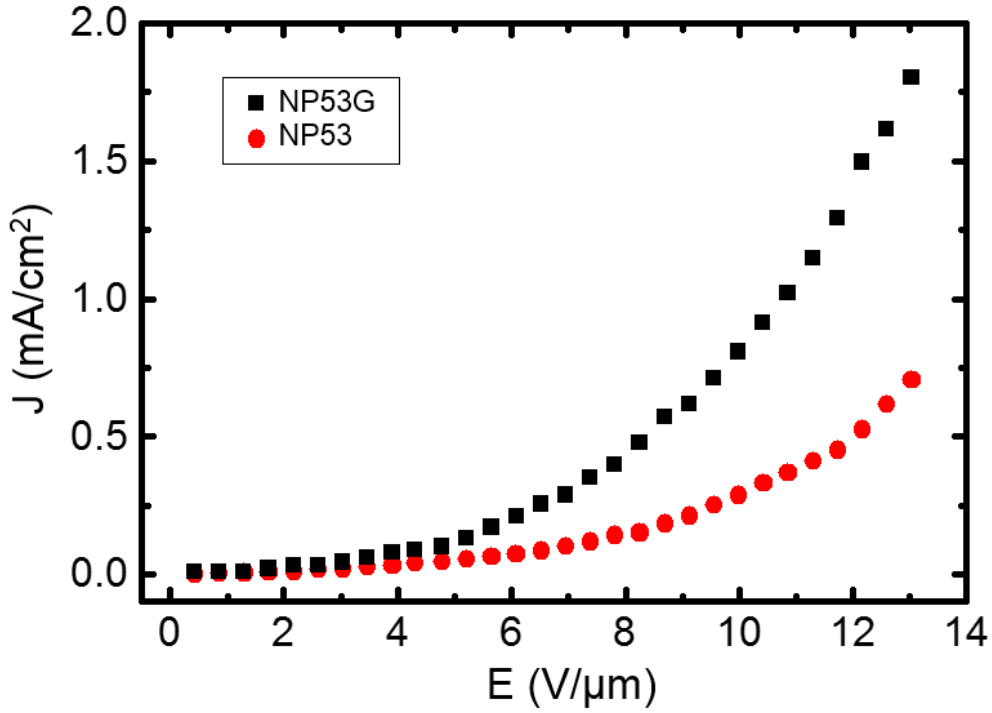
**Şekil-31:** NP37 ve NP38 kodlu örnekler için 8.7 V/μm'lik bir elektrik alanı altında ölçülen akım yoğunluklarının zamana bağlı değişim grafiği.

Soğuk katot emisyonu bölgesindeki akım yoğunluğu yukarıdaki denklemde verilen Fowler-Nordheim eşitliğini takip etmektedir. Eşitlikte A ve B ile belirtilen değerler Fowler-Nordheim katsayıları olup değerleri sırasıyla  $1.54 \times 10^{-6} \text{ AeV/V}^2$  ve  $6.83 \times 10^7 \text{ V/eV}^{3/2} \text{ cm}^2$ 'ye eşittir. Bu eşitlikte  $\phi$  SiC kristalinin iş fonksiyonuna ve  $\delta$  ise alan iyileştirme faktörüne karşılık gelmektedir. Fowler-Nordheim grafiğinin eğiminden soğuk elektron emisyonu bölgesinde alan iyileştirme faktörü  $\delta = -B \times \phi / E_{\text{eğim}}$  formülüyle hesaplanmış ve 6H-SiC malzemesinin iş fonksiyonu  $\phi = 4.8 \text{ eV}$  [24] olarak alındığında NP37 örneği için  $\delta = 4466$  ve NP38 örneği için  $\delta = 5639$  olarak bulunmuştur. Her iki örnek için elde edilen bu alan iyileştirme faktörlerinin, literatürde SiC tabanlı nanoteller için verilen değerlerden oldukça yüksek olduğu saptanmıştır [24]. Deneylemin düşük vakum seviyesinde yapılmasının, nanoküre litografisi yöntemiyle oldukça sık bir nanosütun örgü dokusu elde edilmesinin ve n-tipi katkılı 6H-SiC kristal örgüsünden kaynaklanan faktörlerin alan iyileştirme katsayısına büyük katkıda bulunduğu düşünülmektedir.

Her iki örnek için akım yoğunluklarına ait stabilite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil-31'de gösterildiği üzere stabilite ölçümleri 8.7 V/μm'lik bir elektrik alanı altında toplamda 3 saatlik bir sürede yapılmıştır. Bu uygulanan elektrik alan altında NP37 örneğinin  $8.8 \mu\text{A/cm}^2$  ve NP38 örneğinin ise  $18.5 \mu\text{A/cm}^2$  akım yoğunluğu etrafında görece küçük genliklerle salındığı görülmüştür. Akım yoğunluklarında gözlemlenen minimum ve maksimum değerler arasındaki

salınımlar NP37 örneği için  $\pm$  % 8.1 ve NP38 örneği için  $\pm$  % 8.5 olarak saptanmıştır. 3 saatlik bir süreden sonra dahi alınan kontrol ölçümlerinde, elde edilen akım yoğunluğu salınımlarının kararlı olduğu görülmüştür. Her iki örnek için alan emisyon akımlarında herhangi bir ani değişiklik veya kesinti gözlenmemiştir.

İkinci set deneyler için NP53 örneğinin grafen büyütmeden önce ve sonrasında alan emisyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Üzerinde grafen büyütülen ve  $\beta$  değeri 10.6 olan SiC/grafen çekirdek/kabuk yapıları hibrit alan emisyon aygıt örneği NP53G olarak adlandırılmıştır. Örnekten yayılan elektron alan emisyonunun ölçülebilmesi için Şekil-26 ve 27’de gösterilen örnek haznesinin W plakaları arasına 0.1 kV aralıklarla 3.0 kV’a kadar gerilim uygulanmıştır. 3.0 kV değerinden daha yüksek potansiyel farklarına çıkıldığında örneğin çok fazla ısındığı ve dolayısıyla UHV sistemi basıncının yükseldiği görülmüştür. Vakum seviyesinin azalması alınacak alan emisyon verilerini değiştirebileceğinden dolayı ölçümler bu noktadan sonra kesilmiştir.



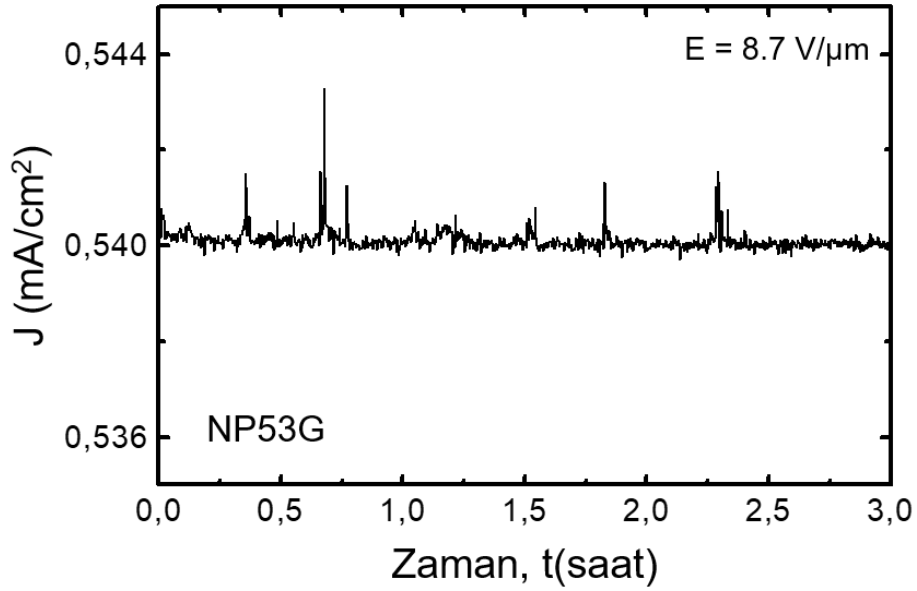
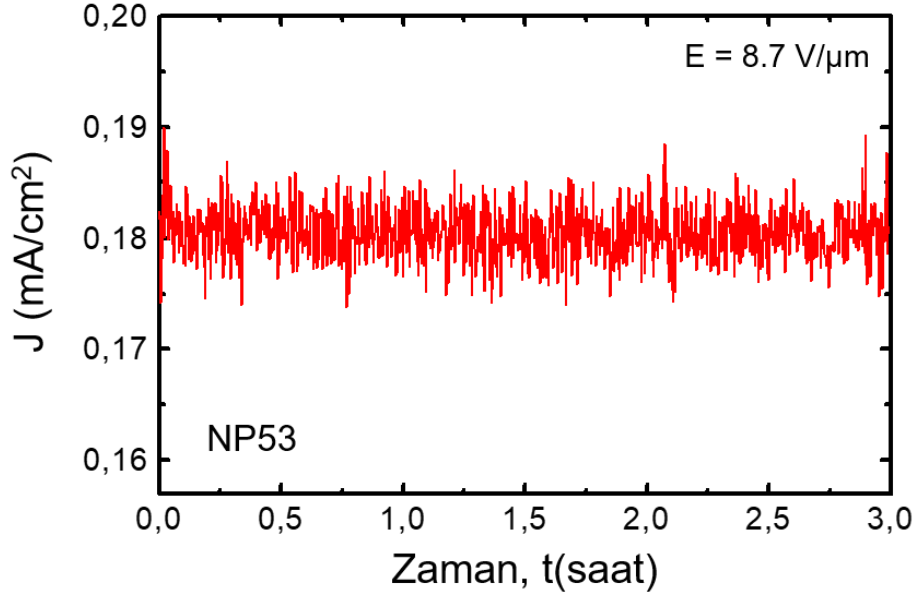
**Şekil-32:** NP53 ve NP53G örnekleri için uygulanan elektrik alanı ile alan emisyon akım yoğunluğundaki değişim. NP53G örneği, NP53 örneğine (2.8 V/μm) kıyasla daha düşük açma elektrik alanına (1.7 V/μm) sahiptir.



Şekil-32'de gösterildiği gibi, NP53 ve NP53G kodlu örneklerin alan emisyon özellikleri, 235 µm elektrot mesafesi ve 3.0 kV potansiyel farkına karşılık gelen elektrik alanının bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Alan emisyon ölçümleri sonucunda NP53 örneğinin 2.8 V/µm'lik bir elektrik alanda  $1.6 \times 10^{-3}$  mA ve NP53G örneğinin ise 1.7 V/µm'lik bir elektrik alanda  $2 \times 10^{-3}$  mA'lık bir akım yoğunluğu verecek biçimde açıldıkları bulunmuştur. Toplam 3.0 kV'luk bir potansiyel farkına karşılık gelen elektrik alanı altında elde edilen toplam alan emisyon akımları NP53 için  $6 \times 10^{-2}$  mA ve NP53G için  $15 \times 10^{-2}$  mA düzeylerindedir. Numunelerin aktif yayılım alanı dikkate alındığında mevcut akım yoğunlukları da belirlenmiştir. Yaklaşık 13 V/µm'lik maksimum uygulanan elektrik alanında, voltaj-akım ölçüm sistemimiz ile sınırlı olan alan emisyon akım yoğunlukları, NP53 ve NP53G numuneleri için sırasıyla  $0.7 \text{ mA/cm}^2$  ve  $1.8 \text{ mA/cm}^2$  olarak bulunmuştur.  $\beta = 10.6$  oranıyla, sivri uç geometrisi ve daha küçük eğrilik yarıçapına sahip SiC nanosütunlardan oluşan NP53 kodlu örneğin, NP37 ve NP38 kodlu örneklerle karşılaştırıldığında, çok daha düşük bir elektrik alanı altında alan emisyon yaptığı ve özdeş elektrik alan değerleri altında ( $E = 13 \text{ V/}\mu\text{m}$ ) 9 kattan fazla bir alan emisyon akım değerine ulaştığı saptanmıştır. Diğer taraftan, yine  $E = 13 \text{ V/}\mu\text{m}$ 'lik elektrik alan altında, üzerinde grafen büyütülmüş olan NP53G kodlu SiC/grafen çekirdek/kabuk yapılı hibrit alan emisyon aygıt örneğinin eriştiği alan emisyon akım büyüklüğünün, grafensiz NP53 kodlu örneğiyle karşılaştırıldığında yaklaşık 2.6 kat daha yüksek olduğu görülmüştür.

Yapılan literatür taramasından 6H-SiC'nin iş fonksiyonunun yaklaşık 4.8 eV olduğu [24] ve SiC yüzeyinde büyütülen tek katman epitaksiyel grafenin iş fonksiyonunun ise yaklaşık 4.3 eV [25, 26] olduğu görülmektedir. Üzerinde apitaksiyel grafen büyütülmüş NP53G kodlu SiC/grafen çekirdek/kabuk yapılı hibrit alan emisyon örneğinin, grafensiz NP53 kodlu alan emisyon örneğinden çok daha yüksek alan emisyon akım yoğunluklarına ulaşması ve daha düşük seviyelerde açılma elektrik alanına sahip olmasının, epitaksiyel grafenin iş fonksiyonunun 6H-SiC kristalinin iş fonksiyonundan yaklaşık 0.5 eV daha düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Her iki örnek için akım yoğunluklarına ait stabilite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil-33'de gösterildiği gibi stabilite ölçümleri, Şekil-31'deki NP37 ve NP38 örneklerinin ölçümleriyle de kıyaslanabilmesi için yine 8.7 V/µm'lik bir elektrik alanı altında ve toplamda 3 saatlik bir sürede yapılmıştır. Bu uygulanan elektrik alan altında NP53 örneğinin  $0.18 \text{ mA/cm}^2$  ve NP53G örneğinin ise yaklaşık  $0.54 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğu etrafında görece küçük genliklerle salındığı görülmüştür. Akım yoğunluklarında gözlemlenen minimum ve maksimum değerler arasındaki salınımlar NP53 örneği için  $\pm \% 8.3$  ve NP38 örneği için  $\pm \% 7.4$  olarak saptanmıştır.



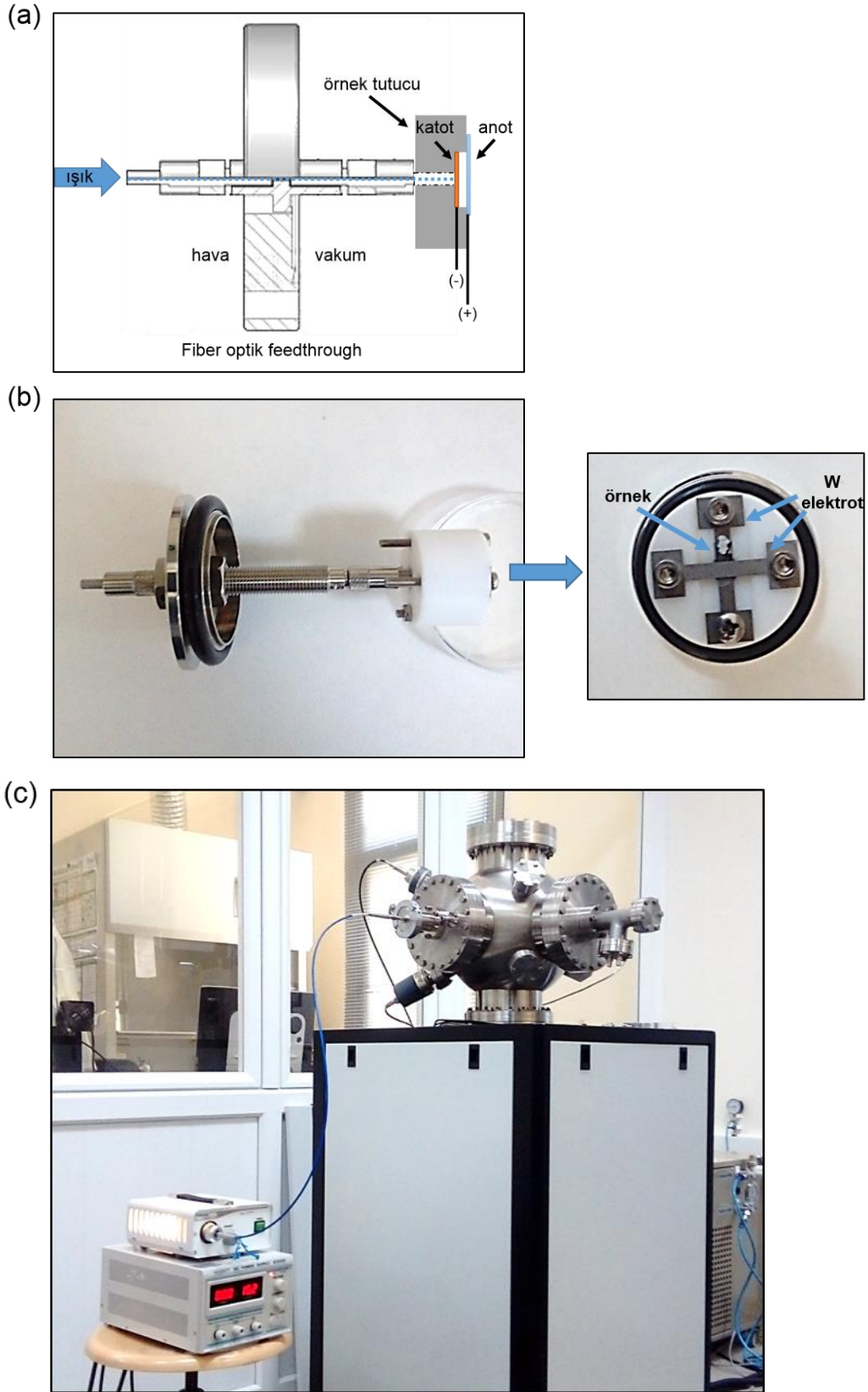
**Şekil-33:** NP53 ve NP53G kodlu örneklerin 8.7 V/μm'lik bir elektrik alanı altında ölçülen akım yoğunluklarının zamana bağlı değişim grafiği.

Toplam 3 saatlik bir süreden sonra dahi alınan kontrol ölçümlerinde, elde edilen akım yoğunluğu salınımlarının kararlı olduğu görülmüştür. Her iki örnek için alan emisyon akımlarında herhangi bir kesinti olmamasına karşın, NP53G kodlu SiC/grafen çekirdek/kabuk yapılı hibrit alan emisyon örneği için periyodik olmayan aralıklarla gelişigüzel ani pikler görülmüştür. NP53G örneğinde gözlemlenen bu ani piklerin özellikle SiC nanotelleri çevreleyen grafen üzerindeki muhtemel adsorbantların, uygulanan elektrik alan etkisi altında ve/veya yüksek akımda Joule ısınmanın etkisiyle vakum ortamına rasgele salınmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

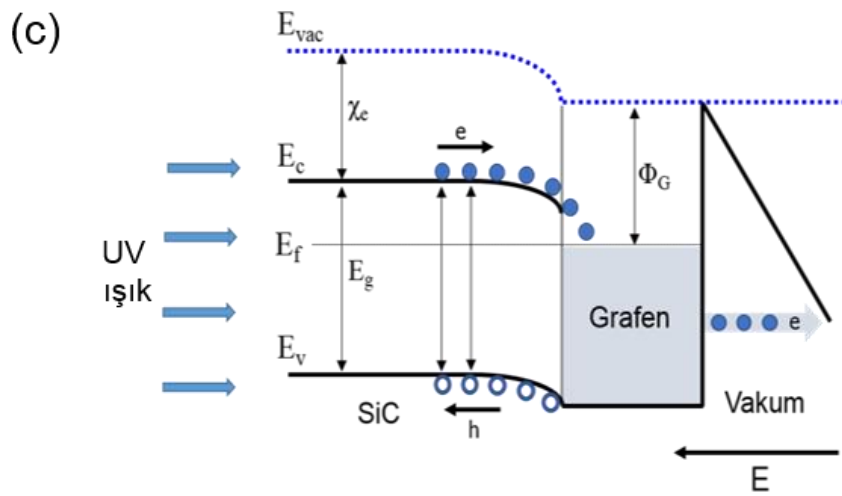
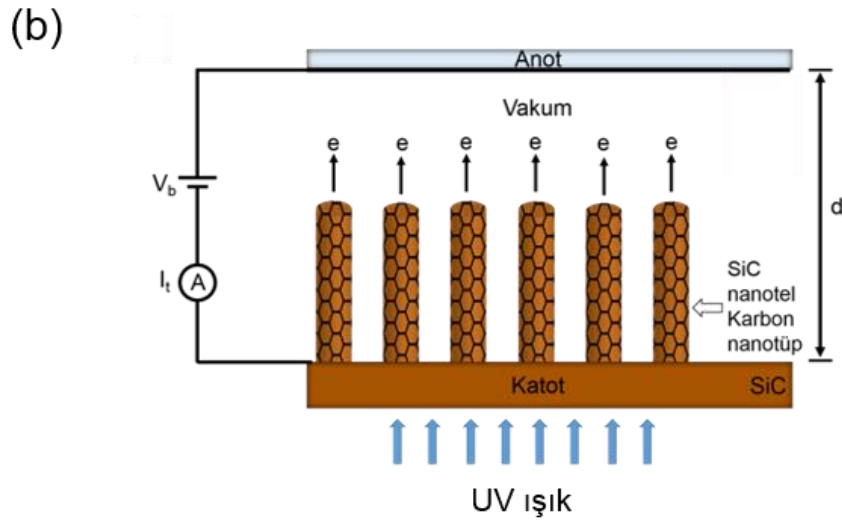
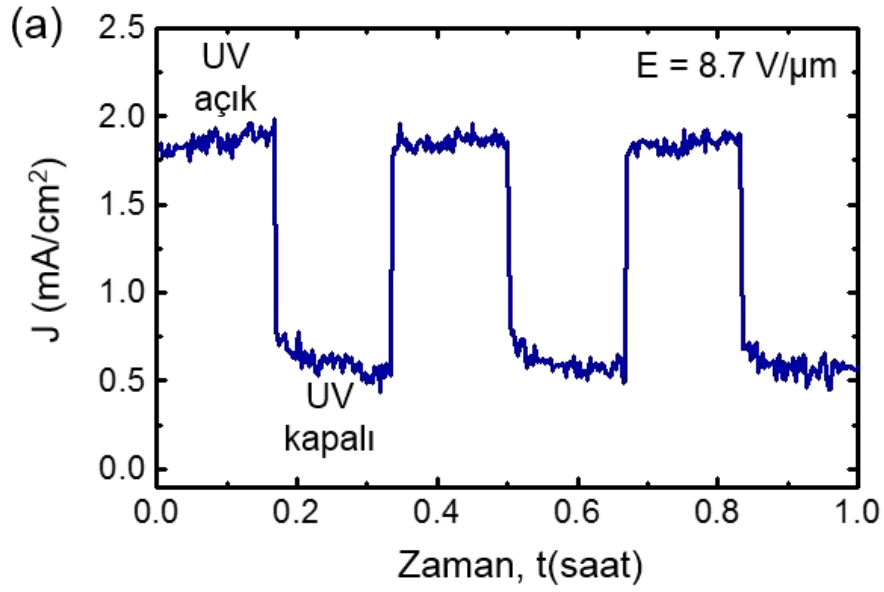
## 2.1. UV Işık Altında Alan Emisyon Deneyi

Foto-yardımlı (photo-assisted) alan emisyon ölçümleri için Şekil-34'te gösterilen deney düzeneği tasarlanmış ve kurulumu yapılmıştır. Bu kapsamda, üzerinde katot ve anot elektrotlarının bulunduğu örnek tutucu haznesi Şekil-34(a) ve (b)'de gösterilen bir fiber optik feedthrough flanşına monte edilmiştir. Deneylerde kullanılan fiber optik feedthrough yardımıyla, katot tabanı görevi gören NP53G kodlu SiC/grafen çekirdek/kabuk yapılı hibrit alan emisyon örneği tabanına, dışarıdan dalgaboyu 254 nm olan UV ışık düşürülebilmektedir. UV ışık altında SiC tabanı ve SiC nanotellerinde oluşturulan fotoelektronlar, katot ile anot elektrotlar arasında uygulanan elektrik alan etkisinde, SiC/nanotüp (grafen) heteroeklemindeki (heterojunction) birikim katmanında (accumulation layer) toplanabilmektedir [bkz. Şekil-35(c)]. Birikim katmanındaki foto-elektronların, SiC nanotel çeperini saran (iletken) karbon nanotüp aracılığı ile taşınıp, elektrik alan altında vakum bariyeri boyunca tünellemesi sağlanmıştır [Şekil-35(b)]. Fiber optik feedthrough birimine monte edilmiş Şekil-34(b)'de gösterilen örnek haznesi, Şekil-34(c)'de gösterilen UHV sisteminin bir portuna takılmış ve daha sonra çember vakuma alınmıştır. Vakum seviyesi yaklaşık  $10^{-9}$  mbar düzeylerine ulaştığında örneğin zaman bağımlı fotoyardımlı alan emisyon ölçümleri yapılmıştır. UV ışığın örnek tabanına düşürülmesi, Şekil-34(c)'de gösterilen bir UV ışık kaynağı ve bu kaynağa bağlanan bir fiber optik kablo aracılığı ile sağlanmıştır.

Projemiz kapsamında kurulumunu yaptığımız, Şekil-34'te gösterilen deney düzeneği kullanılarak NP53G kodlu örneğin fotoyardımlı alan emisyonu karakteristikleri 254 nm dalgaboylu UV ışık altındaki tepkisi test edilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil-35(a)'da gösterilmiştir. Alan emisyon akım yoğunluğu verileri  $8.7 \text{ V/cm}^2$ 'lik bir elektrik alanında kaydedilmiştir. UV ışık açma/kapatma işlemi 10'ar dakikalık periyotlarda ve toplamda 1 saatlik bir zaman diliminde gerçekleştirilmiştir. Bu elektrik alan altında UV ışık kapalıyken ölçülen alan emisyon akımının yaklaşık  $0.54 \text{ mA/cm}^2$  seviyesinden, UV ışık açıldığında  $1.75 \text{ mA/cm}^2$  düzeylerine kadar çıktığı görülmüştür. Geniş bir yasak enerji band aralığına ( $E_g = 3.2 \text{ eV}$ ) sahip SiC yarıiletkeninde, 200 – 400 nm dalgaboyu aralığındaki UV ışık altında elektron-deşik çiftleri oluşmaktadır. UV ışık altında meydana gelen bu foto-elektronlar dışarıdan uygulanan bir elektrik alan etkisi altında Şekil-35(b)'de gösterildiği gibi anot elektrotta doğru sürülebilmektedir. Şekil-35(c)'de gösterilen enerji band diyagramında, SiC'de UV ışık altında foto-elektron ve deşik çift oluşumu ve bu yük taşıyıcılarının elektrik alanda hareketleri gösterilmiştir. Yaptığımız foto-yardımlı alan emisyon deneyinde UV ışık altında SiC'de oluşan foto-elektronların örneğin alan emisyon akımına büyük oranda katkı yaptığı anlaşılmıştır. Elde edilen bu sonuç, SiC/grafen çekirdek/kabuk yapılı hibrit alan emisyon örneğinin alan emisyonunun, UV ışık ile yükseltilebileceğini ve modüle edilebileceğini göstermektedir.



**Şekil-34:** İYTE Fizik bölümü Kuantum Aygıt Laboratuvarımızda kurulan fotoyardımlı alan emisyon ölçüm sistemi. (a) ve (b) Fiber optik feedthrough örnek tutucu ve haznesi (c) UHV sistemi ve bu sisteme fiber optik kablo ile bağlanan UV ışık kaynağı.



**Şekil-35:** a) NP53G kodlu örneğin 254 nm dalgaboylu UV ışığa olan tepkisi. b) Örnek ve aygıt yapısının şematik gösterimi. c) UV ışık altında örneğin enerji bant diyagramı.

### 3. SONUÇLAR

Toplam 30 aylık bir süreyi kapsayan proje dönemleri boyunca yapılan deneysel çalışmalar iki aşamada tamamlanmıştır. Projenin ilk aşamasında PS nanoküreleri kullanılarak SiC alttaşı üzerinde Nanoküre Litografisi çalışmaları yapılmıştır. Nanoküre litografisi son yıllarda özellikle yarıiletken tabanlı nanosütün veya nanotel yapıların elde edilmesinde kullanılan, fotolitografi ve elektron demeti litografisi yöntemleriyle karşılaştırıldığında, oldukça ucuz ve pratik bir nanofabrikasyon yöntemi olarak karşımıza çıkmaktadır. Nanoküre Litografisi yöntemiyle ilk aşamada SiC yarıiletken alttaşlar üzerinde Cr/Ni tabanlı gölge maskelerin fabrikasyonu tamamlanmıştır. SiC alttaşların gölge maskeler üzerinden reaktif iyon aşındırma yöntemiyle aşındırılmasıyla SiC nanotellerin üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Nanoküre Litografisi ve reaktif iyon aşındırma tekniklerinin bir arada kullanılmasıyla üretimi yapılan SiC nanotellerin en/boy oranının en fazla  $\beta = 4.9$  seviyelerine çıkabildiği görülmüştür. Bu değer, proje önerisinde hedeflenen ve üretilmesi planlanan SiC nanoteller için öngörülen  $\beta \geq 10$  düzeyinden oldukça küçüktür. Projenin ikinci dönemi sonlarında, Bosch proses olarak adlandırılan ve bir dizi endüktif eşleşmiş plazma reaktif iyon aşındırma işlemlerinden oluşan uygulamayla  $\beta = 10.6$  değerine sahip SiC nanotellerin üretimi yapılmıştır. Üretimi yapılan  $\beta = 10.6$  değerine sahip SiC nanotellerin üzerinde ve çeperlerinde, ultra yüksek vakumda yüksek sıcaklık tavlama yöntemiyle tek katmanlı grafen epitaksiyel olarak büyütülmüştür.

Projenin ikinci aşamasında, üretimi tamamlanan SiC nanotel yapıların ultra yüksek vakum koşulları altında elektron alan emisyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümlerde,  $\beta = 10.6$  değerine sahip ve üzerinde grafen büyütülmüş SiC/grafen nanotel yapıları hibrit örneğinin  $1.7 \text{ V}/\mu\text{m}$  gibi oldukça düşük bir elektrik alanda elektron emisyonu yapmaya başladığı ve  $3.0 \text{ kV}$ 'luk potansiyel farkı altında  $15 \times 10^{-2} \text{ mA}$ 'lık bir akım yoğunluğu büyüklüğüne erişebildiği bulunmuştur. SiC Nanotel/Grafen yapıları hibrit alan emisyon aygıtı için elde edilen bu akım yoğunluğu büyüklüğünün,  $\beta = 10.6$  değerine sahip grafensiz örneğinkinden 2.6 kat ve  $\beta < 10$  değerine sahip grafensiz SiC nanotel örneklerinden ise 9 kat daha yüksek olduğu saptanmıştır. UV ışık ile gerçekleştirilen foto-yardımlı alan emisyon deneylerinde, UV ışık altında SiC yarıiletken alttaşında oluşan foto-elektronların, SiC Nanotel/Grafen çekirdek/kabuk yapıları hibrit alan emisyon örneğinin alan emisyon akımına büyük oranda katkı yaptığı anlaşılmıştır. Elde edilen bu sonuç, SiC Nanotel/Grafen çekirdek/kabuk yapıları hibrit alan emisyon örneğinin alan emisyon akım değerinin UV ışık ile yükseltilebileceğini ve modüle edilebileceğini göstermiştir. Gerçekleştirilen proje boyunca yapılan deneysel çalışmalar sonunda, geniş yasak enerji bandı aralığına sahip SiC yarıiletken kristalinden, SiC Nanotel/Grafen heteroyapılı bir hibrit elektron kaynağı başarıyla üretilmiş ve bu elektron kaynağının alan emisyon karakteristikleri ortaya çıkartılmıştır. Proje dönemleri boyunca yapılan bu deneysel çalışmaların, proje kapsamında

erişilen maksimum en/boy değeri olan 10.6'dan daha yüksek en/boy oranlarına sahip SiC Nanotel/Grafen heteroyapılı hibrit elektron kaynağı örnekleri için tekrarlanarak, bu örneklerin alan emisyon karakteristiklerinin ortaya çıkartılması önerilmektedir. Ayrıca tamamlanan proje kapsamında üretilen SiC Nanotel/Grafen heteroyapılı hibrit elektron kaynağının, entegre vakum mikroelektronik, mikroelektromekanik sistemler (MEMS), alan emisyon panel ekranlar, enerji dönüştürme aygıtları ve kompakt mikrodalga yükselteçleri gibi pek çok heyecan verici teknolojik alanda olası uygulamalarının araştırılması gerekmektedir.

Tamamlanan proje kapsamında gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen çıktılardan, biri tamamlanmış diğeri de yazım aşamasında olan toplam 2 adet yüksek lisans tez çalışması yapılmıştır. Proje çıktılarından 2017 yılında "Journal of Vacuum Science and Technology B" dergisinde bir makale yayınlanmıştır. Projenin son dönemi sonlarına doğru ikinci bir uluslararası makalenin hazırlıklarına başlanmıştır. Projeden elde edilen deneysel verilerin bir bölümü, proje yürütücüsü tarafından, 2017 yılı Ekim ayında gerçekleştirilen 13. Nanobilim ve Nanoteknoloji (NanoTR-13) kongresinde sözlü sunum yapılmıştır. Proje sonuçlarını içeren bütün yayın ve sunumlarda TÜBİTAK desteği proje numarası ile belirtilmiştir.

#### 4. KAYNAKLAR

- [1] Society T R, Society R, Papers C and Character P 2011 Electron Emission in Intense Electric Fields Author ( s ): R . H . Fowler and L . Nordheim Source : Proceedings of the Royal Society of London . Series A , Containing Papers of a Published by : The Royal Society Stable URL : <http://www.jstor.org/stable/95119> 119 173–81
- [2] Iijima S 1991 Helical microtubules of graphitic carbon *Nat* **354** 56–8
- [3] Iijima S and Ichihashi T 1993 Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter *Nature* **363** 603–5
- [4] Bethune D S, Klang C H, de Vries M S, Gorman G, Savoy R, Vazquez J and Beyers R 1993 Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls *Nature* **363** 605–7
- [5] Saito Uemura, Sashiro Y 2000 Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources *Carbon N. Y.* **38** 169–82
- [6] Okimoto H, Takenobu T, Yanagi K, Miyata Y, Kataura H, Asano T and Iwasa Y 2009 Ink-jet printing of a single-walled carbon nanotube thin film transistor *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**
- [7] Chang H-C, Li C-C, Jen S-F, Lu C-C, Bu I Y, Chiu P-W and Lee K-Y 2013 All-carbon field emission device by direct synthesis of graphene and carbon nanotube *Diam. Relat. Mater.* **31** 42–6
- [8] Khaneja M, Ghosh S, Chaudhury P K, Vankar V D and Kumar V 2015 Designing variable height carbon nanotube bundle for enhanced electron field emission *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **69** 171–6
- [9] Novoselov K S, Raimond J M, Brune M, Computation Q, Martini F De, Monroe C, Moehring D L, Knight P L, Plenio M B, Vedral V, Polzik E S, Variables C, Braunstein S L, Pati A K, Lukin M D, Cirac I J, Zoller P, Han C, Xue P, Guo G C, Polyakov S V, Kuzmich A, Kimble H J, Cirac J I, Kennedy T A B, Horodecki P, Horodecki R, Divincenzo D P, Smolin J A, Beige A, Kwek L C, Kok P, Sauer J A, You L, Zangwill A, Chapman M S, Nielsen M, Geim A K, Morozov S V., Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V., Grigorieva I V. and Firsov A A 2004 Electric field effect in atomically thin carbon films *Science (80-. )*. **306** 666–9
- [10] Ye D, Moussa S, Ferguson J D, Baski A A and El-Shall M S 2012 Highly Efficient Electron Field Emission from Graphene Oxide Sheets Supported by Nickel Nanotip Arrays *Nano Lett.* **12** 1265–8
- [11] Liang Y, Wu D, Feng X and Müllen K 2009 Dispersion of Graphene Sheets in Organic Solvent Supported by Ionic Interactions *Adv. Mater.* **21** 1679–83



- [12] Xiao Z, She J, Deng S, Tang Z, Li Z, Lu J and Xu N 2010 Field Electron Emission Characteristics and Physical Mechanism of Individual Single-Layer Graphene *ACS Nano* **4** 6332–6
- [13] Li L, Sun W, Tian S, Xia X, Li J and Gu C 2012 Floral-clustered few-layer graphene nanosheet array as high performance field emitter *Nanoscale* **4** 6383–8
- [14] Jiang L, Yang T, Liu F, Dong J, Yao Z, Shen C, Deng S, Xu N, Liu Y and Gao H-J 2013 Controlled Synthesis of Large-Scale, Uniform, Vertically Standing Graphene for High-Performance Field Emitters *Adv. Mater.* **25** 250–5
- [15] Chen W, Su Y, Chen H, Deng S, Xu N and Chen J 2014 Temperature dependence of the field emission from monolayer graphene *2014 27th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC)* pp 36–7
- [16] Hallam T, Cole M T, Milne W I and Duesberg G S 2014 Field emission characteristics of contact printed graphene fins *Small* **10** 95–9
- [17] Kang M G, Lezec H, Kallaher R L and Sharifi F 2012 Field emission from nanoporous silicon carbide *Proc. IEEE Conf. Nanotechnol.* **65201** 2–7
- [18] Cheung C L, Nikolic R J, Reinhardt C E and Wang T F 2006 Fabrication of nanopillars by nanosphere lithography *Nanotechnology* **17** 1339–43
- [19] Anon (Advanced Texts in Physics) F. Bechstedt, J. Furthmüller, U. Grossner, C. Raffy (auth.), Professor Dr. W. J. Choyke, Professor Dr. H. Matsunami, Dr. G. Pensl (eds.)-Silicon Carbide\_ Recent Major Advan.pdf.part
- [20] McColman S An introduction to Bosch processing on the ICPRIE 1–5
- [21] Choi J H, Latu-romain L, Bano E, Henry a, Lee W J, Chevolleau T and Baron T 2012 Comparative study on dry etching of a - and b -SiC nano-pillars *Mater. Lett.* **87** 9–12
- [22] Evans L J and Beheim G M 2006 Deep Reactive Ion Etching (DRIE) of High Aspect Ratio SiC Microstructures Using a Time-Multiplexed Etch-Passivate Process *Mater. Sci. Forum* **527–529** 1115–8
- [23] Rickard A and Mcnie M 2001 applications **4407** 78–88
- [24] Wiets M, Weinelt M and Fauster T 2003 Electronic structure of SiC (0001) surfaces studied by two-photon photoemission *Phys. Rev. B* **68**, 125321
- [25] Kazakova O, Panchal V and Burnett T L 2013 Epitaxial graphene and graphene based devices studied by electrical scanning probe microscopy *Crystals* **3** 191–233
- [26] Na H, Kim H, Adachi K, Kiritani N, Tanimoto S, Okushi H and Arai K 2004 High-quality schottky and ohmic contacts in planar 4H-SiC metal semiconductor field-effect transistors and device performance *J. Electron. Mater.* **33** 89–93

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. CEM ÇELEBİ
Proje No:	115F092
Proje Başlığı:	Silikon Karbür Nanotel / Karbon Nanotüp Heteroyapılı Hibrit Alan Emisyon Elektron Kaynağı
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	30
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS. FEN F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/09/2015 - 01/03/2018
Onaylanan Bütçe:	563250.0
Harcanan Bütçe:	521020.51
Öz:	<p>Proje kapsamında yapılan deneylerle, Silikon Karbür (SiC) yarıiletkeninin üstün malzeme özelliklerinin ve grafen yapısının muazzam alan emisyon özelliğinin biraraya getirilmesiyle, SiC nanotel/karbon nanotüp yapılı bir elektron kaynağının üretimi yapılmıştır. SiC nanotel/karbon nanotüp heteroyapısının fabrikasyonu nanoküre litografisi, reaktif iyon aşındırma ve epitaksiyel grafen büyütme gibi bir dizi ardışık metod kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nanofabrikasyonu yapılan elektron kaynağının vakum ortamında uygulanan sürme elektrik alanlar altında, alan emisyon tünelleme akım değerleri saptanmıştır. Bu deneyler farklı en/boy oranlarına sahip bir dizi SiC nanotel örneği için tekrarlanarak, alan emisyon eşik potansiyel değeri en düşük, yüksek akım yoğunluklu elektron demeti oluşturan elektron kaynağının yapısal ve elektriksel özellikleri belirlenmiştir. Bu ölçümler UV ışık etkisi altında tekrarlanarak, SiC yarıiletken kristalinde açığa çıkan fotoelektronların alan emisyon elektron akımına katkısı incelenmiştir.</p> <p>Literatürdeki örneklerle karşılaştırıldığında, proje kapsamında üretilen SiC nanotel/karbon nanotüp heteroyapısının çok daha az bir enerji ile (düşük elektrik alan) yüksek koherentlikte ve yüksek akım yoğunluklarında elektron demeti yaydığı bulunmuştur. Özellikle en/boy oranı 10'un üzerinde olan ve çeperleri grafenleştirilmiş SiC nanotel örneklerinden elde edilen alan emisyon akım yoğunluğunun, UV ışık altında çok daha yüksek değerlere ulaşabildiği gösterilmiştir. Tamamlanan proje ile üretimi yapılan nanoyapılandırılmış hibrit alan emisyon kaynağı üzerine gerçekleştirilen bu araştırmayla, ülkemizin ihtiyaç duyduğu teknolojik altyapı ve bilgi birikimine katkı sağlandığı düşünülmektedir. Verimi yüksek bir alan emisyon elektron kaynağının yerli imkânlarla üretilip geliştirilmesinin, proje raporu önsözünde bahsedilen teknolojik cihazların imal edilmesi konusunda ülkemizin dışa bağımlılığını azaltması beklenmektedir.</p>
Anahtar Kelimeler:	Silikon Karbür, Nanotel, Grafen, Alan Emisyonu, Elektron Kaynağı
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Electron field emission from SiC nanopillars produced by using nanosphere lithography (Makale - İndeksli Makale),