



Yüksek Kalite İnce Kataliz Filmler Üzerine Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemleri ile Kontrollü Grafen Büyütülmesi, Karakterizasyonu ve Uygulamaları

Program Kodu: 1001

Proje No: 112T946

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Yusuf SELAMET

Araştırmacı(lar):

Prof. Dr. Orhan ÖZTÜRK

Yrd. Doç. Dr Enver TARHAN

Bursiyer(ler):

Nesli YAĞMURCUKARDEŞ

Hasan AYDIN

Alper YANILMAZ

MART 2016



ÖNSÖZ

Grafen hem çok hafif hem de çelikten kat kat sağlam bir malzemedir. Aynı zamanda görünür bölgede geçirgendir ve metalik özellik gösterir. Grafen değişik şekillerde kesildiğinde bir bant aralığı oluşur ve bunlardan üstün özellikli devre elemanları üretilebilir. Grafen'de elektronik alanında Si'un yerini alacak potansiyel görülmektedir. Bunlarla tek atom kalınlığında elektronik, nano-boyutlu aygıtlar yapılabilir ve normal yarıiletkenlerin boyutlarının daha da küçülmesini sınırlayan kuantum tünelleme olayından etkilenmezler. Grafen kuantum ve rölativistik fizik ile ilgili birçok deneyleri, milyarlarca dolar harcanarak oluşturulan hızlandırıcılara gerek kalmadan basit laboratuvar ortamında yapma olanağı sunar. Grafen'in içerdiği benzersiz fizik tamamen yeni cihazların tasarımıyla yol açabilecek yeniliktedir.

Proje kapsamında manyetik sıçratma yöntemi ile SiO_2/Si tabanlar üzerine grafen büyütme için geçiş metali filmler büyütülmesi çalışılmıştır. Bu film büyütme termal oksitle büyütülmüş SiO_2 üzerine tampon katmanı, yapışma katmanı ve yüzey modifikasyonu ile büyüme kalitesi iyileştirilmiş Ni ve Cu gibi filmler olarak incelenmiştir. İnce filmlerin yüzey pürüzlülüğü azaltılarak, yüksek sıcaklıklarda kavlaması engellenmiş, bunlar üzerine büyük alan iyi kalite grafen büyütme gerçekleştirilmiştir. Filmlerin AFM, STM, SEM ve XRD gibi tekniklerle yapısı hakkında detaylı bilgi edinilip, film büyütme geribesleme sağlanmış ve film büyütme parametreleri optimize edilmiştir. Termal Kimyasal Buhar Biriktirme Tekniği ile farklı hidrokarbon gazlar ve alkol türevleri ile grafen büyütmesi gerçekleştirilmiş, yüksek kalite, büyük alan grafen büyütmesinin düşük sıcaklıklarda kontrollü grafen büyütmesi sağlanmıştır. Grafen yapıların elektriksel karakterizasyonu van der Pauw metodu ile, optik karakterizasyonunu ise FTIR ve Raman Spektroskopisi ile yapılmıştır. Grafenin katkılanması N_2 plazma yardımı ile gerçekleştirilmiş olup yapısal karakterizasyonu XPS ile gerçekleştirilmiştir. Grafen uygulamaları olarak, kendiliğinden organize tek katman molekülleriyle fonksiyonelleştirilerek Schottky diyot üretimi gerçekleştirilmiş, farklı dielektrik ve kapı elektrodu kullanılarak da grafen transistör aygıtı yapılmıştır. Son olarak, grafen, elektron demeti litografisi yöntemiyle işlenerek gaz algılamalarına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Projenin ince film üretimi, grafen sentezi, grafen diyot ve transistör aygıt üretimleri ve bütün karakterizasyonları İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümü Karbon Nanoyapılar Laboratuvarında yapılmıştır. Bu projenin yürütülebilmesi için mali destek sağlayan TÜBİTAK kurumuna teşekkür ederiz. Proje önerimizden itibaren her adımda yakın ilgi ve desteklerini gördüğümüz Matematik ve Fizik Araştırma Destek Grubu Üyelerine, personeline ve raporları değerlendiren bilim insanlarına ayrı ayrı teşekkür ederiz.



İÇİNDEKİLER

1.	GİRİŞ	18
1.1	GRAFEN ÖZELLİKLERİ.....	18
1.1.1	Elektronik Özellikleri	18
1.1.2	Optik Özellikleri.....	20
1.1.3	Mekanik Özellikler	21
1.2	GRAFEN ÜRETİMİ	21
1.2.1	Mekanik Ayrıştırma Yöntemi	22
1.2.2	Silikon Karbür Üzerinde Epitaksiyel Büyütme	22
1.2.3	Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) Yöntemi ile Ni ya da Cu Taban Üzerine	22
	Büyütme.....	22
1.3	GRAFENİN GAZ SENSÖRÜ UYGULAMALARI	23
1.4	RAMAN SPEKTROSKOPİSİ	25
1.5	FOURIER DÖNÜŞÜMLÜ KIZİLÖTESİ SPEKTROSKOPİSİ (FTIR).....	28
2.	LİTERATÜR ÖZETİ	29
3.	GEREÇ VE YÖNTEM	37
3.1	İNCE FİLM BÜYÜTME ÇALIŞMALARI	37
3.1.1	Sıçratma Yöntemi ile İnce Film Büyütme	37
3.1.2	İnce Filmlerin Büyütülmesi ve Kalınlık Kalibrasyonları.....	38
3.1.3	Cu Filmlerin Kalınlık Kalibrasyonu.....	48
3.1.4	Tavlama İşleminin Ni İnce Filmler Üzerine Etkisi.....	49
3.1.5	Isıl Buharlaştırma ile İnce Film Büyütme	51
3.2	KBB İLE GRAFEN BÜYÜTME ÇALIŞMALARI	51
3.2.1	Ni Film üzerine Metan Hidrokarbonu kullanarak KBB ile Grafen büyütme.....	52
3.2.2	Bakır Film Üzerinde Grafen Büyütme Çalışmaları.....	54
3.2.3	Bakır Folyo Üzerinde Grafen Büyütme Çalışmaları.....	55
3.2.4	Etilen Hidrokarbonu Kullanılarak Ni ve Cu Film Üzerinde Grafen Büyütülmesi	56
3.2.5	Bakır Folyo Üzerinde Grafen Büyütme Çalışmaları.....	58
3.2.6	Alkol Türevleri ile Grafen Büyütme ve Karakterizasyonu	62
3.2.7	Dielektrik Malzeme Üzerine Grafen Büyütme Denemeleri	64
3.2.8	Kızgın Tel - Buhar Biriktirme Sistemi (KT-KBB) ile Grafen Büyütme	65
3.3	GRAFEN TRANSFERİ	65
3.4	GRAFENİN FONKSİYONELLEŞTİRİLMESİ	67
3.4.1	KBB ile Büyütülmüş Grafenin Azot ile Katkılanması.....	67

3.4.2	Hidrojen Gazı Altında Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) Tekniği ile Grafen Katmanlarının Aşındırılması.....	69
3.4.3	Hidrojen Plazma ile Grafen Katmanların Aşındırılması	71
3.4.4	Elektron Demeti Litografisi ile Grafen Şekillendirme	72
3.5	ELEKTRON DEMETİ LİTOGRAFI YÖNTEMİ İLE ALTIN KONTAKLARIN OLUŞTURULMASI.....	73
3.6	GRAFENLERİN ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU	74
3.7	Grafen/SAMs/n-Si SCHOTTKY DİYOT ÜRETİMİ.....	75
3.8	GRAFEN TRANSİSTÖR ÜRETİMİ.....	76
3.9	KUVARS KRİSTAL MİKROTERAZİ (QCM) YÖNTEMİ.....	77
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	78
4.1	İNCE FİMLERİN KARAKTERİZASYONU.....	78
4.1.1	XRD Sonuçları.....	78
4.1.2	İnce Filmlerin AFM ve SEM ile Karakterizasyonları	95
4.1.3	Ni Filmlerin Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) ile Yüzey Karakterizasyonu.....	117
4.2	ÜRETİLEN GRAFENLERİN KARAKTERİZASYONU	121
4.2.1	Cu Film Üzerine Büyütülmüş Olan Grafenin EDX Analizi.....	121
4.2.2	Ni Film Üzerine Büyütülmüş Olan Grafenin EDX Analizi	122
4.2.3	Aşındırılan Grafen Örneklerin SEM Görüntüleri	124
4.2.4	XPS Sonuçları	127
4.2.5	Raman Spektroskopisi Sonuçları.....	128
4.2.6	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Sonuçları	228
4.2.7	E-ışın Demeti ile Grafen Üzerine Altın Elektrot Oluşturma ve Grafen Şekillendirme Sonuçları.....	230
4.3	GRAFEN UYGULAMALARI SONUÇLARI.....	234
4.3.1	Van der Pauw Ölçüm Sonuçları.....	234
4.3.2	Grafen/SAMs/n-Si Schottky Diyot Sonuçları	234
4.3.3	Grafen Transistör	237
4.3.4	QCM Sonuçları	240
4.4	İNCE FİLM YÜZEYLERİNİN PLAZMA İLE MODİFİYE EDİLMESİ	243
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	249
5.1	İNCE FİLM BÜYÜTMELERİ	249
5.2	FİMLERİN YAPISAL KARAKTERİZASYONU.....	250
5.2.1	AFM Sonuçları.....	250
5.2.2	SEM Sonuçları.....	251
5.2.3	STM Ölçümleri.....	252

5.3	GRAFEN BÜYÜTÜLMÜŞ FİMLERİN ENERJİ DAĞITICI X-IŞINI SPEKTROSKOPİSİ (EDX) KARAKTERİZASYONU	252
5.4	XPS ÖLÇÜMLERİ	252
5.5	RAMAN SONUÇLARI	253
5.5.1	Ni Filmler Üzerine Metan ve Etilen (CH ₄ , C ₂ H ₄) ile Grafen Büyütme	253
5.5.2	Cu Filmler Üzerine Metan ve Etilen (CH ₄ , C ₂ H ₄) ile Grafen Büyütme	253
5.5.3	Cu folyo Üzerine Metan, Etilen ve Alkol Türevleri (CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ O, CH ₃ OH) ile Grafen Büyütme	254
5.5.4	KTT-KBB ile Grafen Büyütme	254
5.5.5	Grafenin Azot ile katkılanması	254
5.5.6	Sıcaklığa bağlı Raman Ölçümü	255
5.6	FTIR ÖLÇÜMLERİ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
5.7	KONTAK AÇI ÖLÇÜMÜ	255
5.8	E-IŞIN DEMETİ İŞLEMLERİ.....	256
5.9	GRAFEN UYGULAMALARI	256
5.9.1	Schotky Bariyer Uygulamaları.....	256
5.9.2	Grafen Bazlı Alan Etkili Transistör	256
5.9.3	QCM Ölçümleri	257

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Grafende karbon atomlarının oluşturduğu σ ve π bağları (Vaziri, 2011).	19
Şekil 2. Grafene ait (a) Gerçek uzay yapısı ve (b) ilk Brillouin bölgesi (Neto et al., 2009).	20
Şekil 3. Grafenin ilk Brillouin bölgesindeki dispersiyon ilişkisi (Neto et al., 2009).	20
Şekil 4. Grafende bulunan fonon modları (Lazzeri et al., 2008).	21
Şekil 5. Tek katman, çok katman ve grafit pullarının optik görüntüleri (Yi, 2013).	22
Şekil 6. Rayleigh ve Raman saçılmalarını gösteren Jablonski enerji diyagramı (Kılıç et al., 1992).	26
Şekil 7. Stokes ve Anti-Stokes saçılmaların şematik görünüşleri.	26
Şekil 8. Raman Spektroskopisi cihazının şematik gösterimi.	27
Şekil 9. Grafitin kenarları ile tek katmanlı grafenin 514.5 lazer kaynağı ile elde edilmiş	28
Şekil 10. FTIR Cihazı'nın şematik gösterimi.	28
Şekil 11. İYTE Fizik Bölümü'nde bulunan ATC AJA Orion 5 UHV Magnetron Püskürtme.	38
Şekil 12. Ni ₂ , Ni ₃ , Ni ₄ , Ni ₅ ve Ni ₆ filmlerinin kesitsel SEM mikrografları.	40
Şekil 13. Manyetik saçtırma yöntemi ile büyütülen Ni filmlerin DC güç ve kalınlık ilişkisi. Kırmızı eğri polinomial fit'dir.	40
Şekil 14. Yüzey profilometresi ile ölçülen AlO ₂ filminin basamak yüksekliği (~55 nm).	41
Şekil 15. Al ₂ O ₃ filmlerinin kalınlık ve büyütme süresi ilişkisi.	41
Şekil 16. ~ 230 nm kalınlığındaki SiO ₂ tampon katmanın kesitsel SEM mikrografı.	42
Şekil 17. Ni ₇ (a) ve Ni ₉ (b) filmlerin kesitsel SEM mikrografı.	42
Şekil 18. Yüzey profilometresi ile ölçülen Cr ₄ filminin kalınlığı (~50 nm).	43
Şekil 19. Cr filmlerin kalınlık ve güç ilişkisi. Bu grafikte gösterilen tüm filmler 10	43
Şekil 20. Cr filmlerin kalınlık ve büyütme süresi ilişkisi.	44
Şekil 21. Ni ₁₅ (a) ve Ni ₁₆ (b) filmlerin kesitsel SEM mikrografları.	44
Şekil 22. Yüzey profilometresi ile ölçülen Ni ₂₇ filminin basamak yüksekliği (~390nm).	46
Şekil 23. Magnetron püskürtme yöntemi ile büyütülen Ni filmlerin Kalınlık ve Büyütme	47
Şekil 24. Farklı kalınlıklarda kaplanan Ni filmlerin (a) Silikon, (b) Safir tabakalardaki	47
Şekil 25. 20 Watt DC güç uygulanarak kaplanan (a) Ni ₂₈ , (b) Ni ₃₀ , (c) Ni ₂₉ filmlerinin	47
Şekil 26. Magnetron püskürtme yöntemi ile büyütülen Ni filmlerin Büyütme Zamanı ve	48
Şekil 27. Magnetron püskürtme yöntemi ile büyütülen Cu filmlerin Kalınlık ve	49
Şekil 28. Normal tanecik büyütmesinin üstten görünüşü (a) ve (b). (Thompson and Carel, 1996).	50
Şekil 29. Termal buharlaştırma sistemi (a) dış ve (b) iç görüntüleri.	51
Şekil 30. KBB yöntemi ile Ni film üzerinde metan gazı kullanılarak Grafen büyütmesi	52
Şekil 31. KBB yöntemiyle bakır folyo üzerine etilen hidrokarbonu kullanılarak	58
Şekil 32. Sıvı hidrokarbon kaynakları kullanılarak büyütülen grafenler için hazırlanmış	62
Şekil 33. KBB yöntemiyle bakır folyo üzerine alkol türevleri kullanılarak büyütülen	62
Şekil 34. KBB yöntemiyle doğrudan dielektrik malzeme üzerine büyütülen grafenin	65
Şekil 35. PMMA solventi kullanılarak yapılan Grafen Transfer işlemi.	66
Şekil 36. S1813 Fotorezist solventi kullanılarak yapılan Grafen Transfer işlemi.	67
Şekil 37. Azot katkılı grafen yapısındaki Azot atomunun 3 farklı bağ	68
Şekil 38. a) 1070 °C sıcaklıkta ve b) 800 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen grafen büyütme ve aşındırma işlemleri şeması.	70
Şekil 39. Ev tipi Kızgın Tel - Buhar Biriktirme Sistemi (KT-KBB).	72
Şekil 40. E-line program ile hazırlanan (a) 100 μm^2 ve (b-c) 1000 μm^2 alanlarda	73
Şekil 41. E-line programı ile hazırlanan (a) 1, (b) 2 ve (c) 3 numaralı elektrot tasarımları.	74
Şekil 42. (a) Altın kontak ve (b) elektriksel ölçüm düzeneği.	75
Şekil 43. Van der Pauw metodu elektriksel ölçüm konfigürasyonları.	75
Şekil 44. Kendiliğinden Organize Tek Katman Moleküllerinin Kimyasal Yapıları.	76
Şekil 45. Au/n-Si/Grafen/Au ve Au/n-Si/SAMs/Grafen/Au diyot yapıları.	76
Şekil 46. Polimer bazlı grafen transistör üretimi.	77
Şekil 47. Oksit bazlı grafen transistör üretimi.	77
Şekil 48. QCM sisteminin şematik gösterimi.	78
Şekil 49. ~ 230 nm ve 1 μm kalınlığındaki SiO ₂ tabanın XRD $\theta - 2\theta$ ölçümü.	79

Şekil 50. (a) Ni1, Ni2 ve Ni3 filmlerinin ve (b) Ni4, Ni5 ve Ni6 filmlerinin büyütme ve.....	80
Şekil 51. Ni1 Filmine ait tavlama sıcaklığı ve (111) yönelimi arasındaki ilişkiyi gösteren.....	81
Şekil 52. 900 °C'de tavllanmış Al ₂ O ₃ filmin XRD θ - 2 θ ölçümleri.....	81
Şekil 53. Tavlama öncesi ve 900 °C'de tavlandıktan sonra Ni7 ve Ni8 filmlerinin XRD θ	82
Şekil 54. Ni9 ve Ni11 (a), Ni10 ve Ni12 filmlerinin tavlama öncesi ve 900 °C'de.....	83
Şekil 55. Ni13 ve Ni14 filmlerinin tavlama öncesi ve 900 °C'de tavlandıktan sonraki.....	84
Şekil 56. ~ 30 nm kalınlığındaki Cr filmin tavlama öncesi (siyah çizgi) ve 900 °C'de.....	84
Şekil 57. Ni15 (a), Ni16 (b) filmlerinin tavlama öncesi ve 900 °C'de 30 ve 60 dakika.....	85
Şekil 58. Ni17 (a), Ni18 (b) filmlerinin tavlama öncesi ve 900 °C'de 30 ve 60 dakika.....	86
Şekil 59. Origin data analizi ve grafik yazılım programı ile fit edilen XRD piklerinin (a).....	87
Şekil 60. Fit edilmiş XRD θ -2 θ ölçüm sonuçları, (a) tavlınmamış (b) tavlınmış Ni 7 film.....	88
Şekil 61. Ni18 filmin fit edilmiş XRD ölçümleri. Koyu mavi çizgi tavlınmamış Ni18 filmi,.....	89
Şekil 62. Ni16 filmin fit edilmiş XRD ölçümleri. Koyu mavi çizgi tavlınmamış Ni18 filmi,.....	89
Şekil 63. Tavlama öncesi ve sonrası Ni29 filmlerinin XRD θ -2 θ ölçümleri.	90
Şekil 64. Tavlama sonrası Ni29 filminin XRD θ -2 θ ölçümleri X'Pert HighScore programı.....	90
Şekil 65. Ni29 filminin tavlandıktan sonra elde edilen XRD θ -2 θ ölçümleri üzerinde fit.....	91
Şekil 66. Tavlama öncesi ve sonrası Ni30 filmlerinin XRD θ -2 θ ölçümleri.	91
Şekil 67. Tavlama öncesi sırasıyla (a) Ni33, (b) Ni34, (c) Ni35 ve (d) Ni36 filmlerinin.....	92
Şekil 68. Tavlama sonrası sırasıyla (a) Ni33 ve (b) Ni35 filmlerinin XRD θ -2 θ ölçümü.	93
Şekil 69. Tavlama sonrası sırasıyla (a) Ni34 ve (b) Ni36 filmlerinin XRD θ -2 θ ölçümü.	94
Şekil 70. Tüm örnekler için Ni (111) hesaplanan tanecik boyutu.	94
Şekil 71. SEM mikrografi (a), AFM topografik görüntüsü (b), tavlınmamış Ni1 filmin.....	95
Şekil 72. SEM mikrografi (a), AFM topografik görüntüsü (b), 900 °C tavlınmış Ni1.....	96
Şekil 73. SEM mikrografi (a), AFM topografik görüntüsü (b), 900 °C'de tavlınmamış.....	97
Şekil 74. SEM mikrografi (a), AFM topografik görüntüsü (b), 900 °C'de tavlınmış Ni4.....	98
Şekil 75. Tavlınmamış Ni7 filmin AFM topografik görüntüsü (a) ve filmin topografik.....	99
Şekil 76. 900 °C tavlınmış Ni1 (a) ve Ni7 (b) filmin SEM mikrografi.....	100
Şekil 77. Tavlınmamış Ni9 filmin AFM topografik görüntüsü (a) ve filmin topografik.....	101
Şekil 78. Tavlınmamış Ni11 filmin AFM topografik görüntüsü (a) ve filmin topografik.....	102
Şekil 79. Tavlınmamış Ni13 (a) ve Ni14 (b) filmlerinin ve 900 °C'de tavlınmış Ni13 (c).....	103
Şekil 80. Tavlınmamış Ni15 filmin AFM topografik görüntüsü (a) ve filmin topografik.....	104
Şekil 81. Tavlınmamış Ni16 filmin AFM topografik görüntüsü (a) ve filmin topografik.....	105
Şekil 82. Tavlınmamış Ni17 filmin AFM topografik görüntüsü (a) ve filmin topografik.....	106
Şekil 83. Tavlınmamış Ni18 filmin AFM topografik görüntüsü (a) ve filmin topografik.....	107
Şekil 84. Ni 30 filminin 850 °C de 90 dak. tavlama sonrası AFM görüntüsü.....	108
Şekil 85. Ni3 filmin tavlama öncesi (a), 800 °C'de (b) ve 900 °C'de (c) tavlınmış.....	109
Şekil 86. Tavlama öncesi Ni15 filmi (c) ve 60 dakika, 900 °C'de tavlama sonrası Ni15.....	109
Şekil 87. Ni20 filmi, (a) tavlama öncesi ve (b) 850 °C 'de 90 dak. tavlama sonrası SEM....	110
Şekil 88. Ni28 filminin, tavlama öncesi (a) ve 850 °C' de 90 dak. tavlama sonrası (b).....	111
Şekil 89. Ni29 filminin, tavlama öncesi (a) ve 850 °C' de 90 dak. tavlama sonrası (b).....	111
Şekil 90. Ni30 filminin, tavlama öncesi (a) ve 850 °C' de 90 dak. tavlama sonrası (b).....	112
Şekil 91. Ni30 filminin, (a) tavlama öncesi ve (b) 750 °C'de 90 dak. tavlama sonrası (c)....	113
Şekil 92. Sırasıyla Ni33 (a) , Ni34 (b), Ni35 (c) ve Ni36 (d) örneklerinin tavlama öncesi.....	114
Şekil 93. Sırasıyla Ni33 (a) , Ni34 (b), Ni35 (c) ve Ni36 (d) örneklerinin 750 °C'de 90 dak..	115
Şekil 94. Sırasıyla Ni33 (a) , Ni34 (b), Ni35 (c) ve Ni36 (d) örneklerinin 850 °C' de 90 dak.	116
Şekil 95. Sırasıyla Ni33 (a) , Ni34 (b), Ni35 (c) ve Ni36 (d) örneklerinin 900°C' de 90 dak..	117
Şekil 96. (a) Ni 20, (b) Ni 21, (c) Ni 23, (d), Ni 28, (e) Ni 29 ve (f) Ni 30 örneklerinin STM	118
Şekil 97. Ni33 (a), Ni34 (b), Ni35 (c) ve Ni36 (d) örneklerinin STM görüntüleri.....	119
Şekil 98. GRP 432 örneğinin (a) katkısız, (b) N ₂ katkılı STM ve hızlı fourier dönüşümü.....	120
Şekil 99. (a) Katkısız ve (b) N ₂ katkılı grafen'in STS sonuçları.....	120
Şekil 100. GRP260 (a) ve (b) SEM görüntüsü, (c) EDX analizi.....	121
Şekil 101. GRP260 (a) EDX haritası , (b) Si K α 1, (c) Cu K α 1, (d) C K α 1, (e) O K α 1 ve (f)	122
Şekil 102. GRP583 (a) ve (b) SEM görüntüsü, (c) gösterilen bölgeden alınan EDX.....	123
Şekil 103. GRP583 (a) EDX haritası , (b) Si K α 1, (c)Ni K α 1, (d) O K α 1, (e) Cr K α 1 ve (f) C	124

Şekil 104. GRP393 örneğine ait (a) 500x, (b) 5000x, (c) 10000x and (d) 50000x.....	124
Şekil 105. (a) GRP345, (b) GRP372, (c) GRP373 ve (d) GRP381 örneklerine ait (a)-(c) 30	125
Şekil 106. (a) GRP345, (b) GRP372, (c) GRP373 ve (d) GRP381 örneklerine ait (a)-(c) 5	126
Şekil 107. (a) GRP379 örneğinin 30 µm, (b) GRP380 örneğinin 20 µm, (c) GRP379 ve	126
Şekil 108. H ₂ plazma ile aşındırılan GRP450 örneğinin (a) 1000x, (b) 5000x, (c) 20000x...	127
Şekil 109. NGRP457 örneğinin sırasıyla XPS C1s (a) ve N1s (b) Spektrumu.	128
Şekil 110. NGRP494 örneğinin sırasıyla XPS C1s (a) ve N1s (b) Spektrumu.	128
Şekil 111. Ni1 taban üzerine Metod1 ile büyütülen GRP1'in Raman Spektrumundaki G'....	130
Şekil 112. Ni2 taban üzerine Metod3 ile büyütülen GRP21'in Raman spektrumundaki G' ..	131
Şekil 113. Ni3 örneği üzerine Metod3 ile büyütülen GRP22 örneğine ait G' bandı.....	132
Şekil 114. Ni5 filmi üzerine Metod4 ile büyütülen GRP50 örneğine ait Raman	133
Şekil 115. Ni8 filmi üzerine Metod6 ile büyütülen GRP81 örneğine ait iki farklı Raman	134
Şekil 116. (a) Ni13 filmi üzerine Metod1 ile büyütülen GRP44 ve (b) Ni14 filmi üzerine.....	134
Şekil 117. Solda Ni1 taban üzerine 12. Metod ile büyütülen GRP138 örneğinin Raman.....	135
Şekil 118. Ni15 ve Ni16 filmleri üzerine Metod17 ile büyütülen GRP166 ve GRP167	136
Şekil 119. Sırasıyla Ni1, Ni12 ve Ni12 filmlerinin üzerine Metod12, 12 ve 11 ile	137
Şekil 120. GRP242 örneğinin, (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) ve (c)	138
Şekil 121. GRP236_a örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) işaretli ...	139
Şekil 122. GRP236_a örneğinin floresans temizlemesi sonrası Raman Spektrumu.	139
Şekil 123. GRP236_a örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM.....	139
Şekil 124. GRP236_b örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b)	140
Şekil 125. GRP236_b örneğinin Raman Spektrumu.....	140
Şekil 126. GRP236_b örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM.....	141
Şekil 127. GRP240 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen ...	141
Şekil 128. GRP240 örneğinin Raman Spektrumu.....	142
Şekil 129. GRP240 örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.....	142
Şekil 130. GRP241 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen ...	143
Şekil 131. GRP241 örneğinin Raman Spektrumu.....	143
Şekil 132. GRP241 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.	144
Şekil 133. GRP288 örneğinin (a), (b) ve (c) bölgelerinin 100 kat yakınlaştırılmış optik	145
Şekil 134. GRP288 örneğinin (a), (b) ve (c) bölgelerinden alınan Raman Saçılmaları.	146
Şekil 135. GRP288 örneğinin sırasıyla (a),(b) ve (c) bölgelerinin fit edilmiş G' piki	146
Şekil 136. GRP289 örneğinin (a) ve (b) bölgelerinden alınan 100 kat yakınlaştırılmış	147
Şekil 137. GRP289_a örneğinin (a) Raman Spektrumu ve (b) fit edilmiş G' piki merkez ...	147
Şekil 138. GRP289_b örneğinin (a) Raman Spektrumu ve (b) fit edilmiş G' piki merkez ...	148
Şekil 139. GRP290 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen ...	148
Şekil 140. GRP290 örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.....	149
Şekil 141. GRP294 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen ...	149
Şekil 142. GRP294 örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.....	150
Şekil 143. GRP325 örneğinin (a), (b) ve (c) bölgelerinin 100 kat yakınlaştırılmış optik	151
Şekil 144. GRP325 örneğinin (a), (b) ve (c) bölgelerinden alınan Raman Saçılmaları.	151
Şekil 145. GRP325 örneğinin sırasıyla (a),(b) ve (c) bölgelerinin fit edilmiş G' piki	152
Şekil 146. GRP341 örneğinin (a) ve (b) bölgelerinden alınan 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüleri.	153
Şekil 147. GRP341 örneğinin (a) ve (b) bölgelerinden alınan Raman Saçılmaları.	153
Şekil 148. GRP341 örneğinin sırasıyla (a) ve (b) bölgelerinin fit edilmiş G' piki merkez.....	153
Şekil 149. GRP575 ve GRP576 örneklerinin 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüleri.	154
Şekil 150. GRP575 ve GRP576 örneklerinin gösterilen bölgelerinden alınan Raman.....	154
Şekil 151. GRP575 ve GRP576 örneklerinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve.....	154
Şekil 152. GRP581 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen ...	155
Şekil 153. GRP581 örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.....	155
Şekil 154. GRP582ve GRP583 örneklerinin 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüleri.	156
Şekil 155. GRP582 ve GRP583 örneklerinin gösterilen bölgelerinden alınan Raman.....	156
Şekil 156. GRP582 ve GRP583 örneklerinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve.....	156

Şekil 157. GRP584 ve GRP585 örneklerinin 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüleri.	157
Şekil 158. GRP584 ve GRP585 örneklerinin gösterilen bölgelerinden alınan Raman.....	157
Şekil 159. GRP584 ve GRP585 örneklerinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve.....	158
Şekil 160. GRP260_a örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b)	158
Şekil 161. GRP260_a örneğinin fit edilen G' pikinin merkez pozisyonu ve FWHM	159
Şekil 162. GRP260_b örneğinin (a)100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b)	159
Şekil 163. GRP260_b örneğinin Raman Spektrumu.....	159
Şekil 164. GRP260_b fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.	160
Şekil 165. GRP265 örneğinin (a)100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen	160
Şekil 166. GRP265 örneğinin Raman Spektrumu.....	161
Şekil 167. GRP265 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.	161
Şekil 168. GRP275 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) beyaz.....	162
Şekil 169. GRP275 örneğinin Raman Spektrumu.....	162
Şekil 170. GRP275 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.	162
Şekil 171. GRP360 örneğinin (a)100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen	163
Şekil 172. GRP360 örneğinin Raman Spektrumu.....	164
Şekil 173. GRP360 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.	164
Şekil 174. GRP363 örneğinin (a)100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen	164
Şekil 175. GRP363 örneğinin Raman Spektrumu.....	165
Şekil 176. GRP363 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.	165
Şekil 177. GRP390 örneğinin (a) ve (b) bölgelerinin 100 kat yakınlaştırılmış optik	166
Şekil 178. GRP390 örneğinin (a) ve (b) bölgelerinden alınan Raman Saçılmaları	166
Şekil 179. GRP390 örneğinin sırasıyla (a) ve (b) bölgelerinin fit edilmiş G' piki merkez.....	166
Şekil 180. GRP467 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen ...	167
Şekil 181. GRP467 örneğinin Raman Spektrumu.....	167
Şekil 182. GRP467 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.	168
Şekil 183. GRP470 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen ...	168
Şekil 184. GRP470 örneğinin Raman Spektrumu.....	168
Şekil 185. GRP470 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.	169
Şekil 186. GRP507,GRP508 ve GRP512 örneklerinin 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü.....	170
Şekil 187. GRP507, GRP508 ve GRP512 örneklerinin gösterilen bölgelerinden alınan.....	170
Şekil 188. GRP524, GRP526 ve GRP527 örneklerinin 100 kat yakınlaştırılmış optik	171
Şekil 189. GRP524, GRP526 ve GRP527 örneklerinin gösterilen bölgelerinden alınan.....	171
Şekil 190. GRP543, GRP544 ve GRP545 örneklerinin 100 kat yakınlaştırılmış optik	172
Şekil 191. GRP543, GRP544 ve GRP545 örneklerinin gösterilen bölgelerinden alınan.....	173
Şekil 192. GRP545 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen ...	173
Şekil 193. GRP545 örneğinin Raman Spektrumu.....	174
Şekil 194. GRP545 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.	174
Şekil 195. GRP557 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen ...	174
Şekil 196. GRP557 örneğinin Raman Spektrumu.....	175
Şekil 197. GRP557 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.	175
Şekil 198. GRP291 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen ...	177
Şekil 199. GRP291 örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.....	177
Şekil 200. GRP292 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen ...	178
Şekil 201. GRP292 örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.....	178
Şekil 202. GRP345 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) beyaz.....	179
Şekil 203. GRP345 örneğinin Raman Spektrumu.....	179
Şekil 204. GRP345 örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.....	180
Şekil 205. GRP346 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) beyaz.....	180
Şekil 206. GRP346 örneğinin Raman Spektrumu.....	181
Şekil 207. GRP346 örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.....	181
Şekil 208. GRP355 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü (b) beyaz.....	182
Şekil 209. GRP355 örneğinin Raman Spektrumu.....	182
Şekil 210. GRP355 örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.....	182

Şekil 211. GRP357 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) beyaz.....	183
Şekil 212. GRP357 örneğinin Raman Spektrumu.....	183
Şekil 213. GRP357 örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.....	183
Şekil 214. GRP367 örneğinin (a) a bölgesinin 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) b bölgesinin 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü.....	184
Şekil 215. GRP367 örneğinin (a) ve (b) bölgelerinden alınan Raman Saçılmaları.....	185
Şekil 216. GRP367 örneğinin sırasıyla (a) ve (b) bölgelerinin fit edilmiş G' piki merkez.....	185
Şekil 217. GRP245_a örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b).....	186
Şekil 218. GRP245 örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.....	187
Şekil 219. GRP245_b örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b).....	187
Şekil 220. GRP245_b örneğinin fit edilen G' pikinin merkez pozisyonu ve FWHM.....	188
Şekil 221. GRP251_a örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) işaretli	189
Şekil 222. GRP251_a örneğinin fit edilen G' pikinin merkez pozisyonu ve FWHM.....	189
Şekil 223. GRP251_b örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) işaretli ...	189
Şekil 224. GRP251_b örneğinin fit edilen G' pikinin merkez pozisyonu ve FWHM.....	190
Şekil 225. GRP383 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen ...	191
Şekil 226. GRP383 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.....	191
Şekil 227. GRP385 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen ...	192
Şekil 228. GRP385 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.....	192
Şekil 229. GRP451 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) beyaz.....	193
Şekil 230. GRP451 örneğinin Raman Spektrumu.....	193
Şekil 231. GRP451 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.....	193
Şekil 232. GRP384 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen ...	194
Şekil 233. GRP384 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.....	194
Şekil 234. GRP423 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen ...	195
Şekil 235. GRP423 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.....	195
Şekil 236. GRP520 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) beyaz.....	196
Şekil 237. GRP520 örneğinin Raman Spektrumu.....	196
Şekil 238. GRP520 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.....	196
Şekil 239. GRP546 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen ...	197
Şekil 240. GRP546 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.....	197
Şekil 241. HWGRP8 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b).....	198
Şekil 242. HWGRP8 örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri....	198
Şekil 243. GRP298 örneğinin (a) katkılamaadan önce ve sonra Raman Spektrumu, (b) ...	200
Şekil 244. GRP328 örneğinin (a) katkılamaadan önce ve sonra Raman Spektrumu, (b).....	201
Şekil 245. GRP395 örneğinin (a) katkılamaadan önce ve sonra Raman Spektrumu, (b).....	202
Şekil 246. GRP457 örneğinin (a) katkılamaadan önce ve sonra Raman Spektrumu, (b).....	203
Şekil 247. GRP519 örneğinin (a) ve (b) katkılamaadan önce ve sonra Raman.....	204
Şekil 248. GRP423 örneğinin (a) katkılamaadan önce ve sonra Raman Spektrumu, (b).....	205
Şekil 249. SiO ₂ /Si taban üzerindeki GRP345 örneğine ait dört farklı büyütmedeki optic.....	205
Şekil 250. GRP345 örneğinin aşındırılmış bölgelerinden alınan Raman spektrumu.....	206
Şekil 251. GRP345 örneğinin aşındırılmamış bölgelerinden alınan Raman spektrumu.....	206
Şekil 252. GRP345 örneğine ait G' bandının dört Lorentzian ile fit edilmiş Raman.....	207
Şekil 253. SiO ₂ /Si taban üzerindeki GRP356 örneğine ait dört farklı büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.....	207
Şekil 254. GRP356 örneğinin aşındırılmış bölgelerinden alınan Raman spektrumu.....	208
Şekil 255. GRP356 örneğinin aşındırılmış bölgesine ait G' bandının dört Lorentzian ile.....	208
Şekil 256. GRP356 örneğinin aşındırılmamış bölgesinden alınan Raman spektrumu.....	209
Şekil 257. GRP356 örneğinin aşındırılmamış bölgesinden alınan G' bandının iki.....	209
Şekil 258. GRP360 örneğine ait optik mikroskop görüntüsü ve Raman spektrumu.....	209
Şekil 259. GRP360 örneğinin G' bandına ait dört Lorentzian ile fit edilmiş Raman.....	210
Şekil 260. SiO ₂ /Si taban üzerindeki GRP372 örneğine ait dört farklı büyütmedeki optik.....	210
Şekil 261. GRP372 örneğinin aşınmayan bölgesinden alınan Raman spektrumu.....	211
Şekil 262. GRP372 örneğinin G' bandının dört Lorentzian ile fit edilmiş spektrumu.....	211
Şekil 263. SiO ₂ /Si taban üzerindeki GRP373 örneğine ait dört farklı büyütmedeki optik.....	211

Şekil 264. GRP373 örneğinin aşındırılmamış kısmına ait optik görüntü ve Raman.....	212
Şekil 265. GRP373 örneğinin G' bandının dört Lorentzian ile fit edilmiş spektrumu.....	212
Şekil 266. GRP373 örneğinin aşınan bölgesine ait görüntü ve Raman spektrumu.	213
Şekil 267. GRP375 örneğinin aşınmayan kısımdan alınan görüntü ve Raman	213
Şekil 268. GRP375 örneğine ait Raman spektrumun G' bandının dört Lorentzian ile fiti.	214
Şekil 269. GRP375 örneğinin aşınmayan bölgesinden alınan görüntü ve Raman	214
Şekil 270. SiO ₂ /Si taban üzerindeki GRP380 örneğine ait optik mikroskop görüntüleri.....	214
Şekil 271. GRP380 örneğine ait aşınmayan kısımdan alınan optik görüntü ve Raman.....	215
Şekil 272. GRP380 örneğinin aşınmayan kısımdan alınan G' bandının iki Lorentzian	215
Şekil 273. GRP380 örneğinin aşındırılan kısımdan alınan görüntü ve Raman	216
Şekil 274. İki katman GRP380 örneğine ait G' bandının dört Lorentzian ile fit edilmiş	216
Şekil 275. SiO ₂ /Si taban üzerindeki GRP381 örneğine ait optik görüntüler.....	216
Şekil 276. GRP381 örneğinin tamamen aşınan kısımdan alınan Raman spektrumu.	217
Şekil 277. İki katman GRP381 örneğine ait optik görüntü ve Raman spektrumu.....	217
Şekil 278. İki katmanlı GRP381 örneğinin G' bandının dört Lorentzian ile fit edilmiş	217
Şekil 279. Bakır folyo üzerindeki GRP344 örneğine ait optik mikroskop görüntüleri.	218
Şekil 280. QCM üzerine transfer edilen H ₂ plazma ile aşındırılan GRP344 örneğine ait	218
Şekil 281. GRP344 örneğinin çukur kısmından alınan optik görüntüsü ve Raman	218
Şekil 282. SiO ₂ /Si taban üzerindeki GRP382 örneğine ait optik görüntüler.....	219
Şekil 283. GRP382 örneğinin aşınan kısımlarından alınan optik görüntü ve Raman	219
Şekil 284. GRP382 örneğinin aşınmayan kısımlarından alınan görüntü ve Raman	219
Şekil 285. GRP382 örneğinin iki katman kısmına ait G' bandının dört Lorentzian ile fit edilmiş spektrumu.	220
Şekil 286. SiO ₂ /Si taban üzerindeki GRP388 örneğine ait optik görüntüler.....	220
Şekil 287. GRP388 örneğinin aşınmayan kısımdan alınan optik görüntü ve Raman.....	220
Şekil 288. GRP388 örneğinin G' bandına ait dört Lorentzian ile fit edilmiş spektrum.....	221
Şekil 289. SiO ₂ /Si taban üzerindeki GRP384 örneğine ait optik görüntüler.....	221
Şekil 290. GRP384 örneğinin aşınmayan kısmına ait optik görüntüsü ve Raman.....	222
Şekil 291. GRP384 örneğinin G' bandının iki Lorentzian ile fit edilmiş spektrumu.	222
Şekil 292. GRP384 örneğinin aşınan kısımdan alınan görüntü ve Raman spektrumu.	222
Şekil 293. Boş altın kuvars kristaline ait optik görüntü ve Raman spektrumu.	223
Şekil 294. GRP353 örneğinin altın kuvars üzerinde optik görüntüsü ve Raman	223
Şekil 295. GRP403 örneğinin altın kuvars üzerinde optik görüntüsü ve Raman	224
Şekil 296. GRP352 örneğinin altın kuvars üzerinde optik görüntüsü ve Raman	224
Şekil 297. GRP344 örneğinin altın kuvars üzerinde optik görüntüsü ve Raman	224
Şekil 298. GRP318 örneğinin I _G /I _{G'} (a) ve I _D /I _G (b) Raman yüzey haritalaması.....	225
Şekil 299. GRP452 örneğinin sırasıyla I _D /I _{D'} (a), I _D /I _G (b) ve I _G /I _G (c) Raman yüzey.....	226
Şekil 300. Çok katman grafen (a) G, (b) G' pik pozisyonunun sıcaklığa bağlı etkisi ve.....	227
Şekil 301. İki katman grafen (a) G, (b) G' pik pozisyonunun sıcaklığa bağlı etkisi ve	228
Şekil 302. N ₂ katkılı iki katman grafen'in (a) G, (b) G' pik pozisyonunun sıcaklığa.....	228
Şekil 303. GRP423 örneğinin N ₂ ile katkılama öncesi ve sonrası FTIR ölçüm sonuçları.....	229
Şekil 304. 1 numaralı elektrot tasarımına ait metal kaplama öncesi optik mikroskop.....	230
Şekil 305. Silikon oksit film üzerinde oluşturulan 1 numaralı altın elektrotlar.	230
Şekil 306. Altın kaplama öncesi dört farklı örnekten alınan 2 numaralı tasarıma ait	231
Şekil 307. Kaplama sonrası grafen parçalar üzerine oluşturulan 2 numaralı altın.....	231
Şekil 308. Altın kaplama öncesi dört farklı örnekten alınan 3 numaralı tasarıma ait	232
Şekil 309. Kaplama sonrası grafen parçalar üzerine oluşturulan 3 numaralı altın.....	232
Şekil 310. E demet litografi tekniği ile oluşturulan mikrodizin yapılarının optik	232
Şekil 311. E-ışın demeti ile şekillendirilen grafen örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış	233
Şekil 312. E-ışın demeti ile şekillendirilen grafen (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik	233
Şekil 313. E-ışın demeti ile şekillendirilen grafen'in (a) 100 µm (b) 30 µm SEM	233
Şekil 314. Yalın ve SAMs molekülleriyle elde edilmiş yüzey potansiyel değerleri.....	235
Şekil 315. (a) Au/n-Si/Grafen/Au ve Au/n-Si/SAMs/Grafen/Au (a) diyot yapıları (b) enerji ..	235
Şekil 316. n-Si/GRP/Au, n-Si/MePIFA/GRP/Au ve n-Si/DPIFA/GRP/Au diyotların akım-....	236

Şekil 317. n-Si/GRP/Au, n-Si/MePIFA/GRP/Au ve n-Si/DPIFA/GRP/Au diyotların $dV/d\ln(I)$	237
Şekil 318. Kanal boyunca seçili noktalardan alınmış örneğin (a) optik görüntü ve (b).....	238
Şekil 319. (a) Farklı kapı voltajlarında akaç-kaynak akımının akaç-kaynak voltajına göre ..	239
Şekil 320. (a) Farklı kapı voltajlarında akaç-kaynak akımının akaç-kaynak voltajına göre ..	240
Şekil 321. GRP353 örneğinin periyodik kuru hava/CO gaz akışları altındaki zamana.....	240
Şekil 322. GRP353 örneğinin periyodik kuru hava/CO gaz akışları altındaki zamana.....	241
Şekil 323. GRP403 örneğinin periyodik kuru hava/CO ve kuru hava/ CO ₂ akışları altında..	241
Şekil 324. GRP352 örneğinin periyodik kuru hava/CO gaz akışları altındaki zamana.....	242
Şekil 325. GRP352 örneğinin periyodik kuru hava/CO ₂ gaz akışları altındaki zamana	242
Şekil 326. GRP344 örneğinin periyodik kuru hava/CO gaz akışları altındaki zamana.....	243
Şekil 327. GRP344 örneğinin periyodik kuru hava/CO ₂ gaz akışları altındaki zamana	243
Şekil 328. si1op1 örneğinin a) plazma modifikasyonu öncesi alınan iki boyutlu, ve b)	244
Şekil 329. SiO ₂ yüzeyinin plazma öncesi ve plazma sonrası RMS pürüzlülük.....	245
Şekil 330. Si1 örneğinin fit edilmiş elipsometri Psi ve Delta grafikleri.....	246
Şekil 331. Sio1 örneğinin fit edilmiş Elipsometri Psi ve Delta grafikleri.....	246
Şekil 332. Sisioc1 örneğinin eklipsometri Psi ve Delta eğrileri.	246
Şekil 333. Plazmaya 6dk maruz bırakılan a)si1op21 örneğinin plazmadan önce,	247
Şekil 334. Plazmaya 10dk maruz bırakılan a) si1op22 örneğinin plazmadan önce,	247
Şekil 335. Plazmaya 6dk ve 10dk maruz bırakılan SiO ₂ örneklerin SiO ₂ kalınlığına bağlı ...	248
Şekil 336. Sioalocr1op4 örneğinin a) plazmadan önce iki boyutlu, b) plazmadan önce....	249
Şekil 337. SioaloCr1 film yüzeyinin pürüzlülüğünün plazmaya maruz kalma zamanına ...	249

TABLO DİZİNİ

Tablo 1. Ni1, Ni2, Ni3, Ni4, Ni5, Ni6 ve NiW1 filmlerinin büyütme parametreleri.....	39
Tablo 2. Al ₂ O ₃ tampon katman ve Ni filmlerin büyütme parametreleri büyütme 450 °C	42
Tablo 3. Al ₂ O ₃ tampon katman, Cr adheziv ve Ni filmlerin büyütme parametreleri.....	44
Tablo 4. Bakır ve Nikel filmlerin büyütme parametreleri.....	45
Tablo 5. Cu1, Cu2, Cu3 ve Cu4 Filmlerinin büyütme parametreleri.....	49
Tablo 6. KBB yöntemi ile Ni film üzerinde büyütülen grafenlerin büyütme parametreleri. Burada RT oda sıcaklığını temsil etmektedir (23-24 °C).....	53
Tablo 7. Bakır film üzerine büyütülen grafen'in büyütme parametreleri.....	55
Tablo 8. Bakır folyo üzerine metan gazı ile büyütülen grafen'in büyütme parametreleri.....	55
Tablo 9. Atmosferik basınç altında bakır folyo üzerine büyütülen grafen'in büyütme.....	55
Tablo 10. Magnetron Sputtering yöntemi ile kaplanan Bakır film üzerine büyütülen.....	56
Tablo 11. Isıl buharlaştırma yöntemi ile kaplanan bakır film üzerine büyütülen grafenin.....	57
Tablo 12. Farklı kalınlıklardaki Ni ince film üzerine büyütülen grafen'in büyütme.....	57
Tablo 13. 25 µm kalınlığındaki Bakır folyo üzerine etilen hidrokarbonu ile büyütülen grafenin büyütme parametreleri.....	58
Tablo 14. 25µm kalınlığındaki Bakır folyo üzerine etanol hidrokarbonu ile büyütülen.....	63
Tablo 15. 25µm kalınlığındaki Bakır folyo üzerine metanol hidrokarbonu ile büyütülen.....	64
Tablo 16. KT-KBB ile doğrudan Dielektrik Malzeme Üzerine Grafen Büyütme.....	65
Tablo 17. N-Grafen büyütme parametreleri.....	69
Tablo 18. Grafen büyütme ve aşındırma parametreleri.....	71
Tablo 19. Ni1 filmin tavlama öncesi ve sonrası 2θ değerleri ve ortalama tanecik.....	81
Tablo 20. XRD θ-2θ ölçümlerinden elde edilen Ni piklerinin şiddet oranları.....	90
Tablo 21. 900 °C'de tavllanmış ve tavlınmamış Ni1-6 filmlerin yüzey pürüzlülük (RMS),.....	98
Tablo 22. 900 °C' de tavllanmış Ni7-14 filmlerin yüzey pürüzlülük (YP) (RMS),.....	103
Tablo 23. 900 °C'de tavllanmış Ni15-18 filmlerin yüzey pürüzlülük (RMS), parçacıkların.....	107
Tablo 24. STM ölçümlerinden elde edilen ortalama yüzey pürüzlülük değerleri.....	118
Tablo 25. STM ölçümlerinden elde edilen ortalama yüzey pürüzlülük değerleri.....	119
Tablo 26. GRP260 örneğinin ağırlık ve atomik yüzdeler değeri.....	122
Tablo 27. GRP583 örneğinin ağırlık ve atomik yüzdeler değeri.....	123
Tablo 28. Metan hidrokarbon kullanılarak farklı geçiş metalleri üzerinde büyütülen.....	144
Tablo 29. Etilen hidrokarbonu kullanılarak farklı malzemeler üzerine büyütülen.....	176
Tablo 30. Etilen hidrokarbonu kullanılarak KBB yöntemi ile dielektrik malzeme üzerine.....	178
Tablo 31. Farklı alkol türevleri kullanılarak KBB yöntemi ile büyütülen grafenlerin D, G,	185
Tablo 32. Azot katkılı Grafen örneklerinin Raman Pik Analizleri.....	199
Tablo 33. Aşındırılan örneklerin D, G, G', I _G /I _G , FWHM ve Grafen Katman sayısı.....	225
Tablo 34. I=9x10 ⁻⁶ A de ki grafen'in voltaj değeri.....	234
Tablo 35. Modifiye edilmiş ve edilmemiş Schottky diyotların elektriksel parametreleri.....	237
Tablo 36. SiO ₂ kalınlıkları.....	246

SİMGELER, KISALTMALAR VE BİRİMLER DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
KBB	Kimyasal Buhar Biriktirme
KT-KBB	Kızgın Tel- Kimyasal Buhar Biriktirme
GO	Grafit Oksit
HOPG	Yüksek Yönelimli Pirolatik Grafit
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızıötesi Spektroskopisi
GM	Geçiş Metal
Cu	Bakır
Ni	Nikel
Cr	Krom
Au	Altın
Si	Silisyum
SiO ₂	Silisyum Dioksit
Al ₂ O ₃	Alüminyum Oksit
CH ₄	Metan
C ₂ H ₄	Etilen
Ar	Argon
H ₂	Hidrojen
C	Karbon
O ₂	Oksijen
CO	Karbon Monoksit
CO ₂	Karbon Dioksit
CH ₃ OH	Metanol
C ₂ H ₅ OH	Etanol
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
YK	Yapışma Katmanı
YP	Yüzey Prüzlülüğü
QCM	Kuvars Kristal Osilatör Kalınlık Monitörü
XPS	X Işını Fotoelektron Spektroskopisi
STM	Taramalı Tünelleme Mikroskobu
KOT	Kendiliğinden Organize Tek Katman
ITO	İndiyum Kalay Oksit
XRD	X Işını Kırınımı
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
KPFM	Kelvin Probe Kuvvet Mikroskobu



SEM
EDX

Taramalı Elektron Mikroskobu
Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi



ÖZET

Grafen sp^2 bağlı karbon atomlarının bir atom kalınlığında levha şeklinde balpeteği kristal örgüsünde sıralandığı iki boyutlu bir malzeme olarak düşünülebilir. Olağanüstü özelliklere sahiptir. Eşsiz güçlülüğe sahip (kırılma dayanımı ~ 40 N/m, Young modülü ~ 1.0 TPa) sıfır bant aralığına sahip bir yarıiletkenidir. $15000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 'yi aşan elektron mobilitesi ve buna eşdeğer $\sim 10^{-6}$ ohm-cm direnci ona oda sıcaklığında en düşük dirence sahip malzeme olma özelliği sağlanmıştır. Ambipolar karaktere sahiptir, geçit (kapı) voltajına bağlı olarak, yük taşıyıcılar değişimler ve elektronlar arasında değişebilmektedir. Grafenin atom boyutunda kalınlığa sahip olmasıyla, şaşırtıcı esnekliğini de sürdürürken oldukça yüksek yüzey alanına karşılık hacim oranı bulunmaktadır. Kenar özellikleri kimyasal olarak modifiye edilerek birkaç katman grafene ferromanyetizm gibi yeni manyetik özellikler kazandırılabilir. Bu yapısal değişimler bellek cihazları alanlarında yeni gelişmelere yol açabilir. Elektrokimyasal reaksiyonlarda yer alabildiğinden, birkaç katman grafenler yeni nesil Li-iyon bataryalarda kullanılmaktadır. Ultraviyolede kızılötesi aralığında tek katman ve birkaç katman grafenler ışık dalgaları altında geçirengindir. Bu sebeple, transparan elektrot olarak kullanıldıklarında güneş pili uygulamalarında kullanıma oldukça uygundurlar.

Üstün elektronik özelliklerinin yanı sıra, tek-katman grafenler oldukça önemli gaz algılama eğilime sahiptirler. Gaz moleküllerinin emilimiyle lokal yük konsantrasyonu değişir ve beraberinde direncinde önemli değişimler meydana gelir. Yüksek mobilitesi, geniş alan omik kontak ve metalik iletkenlik özellikleri grafenin arka plan gürültülerinin az olmasına ve dolayısıyla da milyarda bir düzeyinde ve atomik boyutta oldukça küçük moleküler aralıklardaki değişimlere bile hassasiyet gösterebilmesini sağlamaktadır.

Bu çalışmada, Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) tekniği ile iyi kalitede grafen tek-katmalarının büyütülmesi çalışıldı. Hem ticari Cu ve Ni folyolar, hem de SiO_2/Si tabanlar üzerine hazırlanan Cu ve Ni ince filmler kullanıldı. İyi kalitede ve sürekli grafen tek katmanların elde edilmesi için metal kaplama parametreleri çalışıldı. Büyütülen grafen tabakaları gaz ve elektrokimyasal duyarlılığını arttırmak için kendiliğinden organize tek-katman molekülleri (KOT) ile, aşındırılarak, katkılanarak ve plazma uygulamalarıyla modifiye edildi ve fonksiyonelleştirildi. Ayrıca bu grafenlerin transistör ve Schottky diyot uygulamaları yapıldı. Optik Mikroskop, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM), Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM), Raman Spektroskopisi, X-Işını Kırınımı (XRD), X-Işını Fotoelektron (XPS), Kuvars Kristal Mikroterazi (QCM) ve elektriksel karakterizasyon teknikleri oluşturulan metal filmlerin, grafen tabakaların ve gaz emilen filmlerin yapılarının araştırılmasında kullanılmıştır.

Anahatar sözcükler: Grafen, Termal Kimyasal Buhar Biriktirme, İnce Film Büyütme, Geçiş Metal İnce Film Büyütme, Grafen İşleme, Schottky diyot, Gaz Algılama.



ABSTRACT

Graphene is a one-atom thick sheet of sp^2 bonded carbon atoms arranged in a honeycomb crystal lattice that can be thought of as a two-dimensional material. It has exceptional properties. It is a zero-gap semiconductor with a unique strength (breaking strength ~ 40 N/m, Young's modulus ~ 1.0 TPa). It has high electron mobility, in excess of $15000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ and its corresponding resistivity is $\sim 10^{-6}$ ohm-cm which makes it the material with the lowest resistivity at room temperature. It has ambipolar characteristics; depending on the gate voltage charge carriers can be alternated between holes and electrons. With thickness on the order of atoms, graphene has a high surface area-to-volume ratio while maintaining incredible flexibility. By changing the edge properties with chemical modification, few-layer graphene may gain new magnetic properties like ferromagnetism. These structural modifications may lead to new improvements in the memory device field. With the ability of taking part in electrochemical reactions, few-layer graphene is effectively used in new generation Li-ion batteries. In the range of ultra violet to infra-red range single and bi-layer graphene sheets are highly transparent to light waves. Therefore, they are very appropriate for solar cell applications when they are as used transparent electrodes.

Besides having unusual electronic properties, single-layer graphene has important gas sensing ability. With the adsorption of the gas molecules, the local carrier concentration is modified and subsequent change is occurred in resistance. The high mobility, large area ohmic contact and metallic conductivity of graphene help to reduce the background noise and thus make it highly sensitive device to detect parts-per-billion levels and even small molecular changes at atomic ranges.

In this project, we studied the growth of high quality graphene monolayers grown by Chemical Vapor Deposition (CVD) technique. Both of the commercial Cu and Ni foils and also Cu and Ni thin films that we prepared over SiO_2/Si substrates were used. We improved the metal film deposition parameters to obtain high-quality and continuous graphene monolayers. Grown graphene layers were modified and functionalized by self assembly monolayers (SAMs), etching, doping and plasma treatment to made more sensitive to gas and electrochemical sensing. Also transistor and Schottky diode applications of these graphene layers were obtained. Characterization techniques such as; Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning Tunneling Microscopy (STM), Raman Spectroscopy, X-Ray Diffraction (XRD), X-RAY Photoelectron Spectroscopy (XPS), Quartz Crystal Microbalance (QCM) and electrical characterization techniques were used for the investigation of the metal thin film, graphene layers and gas adsorbed film structures.

Keywords: Graphene, Chemical Vapor Deposition, Thin Film Growth, Transition Metal Thin Film Growth, Graphene Patterning, E-Beam Lithography, Schottky diode.

1. GİRİŞ

Grafen bir atom kalınlığa sahip sp^2 bağlanan ve iki boyutlu bal-peteği örgüye sahip karbon atomlarından oluşan bir malzemedir. Karbon yakın atomları arasındaki mesafe 0.142 nm' dir. Grafen paketlenildiğinde küresel fulleren (0D), silindirik şekle girdiğinde karbon nanotüp (1D), ve tabakaları bir araya geldiğinde grafit malzemelerini oluşturmaktadır. Grafitte, zayıf bağlı grafen tabakaları arasındaki uzaklık 0.335 nm' dir.

Grafenin bal-peteği örgü yapısı iki eşkenar üçgen alt örgülerin (A ve B) ters simetri ile bir araya gelir ve resiprokal örgüde Dirac noktalarında (K noktaları) enerji bantlarının sıfır enerji farkı ile birleşir. K noktası civarında elektronların hızı 10^6 m/s'e ulaşır ve dağılma ilişkisi parabolik olmaktan çıkıp doğrusallaşır. Bu da tıpkı sıfır kütleli bağlı parçacık sistemine benzemektedir. Dolayısıyla sıfır band aralığı ile grafen sıfır-bant aralıklı yarıiletken ya da yarı metal olarak adlandırılır. Grafen tabaka sayısı arttıkça enerji bantları üst üste binmeye başlar. İki katman grafenin enerji bandı arası 1.6 meV' dir.

Grafen ilk olarak Geim ve Novoselov tarafından 2004 yılında grafitten ayrılarak elde edildi (Geim and Novoselov, 2007). Eşsiz elektronik (Neto et al., 2009; Novoselov et al., 2004), optik (Wang et al., 2008), termal (Balandin et al., 2008), ve mekanik (Stankovich et al., 2006) özelliklerinden ötürü o zamandan bu yana da oldukça ilgi gördü. Grafenin ambipolar alan etkisi (Novoselov et al., 2004), oda sıcaklığında kuantum Hall etkisi, oldukça yüksek taşıyıcı mobilitesi ($\sim 230,000$ cm²/Vs) (Bolotin et al., 2008; Dean et al., 2010; Morozov et al., 2008; Novoselov et al., 2004), yüksek elastikliği (Kim et al., 2009) vardır. Ayrıca optik geçirgenliği $\sim 97.7\%$ dir (Blake et al., 2008) ve oda sıcaklığında yüksek termal iletkenliğe de sahiptir (Balandin et al., 2008).

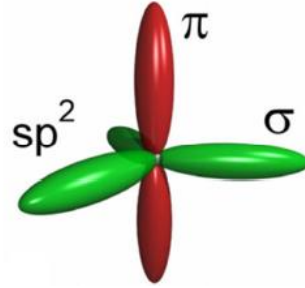
Bu özelliklere dayanarak grafenin alan etkili transistör (FET), kapasitör, enerji depolama, sensör ve fotovoltaik uygulamaları için oldukça uygun olduğu görülmektedir. Farklı gaz türlerine ya da bio-moleküllere hassasiyet gösterebildiğinden, grafene dayalı gaz sensörleri de umut verici tepkiler gösterebilmektedir. Bunlara ek olarak, saydam ve esnek anot malzeme olarak fotovoltaik uygulamalarda, LCD ve OLED'lerde indiyum kalay oksit (ITO) yerine kullanılmaktadır (Blake et al., 2008; Gomez De Arco et al., 2010; Li et al., 2009c)

1.1 GRAFEN ÖZELLİKLERİ

1.1.1 Elektronik Özellikleri

Grafen; sp^2 bağlı ve bal peteği kristal örgüsüne sıkıca yerleşmiş karbon atomlarından oluşmaktadır. Örgü içerisindeki her bir karbon atomu altı elektrona sahiptir. Bu elektronlardan iki tanesi en iç $1s^2$ yörüngesinde ve diğer dört elektron ise dış yörünge kabuğunda yer almaktadır. Değerlik elektronları s elektronlarını ve p_x^2 , p_y^2 ve p_z^2 olmak üzere üç farklı p seviyelerini doldurmaktadır. Hibritleşme Teorisine göre (Jorio et al., 2010),

grafende sp^2 bağlanmayı oluşturmak için s elektronu p_x ve p_y elektronları ile hibritleşir. **Şekil 1.** grafende bulunan temel karbon bağlarını ve elektron hibritleşme durumlarını göstermektedir. P_x ve p_y elektronları arasındaki bağlara sigma (σ), p_z elektronlarının oluşturduğu bağlara ise pi (π) bağları denir. Altıgen yapıyı oluşturan σ bağları arasındaki açı 120° 'dir. Sigma bağlarının oluşturduğu kuvvetli kovalent bağları grafenin oldukça iyi mekanik sağlamlığa sahip olmasını sağlamaktadır.

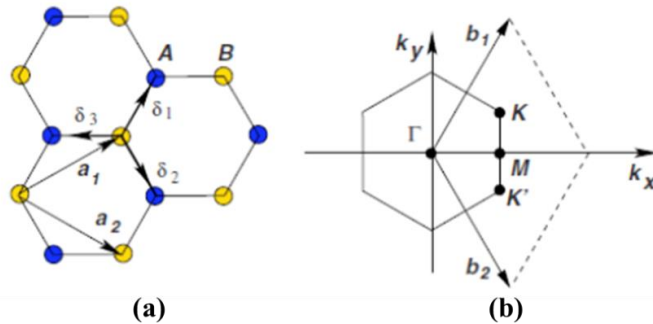


Şekil 1. Grafende karbon atomlarının oluşturduğu σ ve π bağları (Vaziri, 2011).

Grafenin birim hücresi A ve B atomlarından oluşmaktadır. **Şekil 2'**de de görüldüğü gibi, \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 gerçek uzay kristal yapısının taban vektörleridir ve $\vec{a}_1 = (1, \sqrt{3})a_0$ ve $\vec{a}_2 = (-1, \sqrt{3})a_0$ 'dir (örgü sabiti olan $a_0 = 2.46 \text{ \AA}$). Ters uzay vektörleri de yine altıgen yapıya sahiptir ve $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_i = 2\pi$ ilişkisine bağlı olarak \vec{b}_1 ve \vec{b}_2 vektörlerinden oluşmaktadır.

$$b_1 = 2\pi/a_1 = 2\pi/a_0 \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right) = 2\pi/\sqrt{3}a_0 (\sqrt{3}, 1) \quad (1)$$

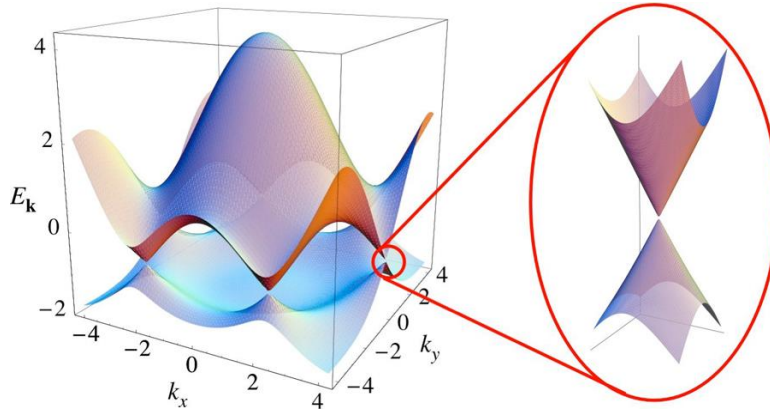
$$\text{and } b_2 = 2\pi/a_2 = 2\pi/a_0 \left(-1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right) = 2\pi/\sqrt{3}a_0 (-\sqrt{3}, 1) \quad (2)$$



Şekil 2. Grafene ait (a) Gerçek uzay yapısı ve (b) ilk Brillouin bölgesi (Neto et al., 2009).

Şekil 2’de görülen Brillouin bölgesinde merkez noktası Γ , köşe noktaları K ve K’ ile gösterilirken; K ve K’ orta noktası ise M ile ifade edilmektedir. Sıkı Bağlanma Modeli’ne göre (Tight Binding Model), sadece ilkel hücrede bulunan en yakın komşu atomlar enerji bandına katkıda bulunabilirler. Bu sebeple, elektron sıçraması A’dan B’ye ve B’den A’ya olabilir.

Enerji – dalga vektörü ilişkisine bakıldığında ise (Şekil 3) değerlik bandı (valance band), iletim bandına (conduction band) K ve K’ noktalarında değmektedir. K noktasında, grafenin enerjisi üst üste binen entegrale eşit olur ve bağ π ve anti bağ π^* durumları da çakışır. Bu durum grafenin sıfır-aralıklı yarıiletken ya da sıfır-durum yoğunluklu metal olarak adlandırılmasında neden olur (Tománek et al., 2008). Pauli dışarlama ilkesine göre zıt spin yönlü iki elektron aynı enerji seviyesinde bulunabilir. Bu sebeple π bandı iki elektronla doluyken, π^* bandı boştur (Jorio et al., 2010).

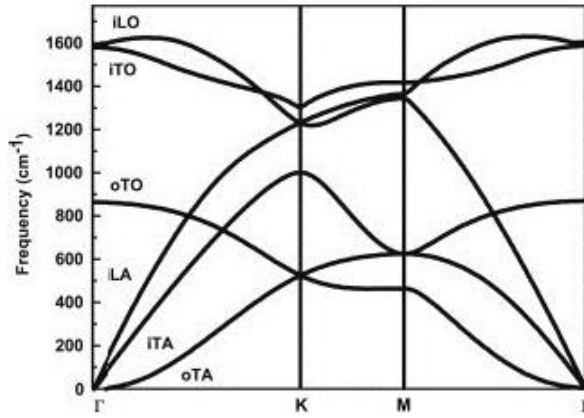


Şekil 3. Grafenin ilk Brillouin bölgesindeki dispersiyon ilişkisi (Neto et al., 2009).

Bu doğrusal ilişki yük taşıyıcılarının sıfır etkin kütleli gibi davranarak bağıl parçacık gibi Dirac denkleminde uyacaklarını göstermektedir. Enerji bant aralığı düzensizliklerle ya da birim hücredeki A ve B atomlarının eşitsizliği gibi simetri kırınımlarıyla açılabilir. Çok katman grafendeki ara tabakalar arasındaki ya da taban ve grafen tabaka arasındaki etkileşimler simetri kırınımına yol açmaktadır. İki tabaka grafene dışarıdan uygulanan elektrik alan da bant aralığının açılmasına sebep olmaktadır (Zhang et al., 2009b). Oda sıcaklığında grafenin mobilitesi $200.000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ve yük taşıyıcı yoğunluğu 10^{12} cm^{-2} iken SiO_2 taban üzerindeki grafen için mobilite $40.000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ 'dir (Akturk and Goldsman, 2008; Chen et al., 2008). Yüksek mobilite, alan etkisine hassasiyeti ve geniş yatay alan özellikleri grafeni alan etkili transistor yapımında kullanılabilir önemli bir alternatif malzeme yapmaktadır. 1-100K sıcaklıklarında mobilite sıcaklıktan bağımsızlaşır ve daha çok kusur kaynaklı saçılmalar meydana gelir. Gaz ölçüm uygulamalarında mobilite absorbe olan gaz molekülüne bağlı olarak değişir ve bu araştırmalar açısından oldukça önem taşımaktadır.

1.1.2 Optik Özellikleri

Olağanüstü elektriksel özelliklerinin yanı sıra grafen eşsiz optik özelliklere de sahip bir malzemedir. Atomik kalınlıktaki bir grafen tabakasının opaklığı bu elektronik özelliklerden de kaynaklanmaktadır. Beyaz ışığın sadece % 2.5'ini absorbe eder (Kuzmenko et al., 2008; Nair et al., 2008). Grafenin saydamlığı ve iletkenliği onu güneş pili uygulamalarında, LCD ve OLED üretiminde kullanılan ITO yerine kullanılabilecek alternatif bir malzeme yapmaktadır. Biosensör uygulamalarında oldukça kuvvetli floresans sönümlenmesi göstermektedir. Her birim hücre iki karbon atomu içerdiğinden toplamda altı fonon modu oluşmaktadır. Bunlardan üçü akustik ve diğer üçü de optik fonon modlarıdır (Lazzeri et al., 2008). Hem akustik hem de optik fonon modlarının bir boyuna (longitudinal) (LA ve LO), iki de enine (transverse) modları (TA ve TO) bulunmaktadır. Boyuna modlar düzlem içi (in-plane) iken enine modlar hem düzlem içi (iTA ve iTO) hem de düzlem dışı (out-of-plane) (oTA ve oTO) titreşimler içerir (Şekil 4).



Şekil 4. Grafende bulunan fonon modları (Lazzeri et al., 2008).

1.1.3 Mekanik Özellikler

Grafen kuvvetli karbon bağları sebebiyle oldukça sağlam bir malzemedir. Kopma direnci yaklaşık 130 GPa olmasına rağmen oldukça da hafif bir malzemedir (0.77 mg/m²). Yapılan bir çalışmada yaklaşık 2-8 nm kalınlığa sabit grafenin yay sabiti 1-5 N/m ve Young's modulus 0.5 TPa olarak ölçülmüştür (Frank et al., 2007). Bu mekanik özellikler grafenin birçok mühendislik uygulamalarda kullanılmasını sağlamaktadır.

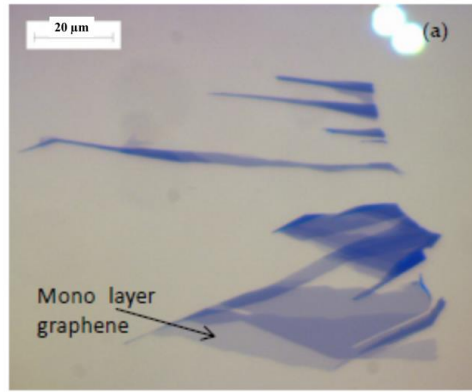
1.2 GRAFEN ÜRETİMİ

Grafene dayalı elektronik uygulamalarda kontrol edilebilir, düşük maliyetli ve düzgün grafen filmler üretmek oldukça önem taşımaktadır. Grafen üretiminde birçok metot kullanılmaktadır. Ama en sık kullanılanlar; grafitten mekanik ayrıştırma yöntemiyle ayırma, farklı tabanlar üzerine epitaksiyel büyüme, metal üzerine kimyasal buhar biriktirme (KBB) ve grafit oksitten (GO) kimyasal indirgeme metodlarıdır. Kristal boyutuna dayalı kalite ve yüksek mobilite mekanik ayrıştırma yöntemiyle elde edilen grafenlerde mümkün olurken örnek boyutu oldukça yetersiz kalmaktadır. Geniş alan grafen üretimi ise grafit oksitten indirgeme

ile mümkünken bu yöntemde kalitede azalma görülmektedir. Kalite ve boyut açısından optimum üretim KBB ile sentezlenen grafenlerde gerçekleşmektedir.

1.2.1 Mekanik Ayrıştırma Yöntemi

Grafit Van der Waals etkileşimi ile bir arada bulunan birçok grafen tabakalardan oluşmaktadır. Bu sebeple tabakalar yapışkan bant ya da cımbız ile kolayca ayrılabilir. Bu soyma işlemi ile çok katman ve hatta tek katman grafen bile elde edilebilir. Üretilen grafen parçalar daha sonra silikon dioksit gibi uygun tabanlar üzerine transfer edilebilir (Lemme, 2010). Görünür bölgede grafen parçaları optik mikroskop ile tespit edilebilir. Kalın grafen ya da grafit pulları daha mavimsi olarak gözlenirken, az katman ve tek katman grafenler daha koyu mavi ve uçuk lacivert görülmektedir (**Şekil 5**).



Şekil 5. Tek katman, çok katman ve grafit pullarının optik görüntüleri (Yi, 2013).

1.2.2 Silikon Karbür Üzerinde Epitaksiyel Büyütme

Bir diğer sıkça kullanılan yöntem ise tek kristal 6H-SiC'ün (0001) yüzeyinden Si atomlarının termal olarak ayrıştırılmasıyla elde edilmesidir (Wu et al., 2009). 6H-SiC'ün H₂ kenarlı yüzeyi 1250-1450 °C sıcaklıklarda 1-20 dakika arası ısıtıldığında grafen yaprakları oluşmaktadır. Dekompozisyon sıcaklığına bağlı olarak oluşan tabaka sayısı bir ile üç tabaka arasında değişebilir. Geniş alan üretim açısından bu yöntem dikkat çekebilir ancak özellikle sanayi uygulamalarında kullanılacağı düşünüldüğünde; kalınlık kontrolü, geniş alanda tekrarlanabilir üretim koşullarının sağlanması ve grafen kalitesinin artırılabilmesi gibi üzerinde çalışma gerektiren sorunlar mevcuttur.

1.2.3 Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) Yöntemi ile Ni ya da Cu Taban Üzerine Büyütme

Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) yöntemi iyi kalitede tek katman grafen üretimini sağlamada birçok avantaj içerdiğinden oldukça ilgi görmektedir. Bu teknikte karbon prekürsör gazlar (metan, etilen) nikel, bakır gibi çeşitli metal malzemeler üzerine kaplanmaktadır (Eom et al., 2009; Kim et al., 2009; Levendorf et al., 2009; Reina et al., 2008). İyi kalitede geniş alan tek katman grafen elde etmek için prekürsörlerin akış oranı,

soy ve indirgeyeci gaz çeşitleri, reaksiyon hücresinin sıcaklığı, ısıtma - soğutma hızı ve metal tabanların kalitesi ve kalınlığı gibi birçok parametrenin optimize edilmesi gerekmektedir. Nikel tabanlar KBB ile grafen büyütülmesinde en çok kullanılan metal tabanlardır. Öncelikle Ni filmler termal buharlaştırma veya elektron sıçratma teknikleri ile SiO₂/Si tabanlar üzerine ~500 nm kalınlıkla büyütülür. Bu filmler ilk olarak KBB sistemi içerisinde 1000 °C sıcaklıkta yaklaşık 20 dk. kadar Argon ve Hidrojen gazları altında tavllanır. Bu işlem polikristal nikel tanelerin büyümesini ve pürüzlülüğün azalmasını sağlayarak grafenin bu yüzeyde daha homojen büyümesine olanak sağlamaktadır. Grafen büyütme de yine aynı sıcaklıkta tavlama işlemi akabinde 1500 sccm H₂ ve 25 sccm metan gazları akışında 10 dakikia süresince gerçekleştirilmektedir. KBB işleminde grafen katmanlar soğuma esnasına karbonların çökmesiyle oluşmaktadır. Reina ve grubunun yaptıkları bir çalışmada 25 °C/dk 'den daha düşük hızla soğutulan örneklerde daha hızlı soğutulanlara göre yüzeylerin bir ya da iki katman grafenlerle daha iyi kaplandığı görülmüştür (Reina et al., 2008). Bir başka çalışmada ise Li ve grubu bakır taban kullanarak grafen elde etmiştir (Li et al., 2009a). Düşük sıcaklıklarda dahi Ni ile karşılaştırıldığında karbonun Cu içerisinde çözünebilirliği oldukça düşüktür. Bu kısıtlamadan ötürü homojen ve düzgün, ince ve ağırlıklı olarak tek katman grafen üretilir.

KBB tekniği ile üretilen grafen filmlerin oldukça iyi elektriksel özellikler gösterdiği ve daha geniş alanlar kapladığı görülmektedir. Bu teknik ayrıca grafenlerin silikon, cam PDMS gibi başka tabanlar üzerine transfer edilmesine de olanak sağlamaktadır. Bu avantajlar KBB ile büyütülen grafen örneklerin fotovoltaik ve esnek elektronik uygulamalar için oldukça güçlü bir aday malzeme yapmaktadır.

1.3 GRAFENİN GAZ SENSÖRÜ UYGULAMALARI

Grafenin en ilgi çekici uygulama alanları içerisinde gaz ve biyo-sensör çalışmaları oldukça önem taşımaktadır. Gaz ve biyo-sensörlerin çalışma prensipleri hedef moleküllerin grafen yüzeyi üzerinden emilimiyle grafenin elektriksel iletkenliğinin değişimine dayalıdır. Grafenin iki boyutlu geometrisinden kaynaklanan %100 yüzey-hacim oranı, onu sensör uygulamalarında kullanılabilir oldukça uygun bir aday malzeme olmasını sağlamaktadır. Ayrıca, kusur yoğunluğunun az olması ve metalik iletkenliğinin yüksek olması, 1/f ve Johnson gürültülerinin oldukça düşük olmasını sağlamaktadır. Bu düşük gürültü – yüksek mobilite özellikleri sensör tespit limiti için oldukça kritik olan sinyal-gürültü oranı 'nın (SNR) yüksek olmasına olanak vermektedir. Literatürde karbon nanotüplerin gaz sensörü çalışmaları hakkında birçok çalışma bulunurken, küçük yük dalgalanmalarına bile oldukça hassas olan ve Hall desenleme ve dört uçlu elektrik ölçümlerine de yapıcı oldukça uygun olan 2-D malzemeler hakkında yeterli araştırma bulunmamaktadır.

Grafene dayalı ve NO₂, H₂O, CO ve NH₃ gazlarına duyarlı ilk gaz sensörü Schedin tarafından 2007 yılında yapılmıştır (Schedin et al., 2007). Bu çalışmada mekanik ayrıştırılan

grafen SiO₂ taban üzerine arka kontak ile yerleştirildi. Gaz moleküllerinin etkisi altında grafenin mobilitesi aynı kalırken yük taşıyıcı konsantrasyonu değişmiştir. Ayrıca bireysel gaz moleküllerinin tespiti açısından gerekli optimizasyon koşullarını da şöyle rapor etmişlerdir;

1. Arka kontak yük nötrlük noktasının sıfır değerine yaklaşması için vakum tavlmasına gerek duyulmaktadır.
2. Kontak direncin ~100 Ω civarına düşürülmesi açısından birkaç katman grafenin tek katman grafene göre daha iyi olduğu düşünülmektedir.
3. Uygulanan akımın Johnson gürültüsünü bastırarak kadar yüksek olması gerekmektedir.

Bir başka çalışmada ise grafit oksitten (GO) kimyasal olarak indirgenen grafenler dört metal kontaklar ile geniş alan (~1 cm²) sensör olarak hazırlanmıştır (Fowler et al., 2009). NO₂, NH₃ ve DNT gazlarına maruz bırakılan örneklerin akım-voltaj ölçümlerinden N₂ ve NO₂ iyi ohmik kontak oluşturduğu görülmüştür. Yine aynı çalışmada kontak direncinin dört ayaklı ölçümlerde göz ardı edilebileceği ve dolayısıyla yük katkısının daha baskın olduğu gösterilmektedir. Sıcaklığın da algılama üzerindeki etkisi araştırıldığında, oda sıcaklığında % 27 direnç değişimi görülürken sıcaklık 149 °C'ye çıkarıldığında bu değer % 7'e azalmıştır. GO'den elde edilen grafenler üzerinde oksijen kalıntılarında oluşan kusurlar yapılan çalışmalarda gözlenmektedir. Boşluklar, yapısal kusurlar ve fonksiyonel oksijen gruplarından oluşan kalıntılar gibi yüksek bağlanma enerji yerleri sensörün daha düşük tepki göstermesine sebep olmaktadır. KBB tekniği ile büyütülen grafenlerde bu yapısal kusurların azalacağı öngörülmektedir.

Üretilen sensörün hassasiyetini ve seçiciliğini geliştirmek için grafen tabakalarına uygulanan bazı işlemler bulunmaktadır. Bir gaz molekülü grafen tarafından emildiğinde grafenin iletkenliği değişir ve dolayısıyla grafen sensörü hedef moleküle tepki vermiş olur. Teorik simülasyon hesaplarına göre grafenin hassasiyeti dopant eklenerek ya da kusur oluşturularak arttırılabileceği belirtilmiştir (Zhang et al., 2009a). Yapılan bu çalışmaya göre NO₂, NH₃ ve CO gazlarının p-tipi grafen, n-tipi grafen ve kusurlu grafen üzerinde kusursuz grafene göre daha yüksek emilim enerjisine sahip olduğu görülmektedir.

Huang ve grubu grafen nano-şeride (GNR) dayalı gaz sensörü üzerinde kenar durumlarının etkisini araştırmıştır (Huang et al., 2008). Gaz molekülleri kusurların boşta kalan bağlarına kovalent bağlanarak GNR elektronik yapısını değiştirebilir. Aynı çalışmada 10-atom genişliğindeki nano-şerit kullanıldığında CO, NO₂, O₂ ve CO₂ molekülleri elektron alırken, NH₃ elektron vermiştir.

Kusurların da grafene dayalı sensörler üzerinde önemli etkisi bulunduğundan daha önce de bahsedilmişti. Yapılan bir çalışmada ozon kullanılarak oluşturulan kusurların hassasiyeti

arttırdığı görülmüştür (Chung et al., 2012). Uygulanan ozon zamanının değiştirilmesiyle hem grafen sensörün hassasiyeti hem de tepki zamanı iyileştirilmiştir. Kusurlu bölgelerin NO₂ molekülleri için daha yüksek emilim enerjilerine sahip olduğu ve dolayısıyla hassasiyeti azaltarak yüzey direncini arttırdığı görülmüştür.

Bir başka çalışmada ise oksijen plazma ile aşındırma işlemi uygulanarak daha büyük boyutlu kusurlar oluşturulmuştur (Paul et al., 2012). Sensör etanol bazlı KBB ile büyütülen ve p-tipi katkılanmış grafenlerin SiO₂/Si tabanlar üzerine transfer edilmesiyle oluşturulmuştur. Nano-örgü yapısı oluşturulduğunda I_{on}/I_{off} oranının yükseldiği görülmüştür. 1 ppm NO₂ gazına yalın grafen hiç tepki göstermezken, nano-örgü yapıları grafenler % 6 oranında hassasiyet göstermiştir.

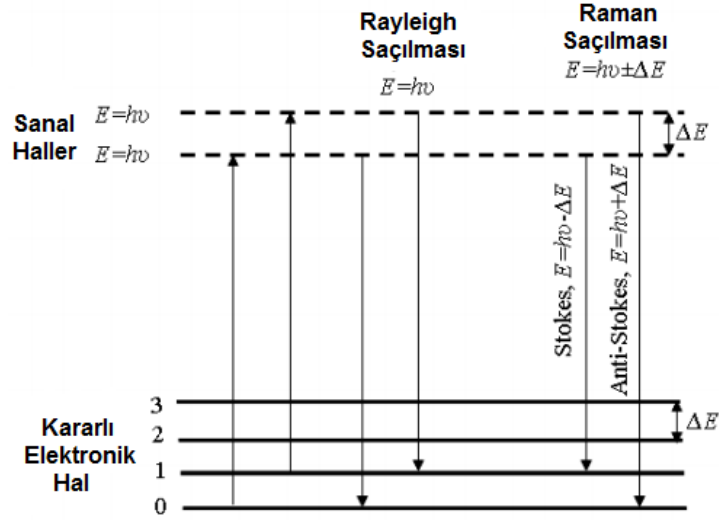
Geniş-alan grafen elektroniği dar grafen nano-şeritlerin litografik desenlenmesini gerektirmektedir. A. Martín ve A. Escarpa'nın derledikleri yayında elektrokimyasal ve biyosensör uygulamalarına yönelik grafen nanoşeritlerin kenar karakteristiklerine bağlı olarak ortaya çıkan olağanüstü özellikleri araştırılmıştır (Martín and Escarpa, 2014). Kenar durumları bir nevi kimyasal fonksiyonelliği (karboksilik asit, karbonil ve amin) de göstermektedir. Bu nedenle grafen kristali kimyasal olarak kararlıyken grafen nano-şeritler kimyasal olarak daha aktiftir.

Wang ve grubu grafenin temel düzlemine zarar vermeden kenarlarından aşındıracak bir gaz-fazlı kimyasal metod geliştirmişlerdir (Wang and Dai, 2010). Burada grafenler kontrollü bir aşındırma oranıyla amonyak ortamında yüksek sıcaklık oksidasyonuna maruz bırakılmıştır. Sonuç olarak 10 nm'den daha küçük enli nanoşeritler elde edilmiştir.

1.4 RAMAN SPEKTROSKOPİSİ

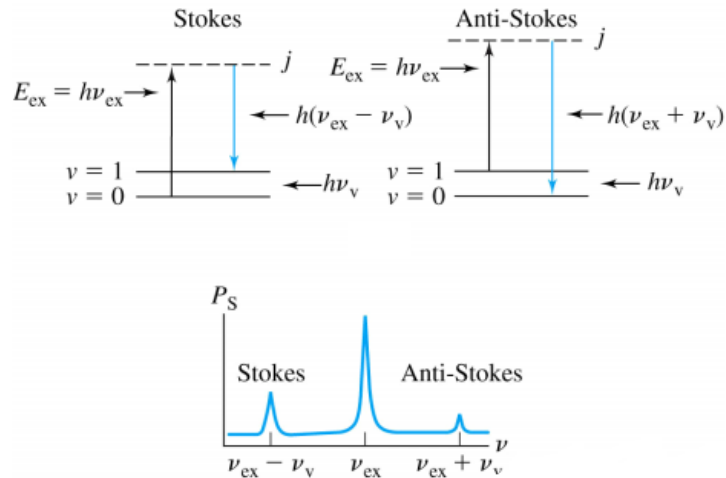
Raman spektroskopisi bir sistem içerisindeki titreşim, dönme ve diğer düşük frekanslı modlarda kullanılan spektroskopik bir tekniktir. Raman saçılmasının kuantum tanımlaması Jablonski enerji diyagramında gösterilmektedir (**Şekil 6**). Bu diyagram Raman saçılmasını kuantum mekaniği olarak açıklar. Eğer kullanılacak ışın kaynağının enerjisi molekülü temel halden uyarılmış hale getirecek kadar enerjili değilse, elektronlar molekülün temel hali ile en düşük elektronik uyarılmış hal arasındaki sanal hollere uyarılırlar. Raman saçılması veya Raman etkisi; atom veya moleküllerden fotonların elastik olmayan saçılmasıdır. Genelde atom ya da moleküllerden çoğu fotonlar, kullanılan ışının aynı enerjili (dalga boyu) olarak saçılırlar. Bu olgu Rayleigh saçılması olarak bilinir. Ancak saçılmanın çok küçük bir kesri (1/10⁷) kullanılan ışından farklı enerjilere sahiptirler. Bu saçılmalara Raman saçılması denmektedir. İnelastik olarak saçılan ışığın dalga boyundaki kayma (Raman kayması) molekülün yapısı hakkında bilgi verir. Saçılan Raman fotonları moleküllerin titreşim hallerine bağlı olarak ya düşük ya da yüksek enerjilidir. Stokes saçılması Rayleigh saçılması ile

karşılaştırıldığında daha düşük enerjilidir. Oysaki Anti-Stokes saçılması Rayleigh saçılmasına göre daha yüksek enerjilidir. Bundan dolayı elde edilen Raman kaymaları (Stokes ve Anti-Stokes) moleküllerin titreşim enerjilerinin doğrudan olarak ölçülmesidir (Sur and Chowdhury, 2013).



Şekil 6. Rayleigh ve Raman saçılmalarını gösteren Jablonski enerji diyagramı (Kılıç et al., 1992).

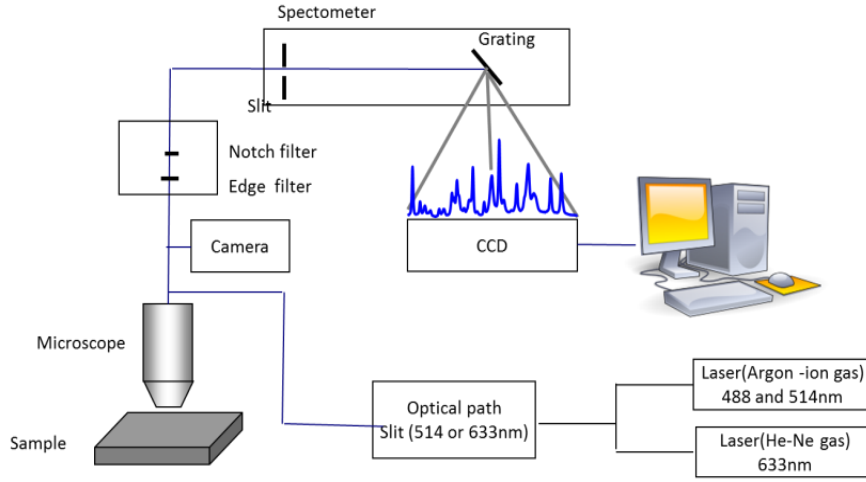
Raman saçılmasında, ışının başlangıçta kendi birinci titreşim seviyesinde bulunan bir molekül ile etkileşimiyle anti-Stokes saçılma olur. Sonuç- taki emisyonun frekansı, eğer bozulmuş tanecikler temel titreşime geri dönerlerse, ΔE 'nin miktarı kadar artar. Birinci uyarılmış haldeki moleküllerin miktarı, oda sıcaklığındaki temel halde bulunan miktardan daha az olduğundan anti-Stoke ışın Stoke'lardan daha zayıftır (**Şekil 7**).



Şekil 7. Stokes ve Anti-Stokes saçılmaların şematik görünüşleri.

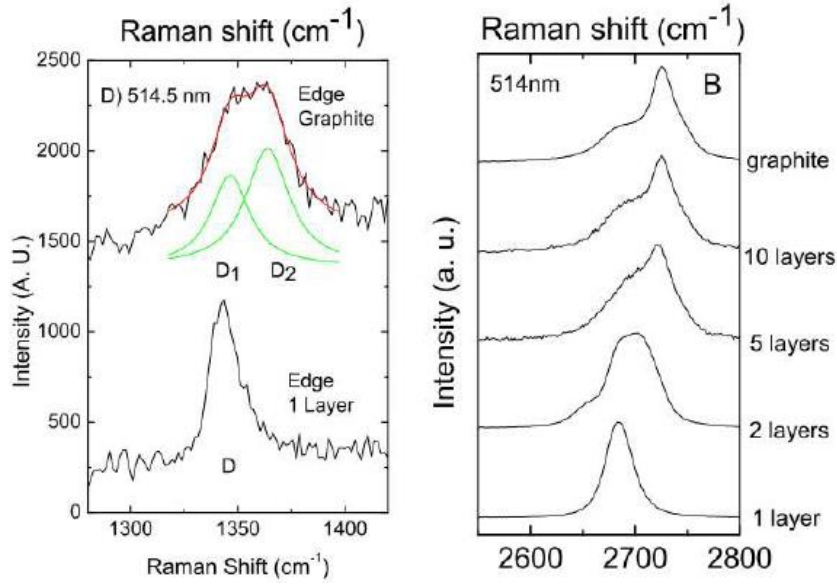
Modern Raman spektroskopisi cihazı üç kısımdan oluşur, bunlar şiddetli bir kaynak, bir örnek aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrofotometredir. Raman spektrometreler dizayn yönünden klasik UV/görünür dispers enstrümanlara benzer; çoğunda çift grating sistem

bulunur ve transduser olarak fotomultiplierler kullanılır. Raman Spektroskopisi cihazının şematik gösterimi **Şekil 8**'de verilmiştir.



Şekil 8. Raman Spektroskopisi cihazının şematik gösterimi.

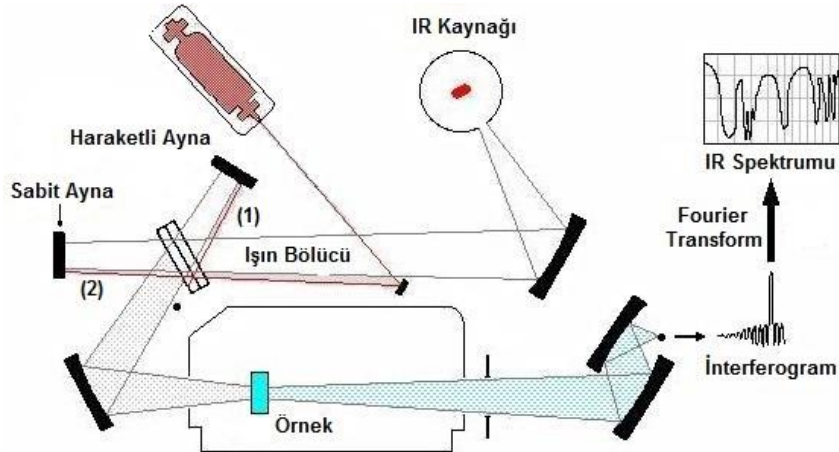
Grafen'de gözlemlenen Raman aktif G' bandının şiddetinin G bandı şiddetine oranı, şekli ve açıklığı katman sayısını belirlemede kullanılır. KBB ile büyütülen tek katman grafenin G' bandı Lorentziyan olur ve bu sinyal turbostratic grafen ile 1 ve 2 katman grafen arasında karışıklığa sebep olabilir. G' sinyali 1-2 katman grafen için tek keskin Lorentziyan ile fit edilebilmeli ve 2 ya da daha fazla katmanlı grafen için iki ve daha fazla Lorentziyan ile fit edilebilmelidir. Grafen katman sayısı artarken G' bandının FWHM değerleri genişler ve pik pozisyonu yukarı dalga sayılarına kayar. Eğer Raman Spektrumundaki G' bandın simetrik şekli bozulmuş ise bu grafen 2 katmanlı ya da daha fazla katmanlı AB istifli grafendir. **Şekil 9** (sağ) AB istifli grafenin 514 nm dalga boylu lazer kaynağı ile alınan, katman sayısı ile Raman Spektrumundaki değişim görülmektedir. AB istifli, 2 katmanlı grafenlerin G' bandı $2D_{1B}$, $2D_{1A}$, $2D_{2A}$, $2D_{2B}$ olarak tanımlanan 4 pik ile fit edilir. Bu sinyaller farklı elektron-fonon saçılmaları ile oluşur. Bunların $2D_{1A}$, $2D_{2A}$ olarak adlandırılanları diğerleri ile karşılaştırıldığında daha şiddetli sinyallerdir. Katman sayısı artıkça $2D_{1B}$, $2D_{1A}$ Raman sinyallerinin şiddeti de artmaktadır ve bundan dolayı grafit G' piki 2 bileşene sahiptir (**Şekil 9** (sol)) (Ferrari et al., 2006). Bundan dolayı, Raman ölçümleri tek katmalı grafen ya da az katmanlı (5 katmandan az) AB istifli grafenlerin katman sayısını belirlemede kullanılabilir. D bandı grafenin yapısal kusurları ve kenarları hakkında bilgi verir. Grafen parçalarının uçlarındaki simetri kırılmaları D ve D' bandlarının şiddetini artırmaktadır. **Şekil 9**'da ki ki sol grafik 1 katmanlı grafen ile grafitin D bandındaki farklılığı göstermektedir. Katman sayısı artıkça D sinyalinin FWHM değerinin de arttığı gözlemlenmektedir.



Şekil 9. Grafitin kenarları ile tek katmanlı grafenin 514.5 lazer kaynağı ile elde edilmiş Raman Spektrumundaki D piklerinin karşılaştırılması. Sağda grafitin D Sinyalinin bileşenleri olan D₁ ve D₂ sinyallerinin Lorentziyan fiti yer almaktadır. Sağ tarafta ise 2D sinyallerinin değişimleri yer almaktadır (Ferrari et al., 2006).

1.5 FOURIER DÖNÜŞÜMLÜ KIZILÖTESİ SPEKTROSKOPİSİ (FTIR)

FT sistemi interferometrik bir sistemdir. Geriband ışık kaynağından gelen ışın demeti ışın bölücü (BS) tarafından eşit yoğunlukta ve dik açılarda iki ayrı demete (1 ve 2) ayrılır. Hareketli ve sabit aynalardan yansıyan ışınlar BS'de birleşerek örnek içerisinden geçirildikten (veya örnekten yansıtıldıktan) sonra dedektör tarafından bilgisayara elektriksel sinyaller olarak gönderilir. 1. ve 2. ışınlar arasındaki optik yol farkı (Δx)'na göre ışık şiddeti interferogramı oluşturulur. İnterferogramın Δx uzayından frekans uzayına fourier dönüşüm edilmesiyle spektrum elde edilir (**Şekil 10**). Bu yöntemle hem soğurulma (geçirgenlik, emilim ve soğurma), hem de yayımlama (Fotoluminesans (PL) ve Raman) spektroskopileri yapılabilir.



Şekil 10. FTIR Cihazı'nın şematik gösterimi.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Yakın zamana kadar gerçek iki boyutlu (2B) malzeme elde etmenin imkânsız olduğuna dair genel bir kanı oluşmuştu (Fasolino et al., 2007). Bunun nedeni Mermin-Wagner teoreminin (Mermin and Wagner, 1966), 0 K haricinde 2B (veya tek boyutlu) sistemlerde kristal düzenin, termodinamik kuvvetler tarafından izin verilmeyeceğini ileri sürmesidir. Öte yandan, iki boyut üzerine detaylı çalışmalar, bilimin önünü açmış ve ilkleri çoğu zaman Nobel ödülü almıştır. Bunlara, Kuantum Hall Etkisinin keşfini, Kuantum Kaskat Lazer'leri, Kuantum Kuyu Kızılötesi almaçları, Dev Manyetodirenç'in ve spin vanaların keşfini örnek olarak verebiliriz.

Grafen çok eskilerden beri grafit'i oluşturan bal peteği örgüsündeki katmanlar olarak bilinmekte idi. Ancak tek katman olarak elde edilebileceğinden pek kimsenin haberi yoktu. Grafen, 2004 yılında grafit'in mekanik ayrıştırma yöntemi ile elde tek veya birkaç katman üzerine detaylı araştırma ve kuantum Hall olayının rapor edilmesi ile popüler olmasına rağmen, grafit oksit (GO) den grafen üretmeye oldukça önceleri, 1930'lara kadar rastlamak mümkündür (bkz. (Hummers Jr and Offeman, 1958) ve oradaki referanslar). Grafen üzerine olan ilgi 2010 yılında iki Rus kökenli fizikçiye (A. Geim ve C. Novoselov) "iki boyutlu malzeme grafen ile yaptıkları çığır açan deneyler için" Nobel ödülü verilmesi ile daha da artar. Geim'in liderliğindeki grup, süperiletkenlik tecrübelerinden gelen yüksek manyetik alanlar altında yaptıkları deneylerle grafen'in üstün özelliklerini ortaya koyarlar (Geim, 2011). Grafen, tek atom katmanından oluşmuş, gerçek iki boyutlu ve çok sağlam sp^2 hibritleşmiş bağlara sahiptir ve sıra dışı lineer Enerji-dalga vektörü ilişkisinden kaynaklanan üstün özellikler gösterir. Bunlara örnek olarak bakırdan milyon kat daha iyi elektriksel iletken olması, bilinen en yüksek intrinsik taşıyıcı hareketliliğine ve sıfır durağan kütleyle sahip olması, üstün termal iletken olması, elmadan daha sert olması, çelikten çok daha sağlam aynı zamanda çok daha hafif olması gösterilebilir.

Grafen, silisyum'un yıllardır hiçbir malzeme ile paylaşmadığı yarıiletken teknolojisi üzerindeki tahtına aday olarak gösterilmektedir. Özellikle, THz frekanslarına yakın çalışan (Liao et al., 2010a), çok yüksek akım yoğunluğuna ($\sim 2 \times 10^9$ A/cm²) dayanıklı (Liao et al., 2010a), yüksek saturasyon hızına sahip (Dorgan et al., 2010), çok sağlam (Meyer et al., 2007), üstelik tek atomik katmandan oluşan grafen, bu yönleri ile çok cezbedicidir. Ancak grafen'den transistör oluşturmak zordur. Üstün özelliklerini sergileyebilmek için havada asılı olmalıdır. Ayrıca, grafen K ve K' ters örgü noktalarında sıfır bant aralıklı yarımetalik özellik gösterir. Grafen'de yük taşınımı, Dirac noktası olarak da bilinen bu noktalarda enerji dağılım ilişkisinin (Schrödinger denklemini sağlayan parabolik ilişki yerine) doğrusal olmasından dolayı konvansiyonel 2 boyutlu elektroniklerden çok farklıdır (Geim, 2009). Bu özel durum

birçok özgün uygulamayı beraberinde getirir. Grafen’de yarıiletkenlerdekine benzer bant aralığı ve n- veya p-tipi özellik oluşturmak mümkündür, ancak kolay değildir. Grafen dar bir şerit şekline getirildiğinde (Derived, 2008; Han et al., 2007), değişik şekillerde kesildiğinde (Liu et al., 2009) veya çift katmanlı olduğunda (Zhang et al., 2009b) genişliği ayarlanabilir yasak bant aralığı oluşturulabilir. Bu aralık, şeridin genişliğine, şeklin büyüklüğüne ve kalitesine bağlıdır. Grafen’i değişik şekillerde keserek artık manyetik moment ve dolayısıyla sentetik manyetik malzeme oluşturmak da olasıdır (Şahin and Senger, 2008). Öte yandan, cihaz oluşturmak için grafen’in işlenmesi sırasında genelde örgüde kusurlar oluşur. Bu kusurlar, çoğu durumda grafen’in üstün özelliklerini kaybetmesine sebep olur. Buna rağmen, laboratuvar ortamında etkileyici performans gösteren grafen’li tek transistörler oluşturulmuştur (Liao et al., 2010b). Benzer şekilde, grafen üzerine fotonik ve optoelektronik uygulamalarının, uygulama sahasında en önde olacağı düşünülmektedir (Bonaccorso et al., 2010). Grafen’in şu ana kadar değişik tekniklerle büyütülmesi gösterilmiştir. Bunların arasındaki ilk teknik olan mekanik ayrıştırma (yapışkan bant (Scotch tape) ve fotolitografi) yüksek kalitede grafen parçacıkları (10 µm ve altı) sağlasa da bu yolla yaygın kullanım için grafen elde etmek pratik ve kontrol edilebilir değildir. Öbür taraftan, bu yöntem araştırma amaçlı grafen elde edilmesi için sıkça kullanılmaktadır. İYTE Fizik bölümünde yapışkan bant tekniği ile ayrıştırma ile yüksek yönelimli pirolatik grafit (HOPG) katman katman ayrıştırılarak tek veya birkaç katman grafen elde edilebildiği Raman spektroskopisi ile gözlemlenmiştir. Bir diğer teknik, grafitin sıvı fazdan ayrıştırılması, miktar bakımından en fazla grafen tabakalar sağlasa da, elde edilen ürün çok düşük kalitedir. Bu yöntemle elde edilen grafen daha çok, yoğun kullanım gerektiren, özellik iyileştirme gibi kompozit malzeme katkı malzemesi, kaplamalar, enerji depolama gibi hassas olmayan amaçlarla kullanılabilir (Hernandez et al., 2008). GO’ün indirgenmesi yolu ile elde edilen grafen’de, oksijenin koparılmasından kaynaklanan yüksek sayıda kusur bulunur (Gómez-Navarro et al., 2007). Ayrıca hiçbir zaman %100 tam indirgenme sağlanamaz ve grafen içinde oksitli bölgeler kalır. Bunların elektriksel özellikleri diğer yöntemlerle elde edilenlerden çok daha kötüdür.

Üçüncü teknikte grafen, yüksek kristallikte SiC tabanların çok yüksek (~1500 °C) sıcaklıklara ısıtılmasıyla yüzeyden Si atomlarının buharlaşması sonucu elde edilebilir. Yüzey atomuna göre katman sayısı farklılık gösterir (genelde Si yüzeyinde tek katman, C yüzeyinde çok katman oluşur). Ancak bu tür büyütmelelerde yüzeydeki grafen katman(lar) ile SiC arasındaki potansiyel farkından dolayı, grafen’de yüksek miktarda elektron fazlalığı (10^{12} - 10^{13} cm⁻²) bulunur. Dolayısıyla, analiz, işleme ve uygulamalar için başka yüzeye (genelde SiO₂/Si) aktarılması gereklidir. Grafen bu büyümelerde tabana diğer tekniklerden daha sağlam bağlıdır (Sutter et al., 2008) ve (kusur oluşturmadan, kolay) aktarımı sorunludur. Ayrıca, grafen büyütmesi öncesi atomik düzgünlükte SiC yüzeyi hazırlama müthiş zor bir işlemdir. İlâveten, grafen büyütmesini kontrol için fazla bir seçenek yoktur. Bütün bu

işlemlerin ultra yüksek vakum (UYV, $<10^{-5}$ Torr) altında gerçekleştirilmesi gerekir. Atmosferik basınca yakın basınçlarda, Ar atmosferinde, büyütme rapor edilmişse de (Ertsev et al., 2009), bu çok yüksek sıcaklıklarda (1500-2000 °C, basınç arttıkça sıcaklık da artar) ve UYV altında hazırlanmış yüzeyler üzerine yapılmıştır. UYV yüzey hazırlama ve aşırı yüksek büyütme sıcaklıkları, tekniğin pratikliği ve maliyeti konusunda büyük sorunlar oluşturur.

KBB tekniği, diğerlerine göre daha yeni olmasına rağmen yaygın uygulamaya en açık yöntemdir. Ayrıca diğer tekniklere göre düşük sıcaklıkta büyütme ve daha fazla parametre kontrolü olasıdır. Grafen KBB yöntemi ile değişik metal filmler üzerine büyütülür. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanı Cu (Hayashi et al., 2012; Reddy et al., 2011; Su et al., 2011) ve Ni (Arco et al., 2009) (Reina et al., 2009) dir. Ayrıca yaklaşık 25 µm kalınlığında Ni (Huang et al., 2012) ve Cu (Bae et al., 2010; Cho et al., 2011; Li et al., 2009b; Liu et al., 2010) folyolar da grafen büyütülmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Ni folyo kullanılarak KBB ile ilk grafit büyütmesi 1970'lerde gerçekleştirilmiştir (Derbyshire et al., 1972). Pt (Sutter et al., 2009) ve Au (Wofford et al., 2012) (Oznuluer et al., 2011) filmler üzerine de grafen büyütme son yıllarda rastlanmaktadır. Hidrokarbon kullanılarak KBB yöntemi ile grafen, atmosferik basınç da dahil, değişik basınçlarda büyütülebilir. Hidrokarbon kaynağı olarak genelde metan (CH₄) gazı kullanılır. Metan hidrokarbonların en kararlı olanıdır. Dolayısıyla, CH₄ kullanılan KBB'de (karbon (C) nanotüp (NT) büyütmesine benzer şekilde) diğer hidrokarbon kullanılan KBB'lere göre daha yüksek sıcaklıklarda (900-1000 °C) grafen büyütmesi yapılması gereklidir. Geçenlerde, ultra yüksek vakum altında etilen (C₂H₄) gazı kullanılarak grafen büyütüldüğü duyurulmuştur (Gao et al., 2010). Bu çalışmada düşük basınçlarda tekrarlanan termal döngülerle tek kristal Cu (100) üzerine yüksek sıcaklıkta (1000 °C) "epitaksiyel" büyütme gerçekleştirilmiştir. CNT büyütmesi ile karşılaştırıldığında bu çok yüksek bir sıcaklıktır (Etilen ile yoğun ve yüksek kalite CNT büyütme için 750-760 °C sıcaklık yeterlidir). Ayrıca rapor ettikleri Raman spektrumu oldukça güçlü D-piki (disorder, düzensizlik) vermektedir. Bu da grafen'in oldukça kusurlu olduğunu işaret eder. Etilen kullanılarak diğer GM filmler üzerine atmosferik basınç KBB ve/veya Kızgın Tel (KT)-KBB ile düşük sıcaklıklarda grafen büyütmesi detaylı çalışılmaya değer bir konudur. Joule ısıtması ile KBB yöntemi ile grafen büyütmesi rapor edilmişken (Lee et al., 2010a), KT-KBB sistemi ile grafen büyütme şu anki literatürde (yaptığımız detaylı araştırmalar sonunda) rastlanmamıştır. KT-KBB sisteminin Termal KBB sistemine göre üstünlüğü, hidrokarbonun ayrışması kızgın tel (~2000 K) sayesinde olduğu için büyütmenin çok daha düşük taban sıcaklıklarında gerçekleştirilebilmesidir. Düşük sıcaklıkta grafen büyümesi geçenlerde katı karbon kaynakları (PMMA gibi) ve plazma yardımcı KBB kullanılarak gösterilmiştir (Kim et al., 2011; Sun et al., 2010). Düşük sıcaklıkta, GM ince filmler üzerine büyük alan grafen büyütmesi ancak yüksek kristallikte, düzgün büyümüş filmler ile gerçekleştirilebilir. Diğer teknikler, sırasıyla moleküler birleştirme (Kinaret et al.), moleküler demet epitaksi (Moreau et al., 2010)

ve lazer aşındırma olup bunların yakın gelecekte grafen büyütmede etkin rol oynaması öngörülmez (Wang et al., 2009b).

Son yıllarda MgO (Wang et al., 2009b), safir (Reddy et al., 2011), Ir (Coraux et al., 2009), Ru (Cui et al., 2010) gibi tek kristal tabanlar da grafen büyütme için kullanılmaktadır. Bu tür taban kullanarak grafen büyütmenin avantajı, tampon katman gerektirmemesi ve yüzeyde grafen'in büyüyebileceği terasların olmasıdır. Öte yandan, bu tür tabanların dezavantajları aşırı pahalı olmaları, Si teknolojisi ile uyumlu olmamaları, elektronik uygulamalar için grafen'in yalıtkan tabanlar üzerine transferinin gerekmesi ve atomik seviyede ve temizlikte yüzey hazırlamanın oldukça zor olması şeklinde sıralanabilir.

CNT ve grafen, karbon ve benzer mekanik, yapısal vb. özellikler göstermelerinin yanı sıra bilimsel literatürde popüler olmaları ve çektikleri yoğun ilgi açısından da benzerlik gösterirler. KBB ile büyütmede her iki malzeme için Geçiş metal (GM) filmler sıkça kullanılır. GM çok ince (1-5nm) filmler üzerine KBB yöntemleri ile karbon nanotüp büyütülmesinde, başta Fe, Ni, Co ve bunların alaşımları olmak üzere çok başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bunun için GM ince film herhangi bir biriktirme (genelde fiziksel buhar biriktirme) yöntemi ile direk veya üzerinde tampon katman bulunan SiO₂/Si tabanlar üzerine büyütülür. Bu taban daha sonra, CNT büyütme öncesi bir termal ön işleme tabi tutularak GM film nanoparçacık haline getirilir (Carey et al., 2003). Bu dönüşüm sırasında dikkat edilmesi gerekli hususlar, GM filmin ön işlem sıcaklıklarında kolaylıkla topaklanıp nanometre boyutlu parçacık oluşturması, ancak bu topakların bir araya kolaylıkla gelip daha büyük parçacık oluşturmamasıdır. Bu sayede, nanoparçacık hem hidrokarbonu ayrıştıracak, hem de karbonun tüp şeklinde büyümesi için bir kalıp vazifesi görecek, çapını belirleyecektir. Benzer şekilde daha kalın (150-700 nm) GM filmler grafen büyütmede kullanılır. Burada GM filmin iki türlü grafen büyümesine yardımcı olduğu ileri sürülmektedir. İlk mekanizmada hidrokarbon GM film yüzeyinde hidrojeninden kurtularak (kataliz etkisi) birikir. İkinci mekanizmada, hidrokarbon hidrojen ve karbon'a ayrıştıktan sonra belli miktar karbon (büyütme sıcaklığında film malzemesinin karbon çözücülüğü izin verdiği kadar) filmin içine yayılır ve doyuma ulaşıncaya, sıcaklığında azalması ile film yüzeyine veya taban arayüzeyine taşar. Yüzeydeki karbon uygun koşullarda grafen oluşturur. Bu şekilde yüksek kalite grafit oluşturulması 1960'lardan beri bilinmektedir (Li, 1961; Liu and Loper, 1991). GM'lerin grafen üretimdeki kullanımı yapısal anlamda CNT üretiminden tamamen farklıdır. GM ince filmler, grafen büyütme öncesi de yüksek sıcaklıklara ısıtılarak bir ön işleme tabi tutulur. Bu işlemin dört ana amacı vardır: 1-filmin kristal kalitesini iyileştirmek, 2- filmdeki tanecik (grain) boyutlarını büyüterek, bunların neden olduğu amorf karbon, değişik yönelimli grafen parçacıkları veya fazlıca katman grafen'in büyümesini engellemek, 3- yüzey oksitleri kaldırarak atomik seviyede düzgün teraslar elde etmek ve 4- kristal yönelimi grafen büyümesi için en ideal yönelime zorlamak (örneğin FCC yapıdaki Ni filmi (111) yönelimine tercihe zorlamak). Bu

yönelimdeki Ni ile grafen'in örgü parametresi uyumludur. Dolayısı ile daha yüksek kristal yapıda grafen oluşturmak mümkündür. Bu (yüksek sıcaklıklara çıkılan) ısıl işlem sırasında, CNT üretiminde olduğu gibi çok ince Ni film kendi iç (kohezif) kuvvetlerinin, taban-film arası (adhezif) kuvvetlerden büyük olması nedeni ile yüzeyi ıslatmamaya (dewetting) başlar ve topaklaşır. Grafen büyütme öncesi topaklanma istenmeyen bir durumdur. Bu olayın gerçekleşmemesi, yani Ni filmin yüzeyi ıslatır halde kalabilmesi için kalınlığının 300 nm den fazla olması gerekir. Ancak bu kalınlıktaki Ni filmler (karbonun fazla miktarda Ni içinde çözünemesinden dolayı) tek katman yerine genelde 3-4 katmanlı grafen büyümesine neden olur. Bunun doğruluğu, yani film kalınlığı ile grafen katman sayısının doğru orantılı olduğu, birçok çalışma tarafından gösterilmiştir (Gong et al., 2012; Yoshii et al., 2011). Film ile taban arasına adhezyon katman(lar)ı atılarak yüksek sıcaklık termal işlem sonrası oluşan öbikleşmeyi engellemek/azaltmak mümkündür (Firebaugh et al., 1998). Ayrıca, taban yüzeyinin kimyasal veya plazma modifikasyonu ile yüzeyin kimyasal (bağ) yapısı değiştirilerek yüzeye gelen ilk katmanın daha sağlam bağlanması sağlanabilir.

Eriyikten büyütme teknikleri hariç, diğer tüm tekniklerde ince film büyütme termodinamik dengenin çok uzağında gerçekleşir. Fiziksel veya kimyasal büyütme tekniklerinde yüzeye buhar şeklinde gelen atom/moleküller yüzeyde uzun süre hareket edip en düşük enerji seviyesini bulamadan, daha önceden başlamış film çekirdeklenmelerine katılarak büyüyen, katı filmin bir parçası olurlar. Bu nedenle, özellikle düzlemsel film büyümesi kararlı bir durum değildir. Eğer epitaksiyel yöntemlerle büyütme yapılmıyorsa, çoğu ince (metal) film, polikristal (komşu taneciklerin farklı kristal yönelimlere sahip olması) yapıya sahiptir. Granüler (tanecikli) yapıya sahip polikristal filmler, grafen büyütme veya önileme için yüksek sıcaklıklara ısıtılırken topaklanmaya (öbikleşmeye) başlar. Topaklanmaya başlama sıcaklığı tanecik ebadı ve filmin bağ yapısı ile ilişkilidir (Rha and Park, 1997). Metal filmler için bu sıcaklık, erime sıcaklığının çok altında gerçekleşebilir. Yani film katıhalde iken topaklanmaya başlar. Sıcaklık yükselirken tanecik boyutu (atomların hareketliğinden) büyümeye ve belli kristal yönelim baskın olmaya başlar. Bu tür topaklanma yüksek güç mikroelektronik kontak ve metalizasyonlarında da oldukça sık rastlanır sorundur (Daves et al., 2011; Tiggelaar et al., 2009). İnce film büyümesinde, üç etkin mod vardır: atomik seviyede kontrol sağlanabilen 2B (katman-katman), veya çekirdeklenme noktaları etrafında 3B (öbek-öbek) ve bu ikisinin karışımı olan, 2B başlayan büyümenin 3B büyümeye dönmesi. Bunlar, ilk teklif eden kişilerin adları ile de bilinirler (sırası ile Frank-van der Merwe, Volmer-Weber ve Stranski-Krastonov modları).

İnce filmin büyütüldüğü yüzeye iyi yayılması/yapışması veya başka deyişle ıslatması, iki malzemenin temel etkileşmesinin yanı sıra birçok farklı faktöre bağlıdır. Bu faktörlerin çoğu, çok dikkatli işlemlerle zor da olsa kontrol edilebilir. Film ile taban arasındaki temel etkileşme, eğer serbest enerji bu sayede azalıyorsa, güçlüdür ve oluşan film 2B olarak kararlıdır. Film

ile taban arasındaki bağ sağlam (elektron alışverişi gerçekleşen), zayıf (elektrostatik), mekanik tutunma veya bunların kombinasyonları şeklinde gerçekleşir. Film ile taban arasındaki arayüzeyin karakteri, filmin özelliklerini tayin eder. Arayüzey, genelde, ne taban ne de filmin özelliklerini taşır. Büyütme tekniğine ve yüzey hazırlama işlemlerine bağlı olarak atomik seviyede düz veya pürüzlü gerçekleşir.

Farklı yöntemlerle filmin taban yüzeyini ıslatması artırılabilir (Copel et al., 1989; Yasue and Koshikawa, 1997). Bunun için, film ile taban arasındaki serbest enerji, 2B büyümeyi teşvik etmiyorsa, azaltılmalıdır. Bunu gerçekleştirmek için genelde taban yüzeyine çok ince sürfaktan (Surface active agents, Surfactant) katman atılır. Bu, genelde, yaklaşık tek katman ile film-taban arasındaki yüzey gerilim enerjisini azaltarak toplam serbest enerjinin azalmasını sağlar. Bu sayede ıslatma iyileştirilebilir. Bu yöntem sayesinde, daha önce 3B gerçekleşen veya 3B büyümeye geçen birçok büyütmenin katman-katman devam etmesi sağlanmıştır (Liu and Loper, 1991). Metot hem homoepitaksiye (Van der Vegt et al., 1992) hem de heteroepitaksiye (Rujirawat et al., 1997) uyarlanabilir. Sürfaktan katmanın kalınlığı da katman-katman büyümenin gerçekleşmesinde etkin rol oynar (Kamiko et al., 2004). Dolayısıyla bu parametrenin de detaylı çalışılması gereklidir. CNT büyütmesi öncesi yapılan ön işlem sırasında kullanılan zayıf oksitleyicilerin de öbeklenmeyi engellediği/yavaşlattığı tarafımızdan tespit edilmiştir (bkz. 109T534 no'lu proje final raporu). Önerilen çalışmadakine benzer katmanlı ve tampon yapıların çok yakın tarihli bir yayında incelendiği görülmektedir (Howsare et al., 2012). Burada değişik katmanlı yapılar ve Si üzerine tamponlar yüksek sıcaklıklarda Cu'ın Si içine yayılmasını engellemek için denenmiştir. Bu çalışmada sınırlı sayıda parametre test edilmiştir. Örneğin, Cu film kalınlığı hep 500 nm de tutulmuştur. Bununla birlikte, bütün büyütme sadece oda sıcaklığında yapılmıştır. Oysaki ince film büyütme sanatında, taban sıcaklığının filmin kristal yapısına ve morfolojisine etkisi çok iyi bilinir. İlave olarak, Cu filmin tamponla ve tabanla etkileşmesi sadece difüzyon anlamında çalışılmıştır. Tampon katmanların Cu yayılmasını engelleyemediğini ve bazılarının grafen kalitesini (Raman I_D/I_G oranı) düşürdüğü ifade edilmiştir.

İnce film polikristal GM üzerine grafen büyütmede iki görüş söz konusudur. Bunlardan birincisine (ve daha fazla destekleyicisi bulunan görüşe) göre grafen büyümesi tanecik sınırlarında (grain boundary) kesintiye uğrar ve yüzeydeki herhangi bir yükselti farkı grafen katman sayısının değişmesine neden olur (Wang et al., 2009b; Yoshii et al., 2011). İkinci görüşe göre grafen yüzey engebeli olsa dahi tek katman olarak bu yüzeyi örtebilir (Li et al., 2009b; Liu et al., 2011; Rasool et al., 2010). İkinci görüşe göre yüzey engebeliği, grafen'de kesinti yerine kıvrım/buruşma oluşmasına neden olur. Her iki durumda da yüzey engebeliği istenmeyen bir durumdur.

Cu veya Ni filmlerin kristal yönelimlerinin grafen büyümesi üzerindeki etkileri de tam olarak bilinmemektedir. Bir görüşe göre grafen alttaki filmin kristal yönelimini takip eder veya

en azından etkilenir (Iwasaki et al., 2010; Nie et al., 2011; Sutter et al., 2008). Diğer görüş filmin kristal yöneliminin veya komşu tanecikler arasındaki farklı yönelimlerin önemli olmadığını, film ile grafen arasındaki etkileşmenin zayıf olduğunu ve grafen'in filmden bağımsız olarak büyüyebileceğini öne sürer (Yu et al., 2011). Bir başka çalışma Cu filmler üzerine büyümede farklı yönelimlerdeki alanlarda farklı grafen büyüme hızı elde edildiğini dolayısıyla farklı yönelimli alanlar üzerinde farklı sayıda katman içeren grafen elde edildiğini ifade eder (Wood et al., 2011).

Bu kısımda en çok kullanılan GM elementler olan Cu ve Ni kıyaslanacaktır. Cu folyo veya Cu ince filmler ile büyük alanlı grafen büyütmede oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Li et al., 2009b). Ni ve Cu dünya kabuğunda yaklaşık aynı miktarda bulunur, evrende ise Ni, Cu'dan 100 kat daha fazladır. Buna rağmen fiyat olarak Ni, Cu'dan yaklaşık iki kat daha pahalıdır. Ancak Cu birim fiyatlarında son yıllarda aşırı dalgalanma (bir yılda 8-10 kat değişim gibi) yaşanmaktadır. Ni veya Cu folyolar üzerine büyütme hem büyük alan sağlama hem de işlemlerin kolaylığı açısından oldukça yaygın olarak çalışılmaktadır. Folyo ile çalışmanın dezavantajları da bulunmaktadır. Bunların üretimleri, daha kalın malzemeden çekme/ezme şeklinde yapıldığı için atomik seviyede düzgünlük ve tek kristal yapıda elde edilemezler. İlave olarak, bunların, ince filmlerdeki gibi, takip eden işlemlerle kristal yönelimini değiştirmek olasılığı yoktur. Ayrıca, folyo üzerine büyümelerin başka taban üzerine aktarılması gerekmekte ve büyük alanda, altta taban desteği olmadığı için, zorluk yaşanmaktadır. Cu folyo ile grafen büyütme, işlem koşullarından bağımsız bir şekilde tek katmanla sınırlı kalmaktadır. Elektronik uygulamalar için grafen'de bant aralığı oluşumu çift katman grafen ile sağlanabilir. Ayrıca, taban üzerine büyümelerde grafen, başka taban üzerine aktarılmadan ve alttaki metal (kataliz) katman elektrot vazifesi görecektir şekilde kullanılabilir (Levendorf et al., 2009). Dolayısıyla, taban üzerine büyütülmüş ince filmlerle yapılan kontrollü büyütme, takip eden işlemler (fotolitografi gibi) de düşünüldüğünde, her zaman tercih edilir.

İnce film olarak büyütülen Cu ve Ni ile oldukça kapsamlı grafen büyütme çalışmaları vardır. Ön işlem sırasında filmin kristal yapısını iyileştirmek için ve takip eden grafen büyütmede film yüksek sıcaklıklara (~1000 °C) maruz kalır. Bu sıcaklıklarda film malzemesinin Si arayüzüne kadar difüz ettiği bildirilmiştir (Howsare et al., 2012). Bir çalışma düşük basınç KBB sistemi ile 500 nm Cu filmler üzerine oldukça başarılı (30x30 μm^2 alanda %93 tek katman) grafen büyütmesi rapor etmiştir. 5 nm kalınlığındaki Ni filmin, Cu büyütmesi öncesi yapıştırma katmanı olarak kullanıldığı bu çalışmada, 500 nm'nin altındaki kalınlıklardaki Cu üzerine geniş alan grafen büyümesinin, filmlerin kalitesinin (kalınlık azalması ile) düşmesi dolayısı ile başarısız olduğu belirtilmiştir (Levendorf et al., 2009).

KBB ile Cu ve Ni GM'lerinin kataliz olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilen grafen büyütmesi temel olarak birbirinden farklıdır. Cu ile büyütmede hidrokarbondan gelen karbon, Cu'nun karbon çözücülüğünün çok düşük olması sebebiyle, içeri difüz etmek yerine, yüzeyde

birikir. Yüzeyde oluşan çekirdeklenme merkezleri (nucleation centers) büyütme süresi ile büyüyerek, birbirlerine değdiklerinde farklı yönelimli parçalardan ibaret tek katman grafen oluştururlar (Gao et al., 2010). Bu durum yeni çalışmalarla da teyit edilmiştir (Nie et al., 2011). Birleşme sınırları (farklı yönelimdeki karbon peteklerinin bir araya gelmesinden dolayı) oldukça kusurludur (Terrones et al., 2010) (altıgen yerine beşgen-yedigen çiftleri oluşur). Bu sınırlar elektron'u saçar ve taşıyıcı hareketliliğinin düşük olmasına neden olur. Ni kataliz filmlerde ise, hidrokarbon yüzeyde hidrojeninden arandıktan sonra, Ni'in yüksek karbon çözücülüğünden dolayı malzeme içine yayılır, büyütme işlemi sonrası belli hızla soğutulurken, çözücülüğün azalmasından (süperdoym) dolayı yüzeye (veya film/tabana arayüzeyine) taşar (segregasyon) ve ideal koşullarda yüzeyde grafen oluşur (Yu et al., 2008). Bu durumda, ince film büyütme üzerinde yeterince hâkimiyet sağlanınca Ni ile elde edilen grafen'in daha kaliteli olacağını söylemek mümkündür. Çünkü böylelikle Ni ile aynı yönelimli, büyük alan tek katman grafen elde etmek olası olacaktır. Bu hipotezimizi destekleyecek yönde, aynı sıcaklıklarda yapılan grafen büyümelerin Ni folyo üzerine olanlarının katman dirençleri Cu folyo üzerine olanlarına göre 10 kat daha iyi olduğu rapor edilmiştir (Cai et al., 2009).

Bant aralığının olmayışı ve lineer E-k dağılım ilişkisi grafen'in sıradan yarıiletkenler gibi elektronik uygulamalarda doğrudan kullanılmasını engeller. Bunun için p-tipi ve n-tipi katkılama, bant aralığı ve elektronik polarite elde etmek için çok önemlidir. Katkılama, genelde benzer boyutlardaki, periyodik tabloda karbonun hemen solunda ve sağında yer alan B ve N atomlarının C atomlarının yerini alması sağlanarak yapılır. B veya N ile katkılama ile bir bant aralığı oluştuğu gösterilmiş ve Fermi seviyesinin 1 eV uzağına kadar grafen'in en önemli özelliği olan lineer E-k dağılımını değiştirmedeği teorik olarak hesaplanmıştır (Panchakarla et al., 2009). Bu önemli bir avantajdır. Katkılama ve tipi, tabandan veya absorbant atom/moleküllerden grafen'e yük transferi ile de gerçekleştirilebilir. Bu tip katkılama belli bir serbestlik sağlar. Örneğin, bir tür taban/adsorbent başkası ile değiştirilerek, katkılama tipi ve miktarı değiştirilebilir. Öte yandan bu tür katkılama ile eklem yapmak zordur. Katkılama ayrıca (dokunmatik ekran, esnek elektronik gibi) yaygın uygulamalar için katman direncini (sheet resistance) azaltılması açısından da son derece önemlidir (Kim et al., 2010). Çalışmalar genelde grafen pulların katıhal/kimyasal reaksiyonu ile gerçekleştirilir (Wang et al., 2009a; Xue et al., 2012). Katkılama çalışmaları genelde düşük basınçlarda yapılır. Katkılama konusu şu an için yeni ve üzerinde teorik ve deneysel olarak yoğun çalışılan bir alandır (Guo et al., 2011; Pinto et al., 2010; Wang et al., 2009a; Wei et al., 2009; Yan et al., 2007).

Grafen'in mükemmel elektronik ve optoelektronik özelliklerine biyo-uyumluluğu da eklenince birçok biyolojik/kimyasal algılama uygulamaları için aranan bir malzeme olur. Çok yüksek iletkenliği ve düşük 1/f gürültüsü ile grafen birçok özgül algılama tasarımı içinde yer

almaktadır. THz'e yakın mertebelerinde ve çok hassas tepki vermeleri, standart sensör performansını kat kat arttıracaklarının bir emaresidir. Ayrıca sağlamlık ve kimyasal kararlılık gibi iki adet diğer algılama malzemelerinde ender bulunan meziyete sahiptir. Ayrıca grafen'in yüzeyi fonksiyonelleştirilerek çok değişik algılama amaçlarına uyarlanabilir (Jin et al., 2011). An itibari ile tek bir molekülü dahi tespit edebilen grafen sensör (Schedin et al., 2007), tek bir bakteriyi algılayan biyoaygıt (Mohanty and Berry, 2008) rapor edilmiştir.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 İNCE FİLM BÜYÜTME ÇALIŞMALARI

3.1.1 Sıçratma Yöntemi ile İnce Film Büyütme

Magnetron Püskürtme tekniği, fiziksel olarak hedef atomları yüzey üzerine biriktiren fiziksel bir buhar biriktirme (PVD) tekniğidir. Büyütme sistemi (AJA ATC Orion 5) bilgisayar ile kontrol edilmekte ve bu sistemin arka zemin basıncı mekanik ve turbo pompa yardımıyla yaklaşık olarak 2×10^{-7} Torr'a kadar düşürülmektedir. Hedef bölgenin altında birçok mıknatıs bulunmaktadır ve bu mıknatıslar ortamda oluşan elektronları hedefe yakın tutarak iyonlaşma olasılığını artırır. Hedef bölge katot görevi görmektedir. Örnek ile hedef arasına, malzemenin türüne bağlı olarak direk veya alternatif potansiyel farkı uygulanır. Kaplama aşamasında ilk önce Argon atomları elektronlarla çarpışarak iyonize edilirler ve Ar^+ iyonlar negatif yüklü elektrota doğru ivmelenir. Ar plazma ancak argon basıncı altında ($\sim 10^2$ Torr) oluşmaktadır. Elektrik alan ile pozitif yüklü enerjik Ar^+ iyonları negatif yüklü katot malzeme üzerine ivmelenir ve momentum transferi ile bu pozitif yüklü iyonlar hedefe çarparak malzemenin örnek üzerine kaplanmasını sağlar.

Kopartılan hedef malzeme yüksüz parçacıklar, atomlar veya moleküller halindedir. Bu yüksüz parçacıklar elektrik ya da manyetik alandan etkilenmezler ve örnek yüzeyinde keskin çarpışlar halinde yol alırlar. Hedef çevresinde manyetik alan ile hapsedilmiş serbest elektronlar, yüksüz Ar atomları ile çarpışırlar ve bunları da iyonize ederler. Bu elektronlar iyon oluşumunu ve ExB dönel yönelim hareketini takiben plazma sürekliliğini devam ettirirler (Seshan, 2012).

Magnetron püskürtme (sputtering) tekniği (ve diğer fiziksel buhar biriktirme teknikleri) ile büyütülen Ni genelde kolonsu yapıya sahip ve yüzeyi genelde oldukça pürüzlüdür. Yüzey pürüzlülüğü, büyütme sıcaklığı (kolonsu yapıya etkisi dolayısıyla) ve film kalınlığı ile azalır. Kolonlar genelde değişik Kristal orantasyonlardadır ve bunların birbirlerine dokundukları yerlere tanecik sınırı (grain boundary) denir. Tanecik üzerindeki düzgün kısımlarda tek katman grafen, çukur ve tanecik sınırlarında ise çok katmanlı grafen olduğu bilinmektedir (Arco et al., 2009). Dolayısıyla, Ni film yüzeyinde geniş alanlı grafen büyütebilmek için, filmin tanecik sınırlarını, çukurların derinliğini azaltmak ve ortalama tanecik boyutunu arttırmak gereklidir. Ayrıca Ni filmlerin yüksek sıcaklıklarda kavlaması/topaklanması önemli bir

sorundur. Bunları azaltabilmek için Ni film kalınlığı artırılıp altına, yine magnetron püskürtme yöntemi ile Al_2O_3 tampon katman ve Cr adheziv katman büyütülmüştür.

Ni filmin kalınlığı Ni hacmini dolayısıyla bu hacimde çözünen C miktarını belirler. Bu nedenle, film kalınlığı ile grafen katman sayısı doğru orantılıdır. Tek katman, geniş alan ve kusursuz grafen elde etmek için oldukça düzgün yapıya ve kristal kaliteye sahip ince film hazırlamak gereklidir. Bu sebeple, grafen katman sayısı kontrolünde en etkin çözüm, yeterince ince ancak bu inceliğin olumsuzluklarından etkilenmeyen film hazırlamaktır.

Proje kapsamında Magnetron püskürtme yöntemi ile grafen büyütme parametrelerine uygun kalınlıkta Cu film elde etme çalışmalarına da yer verilmiştir. Ayrıca Safir katman üzerine, oksijen plazma ile temizlenmiş, plazma yapılmamış oksit katman üzerine ve oksit katman kullanılmadan direk Si taban üzerine püskürtme yöntemiyle büyütülen filmler daha sonra tavllanmış ve tavlanan filmler üzerinde KBB yöntemi ile grafen büyütme çalışmaları yapılmıştır.

3.1.2 İnce Filmlerin Büyütülmesi ve Kalınlık Kalibrasyonları

Ferromanyetik bir malzeme olan Ni genelde FCC örgüde kristal yapıya sahiptir. (111) yönelimine sahip Ni filmlerin örgü parametresi ($a = 2.462 \text{ \AA}$), ile altıgen yapıdaki grafen arasında atomlar arası uzaklık ($a = 2.49 \text{ \AA}$) bakımından büyük uyum vardır (Dedkov and Fonin, 2010). Bu nedenle çoğu çalışma (111) yönelimine sahip film oluşturmaya yoğunlaşmıştır (Bertoni et al., 2005; Dedkov and Fonin, 2010). İYTE Fizik bölümünde bulunan Magnetron Püskürtme Cihazı (Şekil 11) ile Si, Safir tabanlar ve oksit katmanlar üzerine ince film büyütme çalışmaları yapılmıştır.

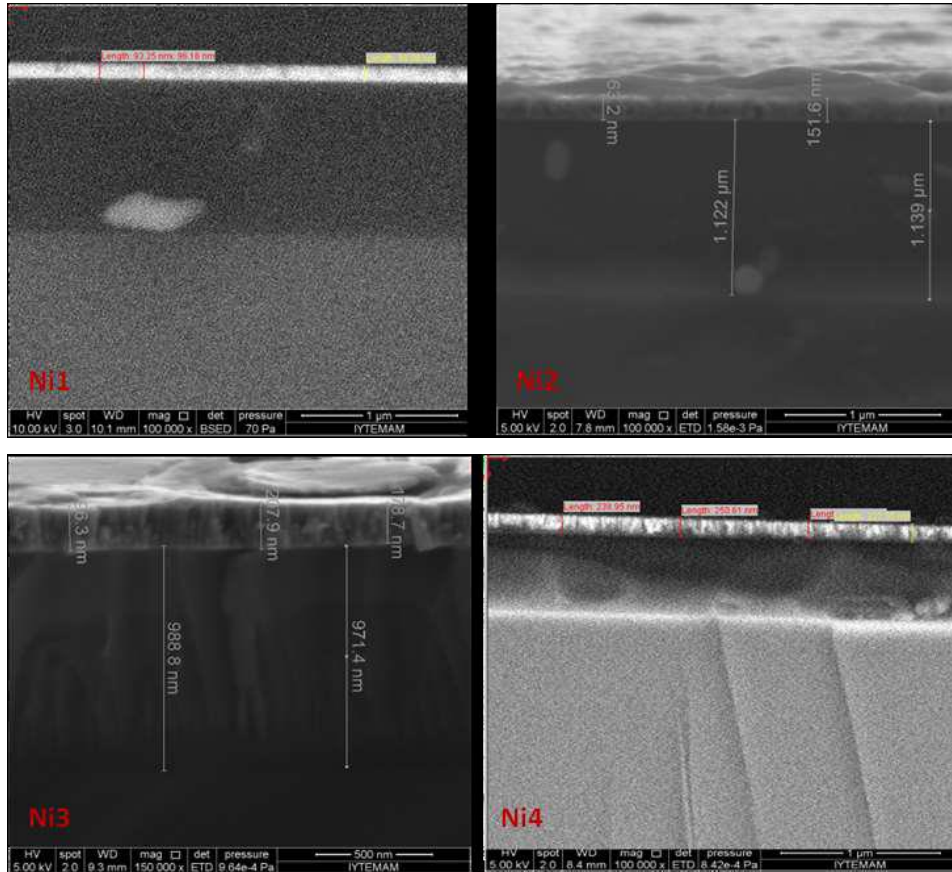


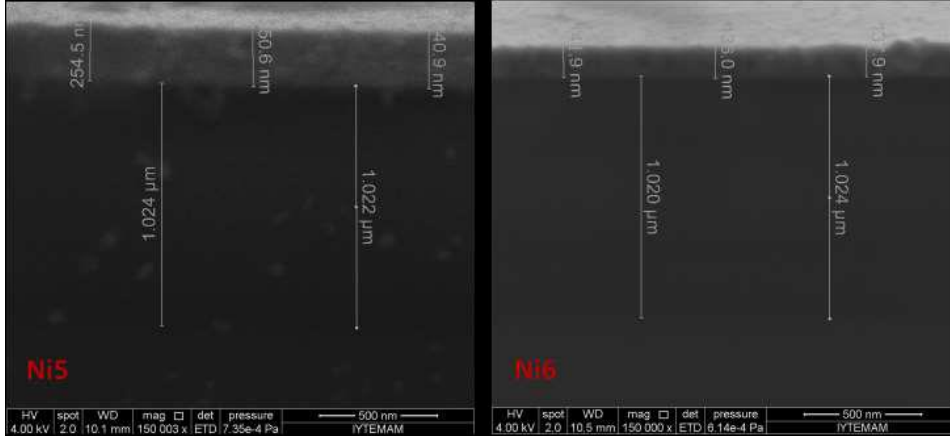
Şekil 11. İYTE Fizik Bölümü'nde bulunan ATC AJA Orion 5 UHV Magnetron Püskürtme Sistemi.

Grafen büyütmesinde kullanılacak Ni ince filmlerin büyütülmesinden önce Ni film kalınlığı farklı DC güç ve büyütme süreleri kullanılarak kalibre edilmiştir. Bunun için üzerinde 1 μm kalınlığında SiO_2 bulunan (100) yönelimine sahip 4" çaplı Si taban küçük parçalara kesilerek üzerine Ni film büyütülmüş ve film kalınlıkları ölçülmüştür (**Tablo 1**). Büyütmeler 9.95 sccm Ar gazı ile taban 40 rpm de döndürülürken gerçekleştirilmiştir. Film kalınlıkları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kesitsel olarak ve/veya profilometre ile belirlenmiştir.

Tablo 1. Ni1, Ni2, Ni3, Ni4, Ni5, Ni6 ve NiW1 filmlerinin büyütme parametreleri.

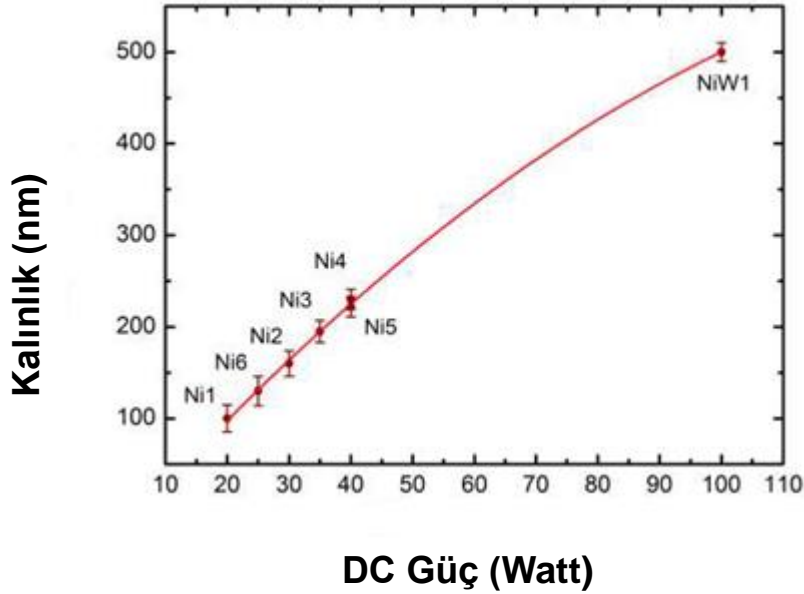
Örnek	Basınç (mTorr)	Ni Güç (Watt)	Zaman (dak.)	Kalınlık (nm)
Ni1	3	20	120	~100
Ni2	3	30	120	~160
Ni3	3.1	35	128	~200
Ni4	3	40	120	~230
Ni5	3	40	110	~200
Ni6	3.1	25	120	~130
NiW	7	100	120	~500





Şekil 12. Ni₂, Ni₃, Ni₄, Ni₅ ve Ni₆ filmlerinin kesitsel SEM mikroagrafları.

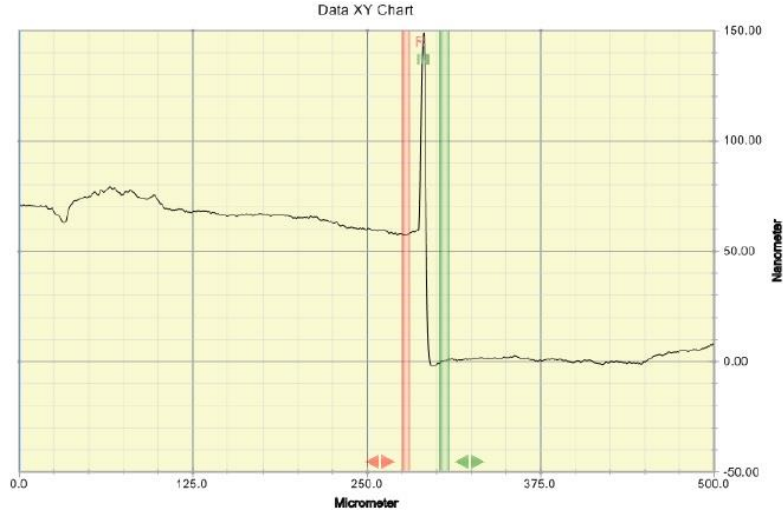
Bu büyütmelelerde güç ve kalınlık kalibrasyonu, büyüme süresi 120 dakika sabit tutularak yapılmıştır. **Şekil 13**'de görüldüğü gibi düşük güç kullanıldığında kalınlık kabaca güç ile doğrusal olarak artmıştır. Güç arttırıldıkça doğrusal ilişkidenden hafif uzaklaşma gözlemlenmiştir.



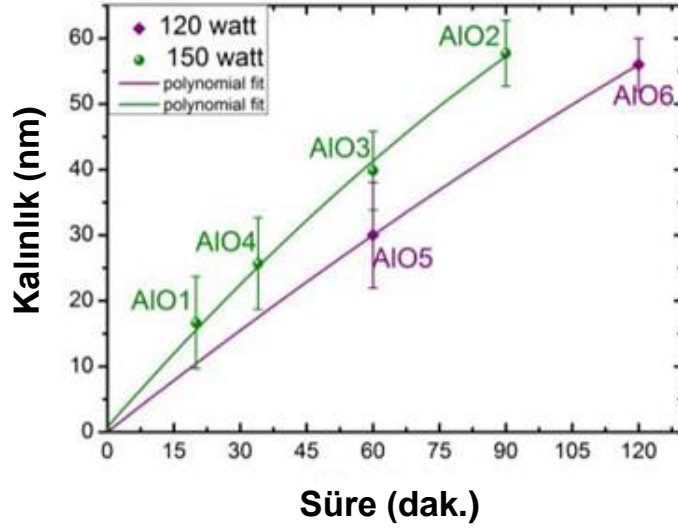
Şekil 13. Manyetik saçtırma yöntemi ile büyütülen Ni filmlerin DC güç ve kalınlık ilişkisi. Kırmızı eğri polinomial fit'dir.

Sonraki Ni büyütmelelerinde kalınlık hedefleri yukarıda verilen kalınlık kalibrasyon eğrisine göre belirlendi. Sonraki büyütmelelerin parametreleri **Tablo 2**'de gösterilmiştir. Ni₁₂ ve Ni₁₄ kodlu filmler Si/SiO₂ (100) taban üzerine DC püskürtme yöntemiyle büyütülürken, Ni₁₀ kodlu film için önce Al₂O₃ tampon katman büyütülmüştür. Al₂O₃ filmin kalınlığı, önceden 4 film 150 watt, 2 film ise 120 watt RF güç kullanılarak değişik sürelerde oda sıcaklığında büyütülerek kalibre edilmiştir. Al₂O₃ filmlerin kalınlığı yüzey profilometresi ile ölçülmüştür (**Şekil 14**). **Şekil**

15'da Al_2O_3 filmlerin kalınlık ve büyütme süreleri arası ilişki görülmektedir. Bu eğri kullanılarak sonraki Al_2O_3 tampon katman hedef kalınlıkları belirlenmiştir.

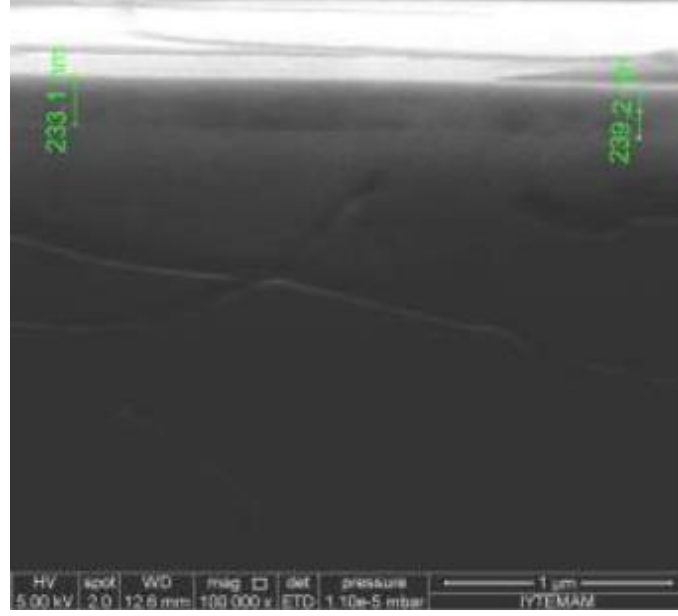


Şekil 14. Yüzey profilometresi ile ölçülen AIO-2 filminin basamak yüksekliği (~55 nm).

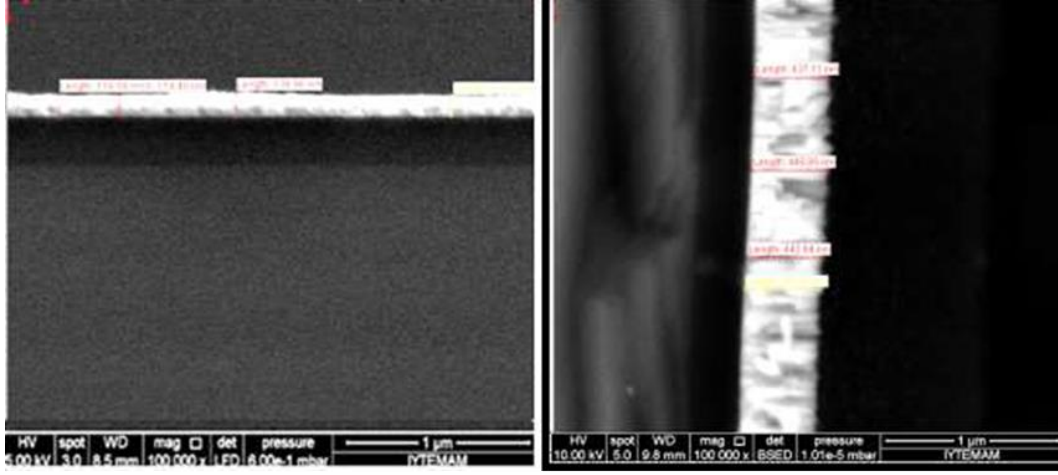


Şekil 15. Al_2O_3 filmlerinin kalınlık ve büyütme süresi ilişkisi.

Önceki büyütmelelere ilave olarak, tampon oksit kalınlığının etkisinin araştırılması için ıslak oksitleme yöntemi ile Si yüzeyinde ~230 nm kalınlığında (Şekil 16) SiO_2 oluşturulmuştur ve bunlar üzerine Ni7, Ni8, Ni9, Ni11 ve Ni13 kodlu filmler büyütülmüştür. Ayrıca, Ni7, Ni8 ve Ni9 kodlu filmlerde Al_2O_3 tampon katman da büyütülmüştür. Ni13 ve Ni14 kodlu filmlerde büyütme sıcaklığının kristal yapıya etkisinin araştırılması için diğer filmlerin aksine oda sıcaklığı yerine 450 °C'de büyütülmüştür. Bu filmlerin büyütme koşulları ve ölçülen film kalınlıkları **Tablo 2'**de verilmiştir.



Şekil 16. ~ 230 nm kalınlığındaki SiO₂ tampon katmanın kesitsel SEM mikrografı.



(a)

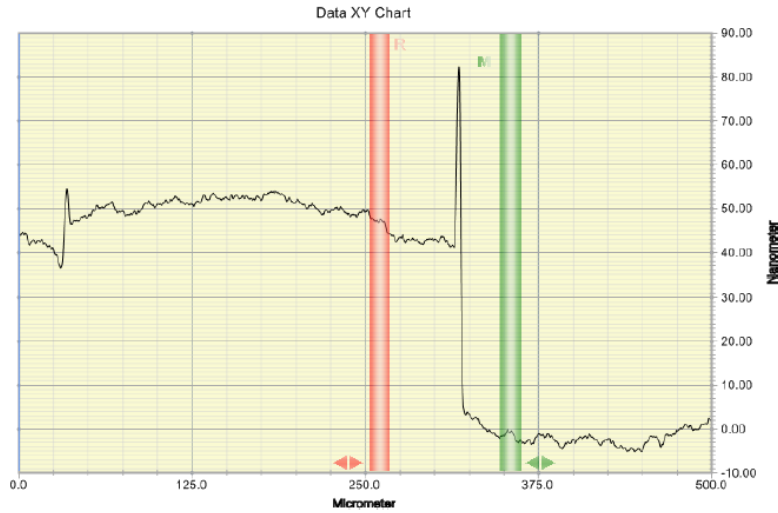
(b)

Şekil 17. Ni7 (a) ve Ni9 (b) filmlerin kesitsel SEM mikrografı.

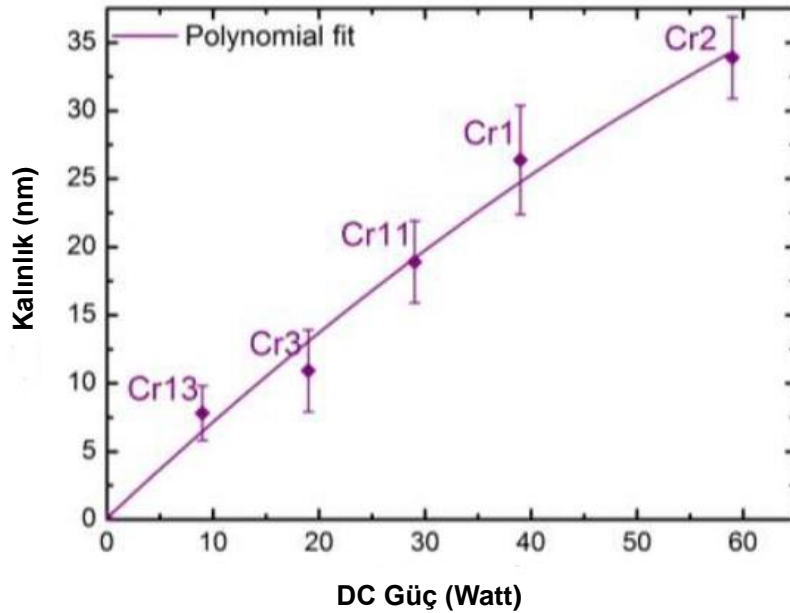
Tablo 2. Al₂O₃ tampon katman ve Ni filmlerin büyütme parametreleri büyütmeler 450 °C taban sıcaklığında yapılmıştır.

Örnek	Basınç (mTorr)	Ar (sccm)	Al ₂ O ₃ Güç (Watt)	Zaman (dak.)	Kalınlık (nm)	Ni Güç (Watt)	Zaman (dak.)	Kalınlık (nm)
Ni7	7.7	9.95	120	60	~30	20	120	~100
Ni8	7.7	9.95	120	120	~56	20	120	~100
Ni9	7.7	9.95	120	120	~56	40	260	~400
Ni10	7.7	9.95	120	-	~56	40	260	~400
Ni11	7.3	9.95	-	-	-	40	260	~400
Ni12	7.3	9.95	-	-	-	40	260	~400
Ni13*	7.7	9.95	-	-	-	20	120	~100
Ni14*	7.7	9.95	-	-	-	20	120	~100

Bunların yanında, 4 farklı film daha **Tablo 3**'de verilen koşullar altında büyütülmüştür. Ni17 ve Ni18 kodlu örneklerde önce Cr adheziv katman daha sonra da Ni film büyütülmüştür. Ni15 ve Ni16 kodlu filmlere ise önce Al_2O_3 tampon katman daha sonra Cr adeziv katman en son olarak Ni film büyütülmüştür. Cr film kalınlığı kalibrasyonu, 4 farklı Cr filmi farklı DC güç kullanarak 10 dakika oda sıcaklığında büyütülüp profilometre ile kalınlığı ölçülerek yapılmıştır (**Şekil 18**). Ayrıca **Şekil 19**'de de 5 farklı Cr1, Cr2, Cr3, Cr11 ve Cr13 kodlu filmlerin büyütülme sürelerinin kalınlıkla ilişkileri verilmiştir (**Şekil 19**). Tüm filmler taban 40 rpm de döndürülürken büyütülmüştür.

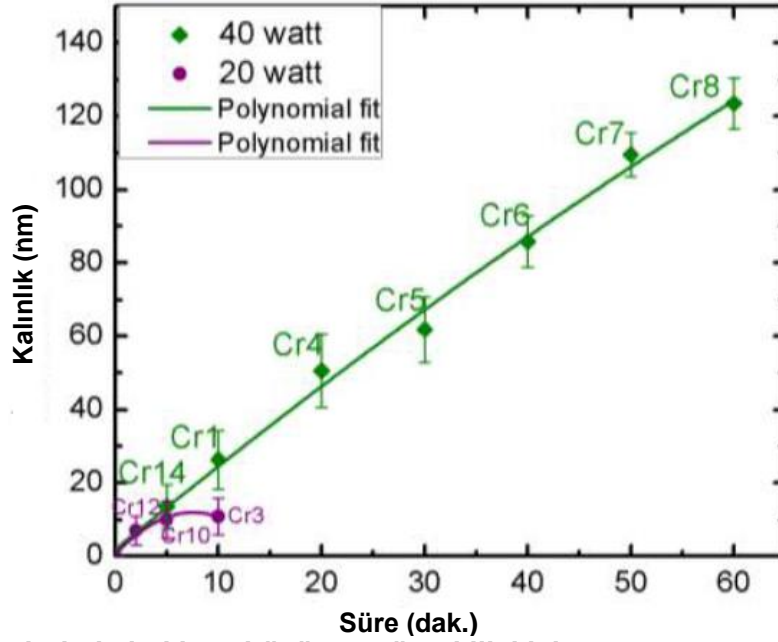


Şekil 18. Yüzey profilometresi ile ölçülen Cr4 filminin kalınlığı (~50 nm).

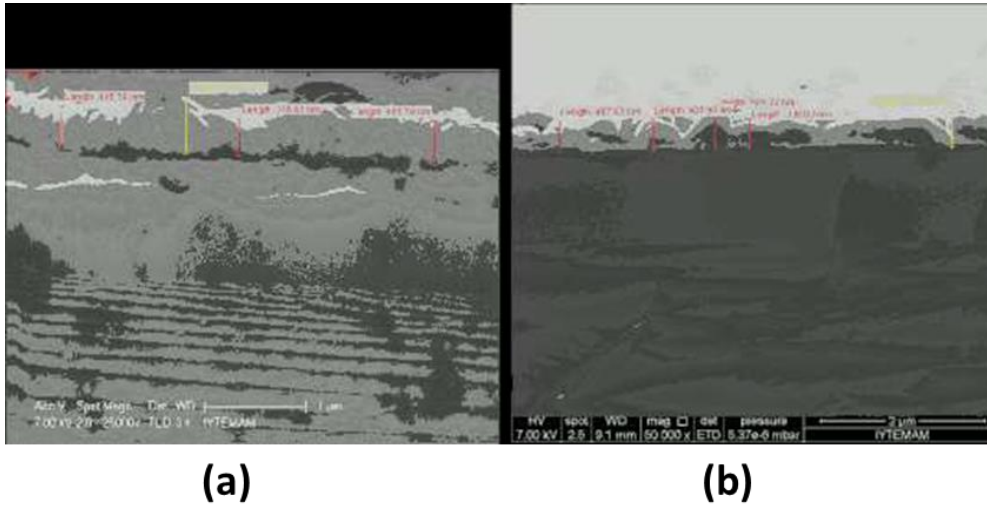


Şekil 19. Cr filmlerin kalınlık ve güç ilişkisi. Bu grafikte gösterilen tüm filmler 10 dakika sürede ve ortam sıcaklığında büyütülmüştür.

40 ve 20 watt güç kullanılarak büyütülen 7 farklı Cr film (Cr1, Cr4, Cr5, Cr6, Cr7, Cr8 ve Cr14 kodlu filmler) ve 3 farklı Cr filmlerin (Cr3, Cr10 ve Cr12) büyütülme süresi ve kalınlıkları arasındaki ilişki incelenmiştir (Şekil 20).



Şekil 20. Cr filmlerin kalınlık ve büyütme süresi ilişkisi.



Şekil 21. Ni15 (a) ve Ni16 (b) filmlerin kesitsel SEM mikrografları.

Tablo 3. Al₂O₃ tampon katman, Cr adheziv ve Ni filmlerin büyütme parametreleri.

Örnek	Basınç (mTorr)	Ar (sccm)	Al ₂ O ₃ Güç (Watt)	Zaman (dak.)	Kalınlık (nm)	Cr Güç (Watt)	Zaman (dak.)	Kalınlık (nm)	Ni Güç (Watt)	Zaman (dak.)	Kalınlık (nm)
Ni15	6.9	9.95	150	60	~40	40	4	~10	100	80	~400
Ni16*	6.9	9.95	150	60	~40	40	4	~10	100	80	~400
Ni17	6.9	9.95	-	-	-	40	4	~10	100	80	~400
Ni18*	6.9	9.95	-	-	-	40	4	~10	100	80	~400

*Bu büyütmelemler 450 °C'de yapılmıştır.

Tablo 4'de gösterildiği üzere, Ni20 örneği dışındaki tüm örneklerin tabanları sırasıyla; aseton, plazma oksidasyon çalışması ile modifiye edilmiş oksit yüzeye sahip olup Cu1, Cu2, Cu3,Cu4 ve Ni30, Ni33, Ni34, Ni35 ve Ni36 örnekleri 1um kalınlığında oksit tabakaya; Ni22, Ni24-Ni26, Ni28, Ni31 ve Ni32 örnekleri ise ~1 nm lik doğal oksit tabakaya sahiptir.

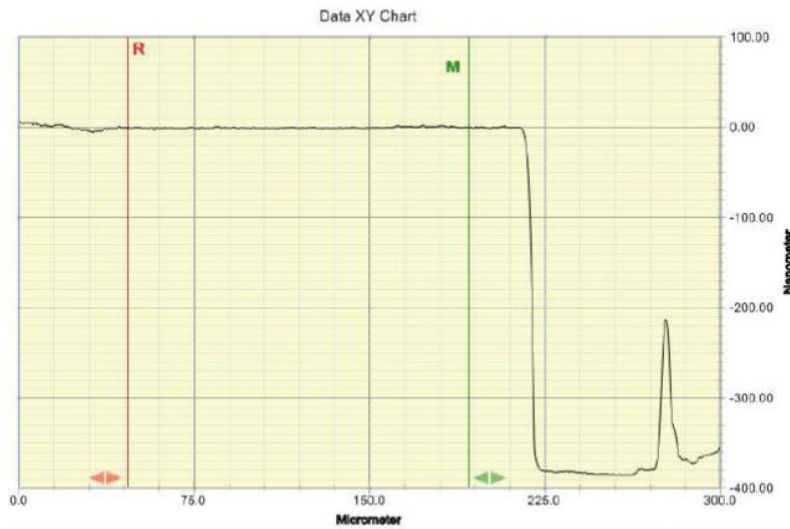
Tablo 4. Bakır ve Nikel filmlerin büyütme parametreleri.

Örnek	Basınç (mTorr)	Ar (sccm)	Al ₂ O ₃ Güç	Zaman (dak.)	Kalınlık (nm)	Cr Güç (Watt)	Zaman (min.)	Kalınlık (nm)	Ni Güç (Watt)	Zaman (dak.)	Kalınlık (nm)	Cu Güç (Watt)	Zaman (min.)	Kalınlık (nm)
Cu1	7.3	10	120	60	~30	40	4	~10	-	-	-	40	60	~240
Cu2	6.9	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40	90	~360
Cu3	6.5	10	-	-	-	40	4	~10	-	-	-	40	100	~400
Cu4	6.9	10	-	-	-	40	4	~10	-	-	-	40	100	~400
Ni20	6.5	10	-	-	-	-	-	-	100	80	~350	-	-	-
Ni21	6.5	10	-	-	-	40	4	~10	20	360	~243	-	-	-
Ni22	6.7	10	-	-	-	-	-	-	20	480	~324	-	-	-
Ni23	6.5	10	-	-	-	-	-	-	20	240	~162	-	-	-
Ni24	6.5	10	-	-	-	-	-	-	20	240	~162	-	-	-
Ni25	6.6	10	-	-	-	-	-	-	20	600	~390	-	-	-
Ni26	6.7	10	-	-	-	-	-	-	20	600	~390	-	-	-
Ni27	6.7	10	-	-	-	-	-	-	20	600	~390	-	-	-
Ni28	7	10	120	60	~30	40	4	~10	20	600	~390	-	-	-
Ni29	7	10	120	60	~30	40	4	~10	20	600	~390	-	-	-
Ni30	7	10	120	60	~30	40	4	~10	20	600	~390	-	-	-
Ni31	6.7	10	-	-	-	-	-	-	20	240	~162	-	-	-
Ni32	6.7	10	-	-	-	-	-	-	20	240	~162	-	-	-
Ni33	7	10	120	60	~30	40	4	~10	50	180	~400	-	-	-
Ni34	7	10	120	60	~30	40	4	~10	40	260	~400	-	-	-
Ni35	7	10	120	60	~30	40	4	~10	60	140	~400	-	-	-
Ni36	7	10	120	60	~30	40	4	~10	30	400	~400	-	-	-

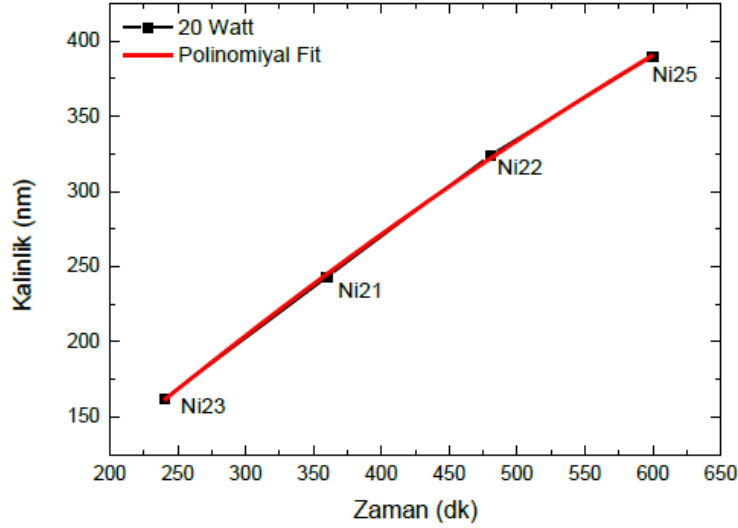
Ayrıca, **Tablo 4'**de Cr15, Cr16, Ni21, Ni23, Ni27 ve Ni29 örnekleri 425 µm kalınlığa sahip safir taban üzerine büyütülmüş filmlerdir. Grafen üretiminde kullanılan tabanlarda Si üzerine tampon katmanlar büyütülmektedir. Kaplama da kullandığımız Ni, Cu gibi filmler tampon katman sayesinde alt tabakaya daha iyi tutunabilmekte aynı zamanda metal-silisit oluşumu engellenmektedir. Hem kaplanan filmin yüzeye daha iyi yapışmasını sağlamak hem de metal/metal yapısını korumak amacıyla kapladığımız Cr filminin yüzeye etkisi oldukça fazladır. (0001) yönelimine sahip safir taban üzerine büyütülen Cr arakatmanın filmin yüzeye yapışmasına olan etkilerini incelemek amacıyla 10 nm Cr kalınlığa sahip Cr15 ve Cr16 örnekleri büyütülmüştür. Temizleme işleminden sonra kaplama işlemi yine düşük güç kullanılarak yapılmıştır. Ni filmlerin kalınlık ölçümü yapılabilmesi için büyütme işleminden

önce Ni22, Ni24 ve Ni25 örneklerinin kenarlarına fotorezist uygulanmıştır. Kaplama işlemleri sonrası fotorezistin film üzerinden kaldırılması için her örnek birkaç dakika aseton ile ultrasonik banyoda temizlenmiştir, ardından sırasıyla; aseton, etanol ve saf su ile 30 saniye boyunca temizlenip N2 ile kurutulmuştur. Ayrıca Si tabakanın sahip olduğu doğal oksit kalınlığı Spektroskopik Elipsometre ile ölçülmüş olup filmlerin kalınlıkları profilometre (Dektak, Veeco) ölçümleri ile kalibre edilmiştir.

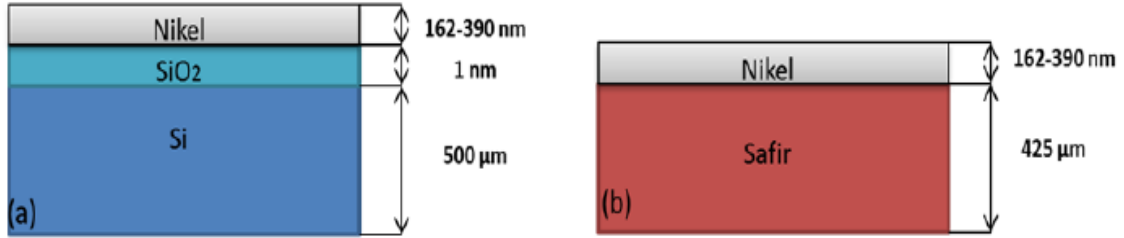
Ni20 örneği ~1µm kalınlıkta SiO₂ üzerine O₂ plazma uygulanarak modifiye edilmiş oksit yüzeye sahiptir ve bu oksit katman üzerine ~350 nm kalınlıkta Ni film kaplanmıştır. Grafen üretiminde kullanılacak Ni ince filmlerin büyütülmesinden önce Ni film kalınlık kalibrasyonu, 20W DC güç sabit tutularak farklı büyütme sürelerinde elde edilen film kalınlıkları ölçülerek yapılmıştır. Bunun için üzerinde 1 nm kalınlığında doğal oksit katman bulunan (100) yönelimine sahip 4" çaplı Si ve (0001) yönelimine sahip 2" çaplı Safir parçalara bölünerek üzerine Ni film büyütülmüş ve film kalınlıkları ölçülmüştür (**Tablo 4**). Büyütmeler 9.95 sccm Ar gazı ile taban 40 rpm de döndürülürken gerçekleştirilmiştir. Film kalınlıkları profilometre (Dektak, Veeco) ile belirlenmiştir. Güç 20W ta sabitlenirken, yapılan 4, 6, 8 ve 10 saatlik kaplamalar sonucunda safir ve silikon tabakalarda lineer kalınlık artışı görülmektedir (**Şekil 23**).



Şekil 22. Yüzey profilometresi ile ölçülen Ni27 filminin basamak yüksekliği (~390nm).

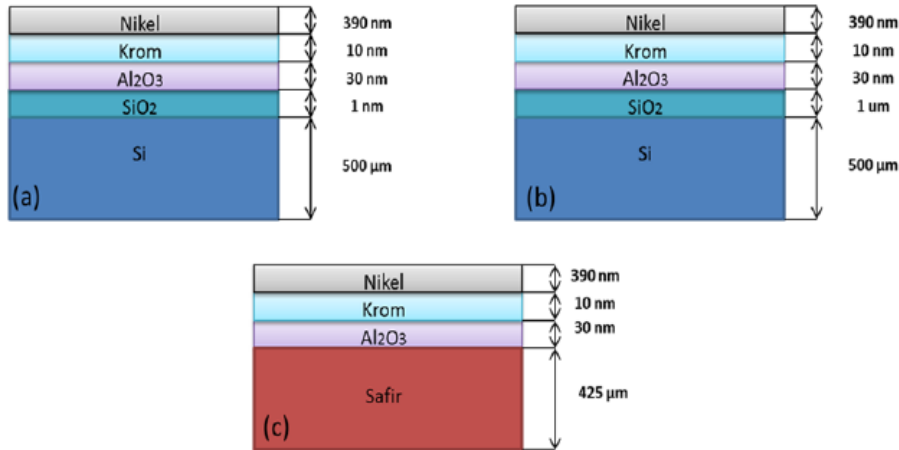


Şekil 23. Magnetron püskürtme yöntemi ile büyütülen Ni filmlerin Kalınlık ve Büyütme Zamanı ilişkisi. Kırmızı eğri polinomiyal fit'dir.



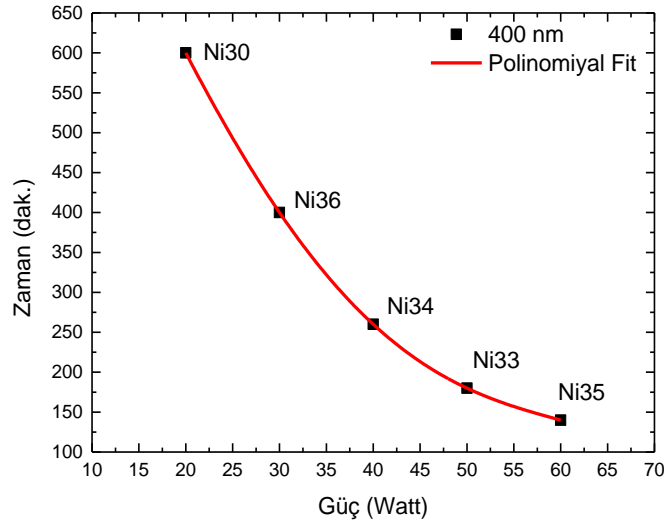
Şekil 24. Farklı kalınlıklarda kaplanan Ni filmlerin (a) Silikon, (b) Safir tabakalardaki katman gösterimi.

Düşük güçte büyütülen Ni filmlerin kalınlık kalibrasyonları yapıldıktan sonra, kalınlıkları önceden kalibre edilmiş Al₂O₃ ve Cr ince filmler de kullanılarak, alt katmanlar farklı olmak koşuluyla Ni28, Ni29 ve Ni30 filmleri büyütülmüştür. Büyütme parametreleri **Tablo 4**'de detaylı olarak verilmiştir. Ni28 filmin alt tabanı Si, Ni29 filmin alt tabanı Safir, Ni30 filmin alt tabanı ise 1 µm kalınlığına sahip oksit katmandır.



Şekil 25. 20 Watt DC güç uygulanarak kaplanan (a) Ni28, (b) Ni30, (c) Ni29 filmlerinin katman gösterimi.

Daha önceki Ni film büyütme analiz edildiğinde kullanılan güç ile tavlınmamış film yüzey pürüzlülüğü arasında doğrudan bir ilişki olduğu görülmüştür. Bu dönemde öncelikli olarak Ni filmin tanecik sınırlarını ve çukur derinliklerini azaltıp, ortalama tanecik boyutunu artırarak film yüzeyinin daha az pürüzlü olması amaçlanmıştır. Bu amaçla kaplanan filmlerin yüzey pürüzlülüğü ve tanecik boyutu ile kaplama süresince uygulanan güç arasındaki ilişkiyi daha ayrıntılı analiz etmek için kaplama sırasında farklı güç ve süre filmin kalınlığı aynı tutularak denenmiştir. Cr/Al₂O₃/SiO₂/Si taban üzerine büyütülen Ni33, Ni34, Ni35 ve Ni36 kodlu örneklerde film kalınlığı sabit tutulmuş (~400nm) olup uygulanan güç ve kaplama zamanı arasında bir ilişki kurulmuştur. Grafikten de görüldüğü üzere uygulanan güç arttıkça 400nm kalınlık için kaplama zamanı azalmıştır (**Şekil 26**).

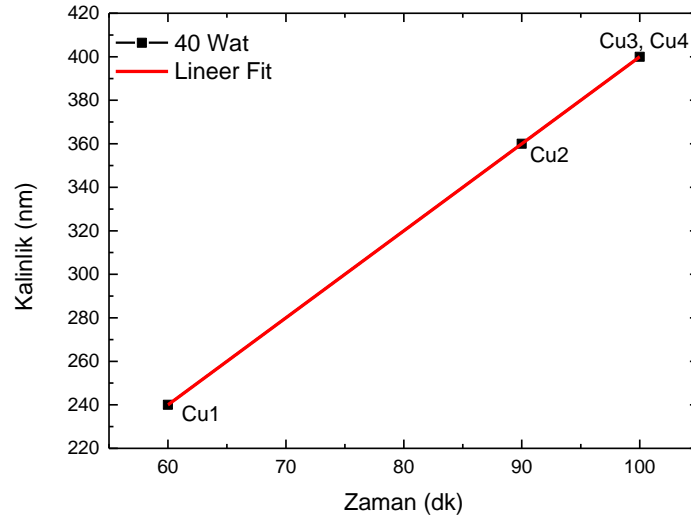


Şekil 26. Magnetron püskürtme yöntemi ile büyütülen Ni filmlerin Büyütme Zamanı ve Uygulanan Güç ilişkisi. Kırmızı eğri polinomiyal fit'dir.

3.1.3 Cu Filmlerin Kalınlık Kalibrasyonu

Düşük DC güç uygulanarak 3 farklı kalınlıkta büyütülen Cu filmlerinin zamana bağlı kalınlık değişimi Tablo 2'de verilmiştir. Yaklaşık 1µm kalınlıkta oksit katman üzerine kaplanan Cu film kalınlığı 240-400nm olacak şekilde büyütülmüştür. Grafen büyütme sıcaklığı baz alındığında, KBB esnasında Cu buharlaşmasının en az olduğu film kalınlığı ~400nm olarak belirlenmiştir. Cu ince filmlerin büyütülmesinden önce 40W DC güç sabit tutularak zamana bağlı kalınlık kalibrasyonu yapılmıştır (**Şekil 27**). Bunun için üzerinde 1 µm kalınlığında SiO₂ bulunan (100) yönelimine sahip 4" çaplı Si taban küçük parçalara bölünerek üzerine **Tablo 5** 'de verilen parametreler kullanılarak Cu film büyütülmüş ve film kalınlıkları ölçülmüştür. Grafikten de görüldüğü üzere uygulanan güçte film kalınlığı zamanla lineer olarak artmıştır. Diamanyetik özelliğe sahip olan Cu malzemesi FCC yapıya sahiptir. (111) ve (100) yönelimindeki Cu filmler, Ni filmlerde olduğu gibi, grafen örgüsü ile iyi uyum göstermektedir.

Bu nedenle çoğu çalışma (111) ve (100) yönelimine sahip film oluşturmaya yoğunlaşmıştır (Jacobberger and Arnold, 2013; Zhao et al., 2011b).



Şekil 27. Magnetron püskürtme yöntemi ile büyütülen Cu filmlerin Kalınlık ve Büyütme Zamanı ilişkisi. Kırmızı eğri polinomial fit'dir.

Cu1 örneği ~30nm Al₂O₃ tampon katman ve ~10nm Cr adhesif katman üzerine büyütülmüştür. Cu2 örneğinde herhangi bir ara katman bulunmamakla beraber Cu3 ve Cu4 örnekleri doğrudan 1µm kalınlığa sahip SiO₂ katman üzerine ~10nm Cr adhesif katman ile birlikte büyütülmüştür.

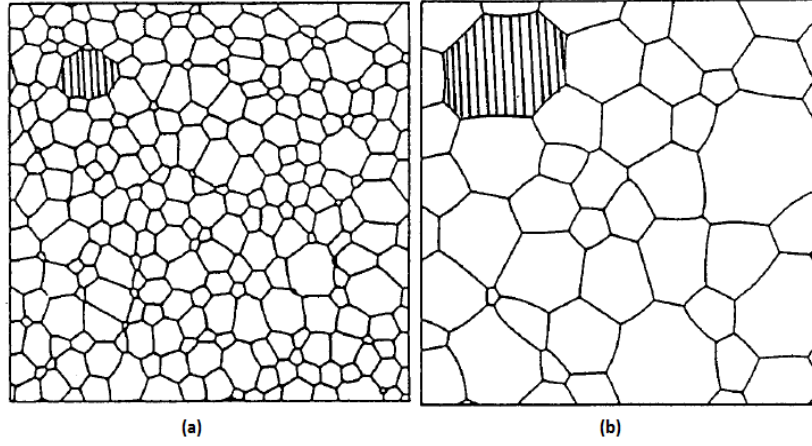
Tablo 5. Cu1, Cu2, Cu3 ve Cu4 Filmlerinin büyütme parametreleri.

Örnek	Basınç (mTorr)	Zaman (dak.)	Kalınlık (nm)
Cu1	7.3	60	~240
Cu2	6.5	90	~360
Cu3	6.5	100	~400
Cu4	6.6	100	~400

3.1.4 Tavlama İşleminin Ni İnce Filmler Üzerine Etkisi

KBB ile büyütülen grafen'in katman sayısı, kristal kalitesi (veya kusur yoğunluğu) ve büyüklüğü, üzerine büyütüldüğü ince filmin özellikleri ile doğrudan alakalıdır. Bunlardan en önemlileri de polikristal Ni filmin tanecik boyutları, yüzey pürüzlülüğü ve kusur yoğunluklarıdır. Bazı çalışmalar, yukarıda da bahsedildiği şekilde, kristal yönelimin de önemli olduğunu öne sürmektedir. Grafen katmanların sayısı veya boyutları genelde tanecik boyutu ile ilişkilendirilir. Dolayısı ile Ni filmin tavlama ile tanecik boyutları büyütülebilir ve belli kristal yönelimlerin baskın olması sağlanabilir. Sağlanan ısı enerjisi ile Ni filmlerin tanecik sınırlarının hareket etmesi ve ortalama tanecik boyutlarının değişmesi sağlanmaktadır. Ayrıca, sistem yüksek sıcaklıktan kaynaklanan fazla enerjiyi kendi ve taban arasındaki ara yüzey alanını küçülterek atmaya çalışır. Bu süreç filmde difüzyonu tetikler ve topaklanmalar meydana gelir (Thron et al., 2011). Tavlama işlemi sırasında topaklanan filmin büyük olan

tanecikleri daha da büyürken, küçük olanlar büzülerek kaybolur (**Şekil 28**). Toplamda tanecik sınır alanları azalır. Bu aynı zamanda filmin kalınlığı (h) arttıkça artan bir sonuçtur.



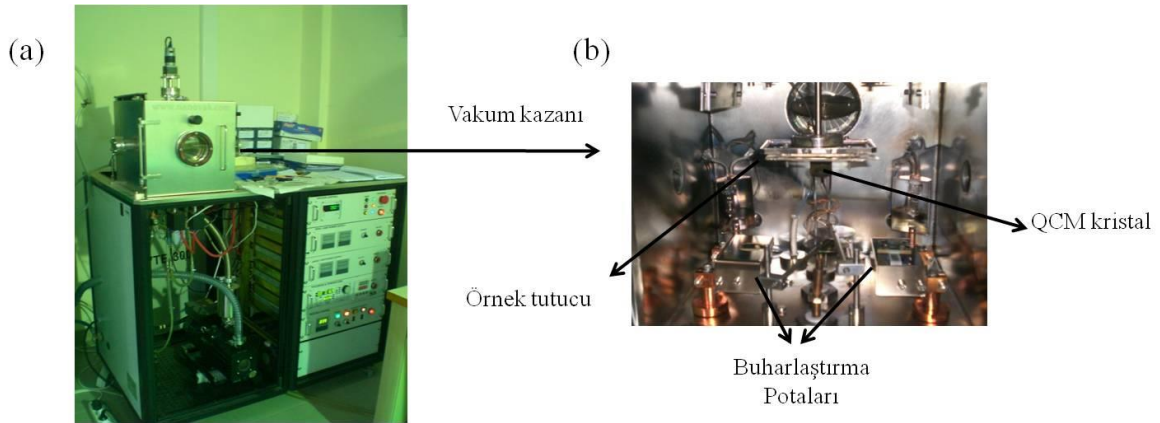
Şekil 28. Normal tanecik büyütmesinin üstten görünüşü (a) ve (b). (Thompson and Carel, 1996).

Bu işlem “Normal Tanecik Büyütmesi” olarak adlandırılır. Filmin büyütülmesi sırasında film iç stresinin ve kristalografik bozuklukların artmasını önlemek için taneciklerin büyüme ve büzülmesi sırasında film yüzeyinde küçük tepeler ve delikler oluşur (Thornton and Hoffman, 1989). Ayrıca topaklanma etkisi de filmin yüzeyinde delikler oluşmasına neden olur (**Şekil 28**). Tavlama işlemi daha yavaş yapıldığında Ni kristalinin daha çok (111) yöneliminde ve ortalama tanecik boyutunun ise hızlı yapılan tavlamalara göre daha büyük olduğu ifade edilmiştir (Gomez de Arco, 2010). Bu nedenle bu çalışmada yapılan tavlamalarda, yavaş ısıtma hızı ~ 30 °C/dk seçilmiştir. Ni kataliz filmler Si/SiO₂/Al₂O₃ üzerine de büyütülmüştür. Al₂O₃ elektriksel olarak yalıtıcıdır ve gözenekli yapıya sahip bir malzemedir. Ayrıca, termal iletkenliği yüksek ve genellikle KBB yöntemi ile hidrokarbon içeren çalışmalarda SiO₂'ten daha iyi sonuç alınan bir tampon katmandır (Cassell et al., 1999). Si taban ile kataliz metal parçacıkları arasındaki etkileşimi engelleyerek metallsilid oluşumunu engeller (Teo et al., 2001) aynı zamanda metal parçacıkların yüzeydeki hareketliliğini azaltır. Bu sayede Al₂O₃ tampon katmanı ile laboratuvarımızda yapılan büyütmelemlerde karbon nanotüplerin daha yoğun büyümesi sağlanmıştır. Bu nedenle, Ni (111) Kristal kalitesini arttırmak, parçacıkların hareketliliğini azaltarak topaklanmayı baskılamak ve daha pürüzsüz bir yüzey elde edebilmek için ince Al₂O₃ katmanı büyütülmüştür ve bu tampon katmanın Ni film yapısı ve dolaylı olarak üzerine büyütülecek olan graphene üzerine etkisi incelenmiştir. Metal/oksit yapısının yanında metal/metal yapısı olarak krom (Cr) katmanı da kullanıldı. Cr, [Ar] 3d⁵4s¹ elektronik yapısında bir geçiş metalidir. 3d orbitali yarı dolu ve kararlı durumdadır. Buna karşın, Ni elektronik konfigürasyonu [Ar] 3d⁸ 4s² şeklindedir yani, 4s alt kabuğu tam doludur ve 3d orbitalinden daha düşük enerjiye sahiptir. Dolayısıyla Ni'nin kararsız yapısı fazladan enerji ile içsel

kuvvetlerin daha güçlü olmasından dolayı topaklanmaya daha yatkındır. Bu nedenle, Cr katman da Ni filmin altına, topaklanmayı azaltma amacıyla büyütülmüştür.

3.1.5 Isıl Buharlaştırma ile İnce Film Büyütme

İYTE Fizik bölümünde bulunan termal buharlaştırma sistemi ile tek tür malzeme büyütülebilmektedir. İkinci katman için sistemin havaya açılıp kaynağın değiştirilmesi gerekmektedir. Bu esnada film havaya maruz kalmakta ve üzerinde oksit katmanı birikmektedir. Bu durum özellikle kullandığımız Fe, Ni, Cu gibi geçiş metal (GM) lerde daha vahimdir. Bu nedenle katman arayüzlerinin oksitten arındırılması için, yapışma katmanı (YK) kullanılan termal buharlaştırma film büyütme İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi (İKÇÜ) deki iki potalı sistem (Nanovak) ile yapıldı (**Şekil 29**). Bu çalışmada farklı kalınlıklardaki Si/SiO₂/YK/GM yapıları büyütülmüştür. Burada, YK olarak krom (Cr), GM olarak ta bakır (Cu) kullanılmıştır. Termal buharlaştırma sistemi kuvars kristal osilatör kalınlık monitörü (QCM) , Cr ve Cu filmleri için profilometre (Dektak, Veeco) ölçümleri ile kalibre edilmiştir. Büyütme öncesi Si tabanlar sırasıyla; aseton, etanol, izopropanol ve saf suyla, 50 °C de ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Temizlenen Si tabanlar önceki raporda detayları verilen termal oksidasyon işlemi ile oksitlendikten sonra oksit kalınlığı spektroskopik elipsometreyle ölçülmüştür. Bu ölçümlerden SiO₂ katmanlarının 275 nm ortalama kalınlığa sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 29. Termal buharlaştırma sistemi (a) dış ve (b) iç görüntüleri.

Termal buharlaştırma ile film büyütme için, sistem vakuma alınıp, basınç değeri 7×10^{-6} Torr olduğunda sırasıyla; Cr çubuk ve Cu palet kullanılarak 0.5 Å/s büyüme hızında kaplama yapılmıştır. Katmanlar, Cr 10 nm ve Cu 100-300 nm kalınlıklarda olacak şekilde büyütülmüştür.

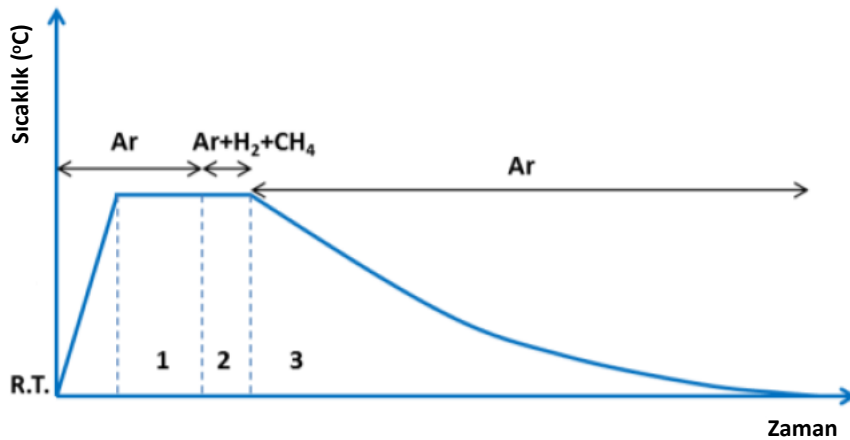
3.2 KBB İLE GRAFEN BÜYÜTME ÇALIŞMALARI

Kimyasal Buhar Biriktirme yöntemi, bir alttaş üzerine tabaka oluşturma yöntemidir. Kapalı bir alan içerisinde kimyasal gazların salınmasıyla ortamda meydana gelen kimyasal

reaksiyon sonucu, hidrokarbon kaynaklarının yüksek sıcaklıklarda bağlarının kırılması ile, birbirlerinden ayrışarak karbon atomlarının kullanılan alttaş üzerinde birikmesi ile grafen büyütmesi sağlanır. Büyütülen büyük Ni ve Cu tabanlar farklı parametrelerin çalışabilmesi için elmas uçlu kalem ile ufak ($\sim 4 \times 4 \text{ mm}^2$) parçalara kesilmiştir. KBB ile grafen büyütme için tabanlar fırın içinde yer alan 1" çaplı kuvarz boru içerisine, her seferinde aynı pozisyonda olacak şekilde kuvarz kayık içinde yerleştirilmiştir. Grafen büyütme çalışmaları farklı kalınlıklardaki Cu film, Ni film, 25 um kalınlıkta Cu folyo ve direk olarak dielektrik malzeme üzerine yapılmıştır. Grafen büyütme çalışmaları atmosferik ve düşük basınç olmak üzere 2 farklı koşulda sağlanmıştır.

3.2.1 Ni Film üzerine Metan Hidrokarbonu kullanarak KBB ile Grafen büyütme

Şekil 30'de de görüldüğü gibi Ni film üzerinde hidrokarbon kaynağı olarak CH_4 gazı kullanılarak grafen büyütmesi 3 aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada fırının sıcaklığı oda sıcaklığından istenilen büyütme sıcaklığına Ar gazı altında getirilir. Bu aşamada sıcaklık artışı her zaman $28 \text{ }^\circ\text{C/dk}$ olarak ayarlanmıştır. Kataliz film (taban) tavlama (1) sırasında örneklerin oksitlenmesinden korunmak için Ar veya Ar ve H_2 birlikte kullanılmıştır. Fırın istenilen sıcaklığa ulaştığı zaman belirlenen süre zarfında tavlama işlemi gerçekleştirilmiş daha sonra karbon kaynağı olarak CH_4 gazı gönderilerek grafen büyütme işlemine başlanılmıştır (2). Sonrasında karbon kaynağı kapatılarak fırının sıcaklığı belirli soğutma hızlarında düşürülmüştür (3). Burada en önemli aşama soğutma aşamasıdır. Bu aşamada Ni film içinde çözülmüş karbon atomları film üzerinde, birbirleri arasında düzenli bağlar yapıp altıgen örgüdeki grafen veya grafiti oluşturur.



Şekil 30. KBB yöntemi ile Ni film üzerinde metan gazı kullanılarak Grafen büyütmesi için ısıtma, tavlama, büyütme ve soğutma aşamaları.

Ni ince filmler üzerinde Grafen filmlerin ince (bir veya birkaç katman) ve düzgün bir şekilde oluşması için 1 atm. basınç altında çeşitli oranlarda gaz akışı ve soğutma hızları çalışılmıştır.

Uygulanan parametreler **Tablo 6**'da verilmiştir ve örnekler GRP ve büyütme numarası şeklinde adlandırılmıştır.

Tablo 6. KBB yöntemi ile Ni film üzerinde büyütülen grafenlerin büyütme parametreleri. Burada RT oda sıcaklığını temsil etmektedir (23-24 °C).

METOD	Evre	Sıcaklık (°C)	Ar (sccm)	H ₂ (sccm)	CH ₄ (sccm)	Süre (min)	Soğutma Hızı (°C/dak)
Metod 1	1	900	150	-	-	20	
	2	900	200	100	10	40	
	3	900-RT	200	-	-	~290	3 °C/dak
Metod 2	1	800	150	-	-	20	
	2	800	200	100	10	40	
	3	800-RT	200	-	-	~290	3 °C/dak
Metod 3	1	900	150	-	-	20	
	2	900	200	100	20	40	
	3	900-RT	200	-	-	~290	3 °C/dak
Metod 4	1	900	150	-	-	20	
	2	900	200	100	8	40	
	3	900-RT	200	-	-	~290	3 °C/dak
Metod 5	1	950	150	-	-	20	
	2	950	200	100	10	40	
	3	950-RT	200	-	-	~290	3 °C/dak
Metod 6	1	950	150	-	-	20	
	2	950	200	100	20	40	
	3	950-RT	200	-	-	~290	3 °C/dak
Metod 7	1	950	150	-	-	50	
	2	950	200	100	8	10	
	3	950-RT	200	-	-	~290	3 °C/dak
Metod 8	1	900	150	-	-	20	
	2	900	150	100	10	40	
	3	900-RT	150	-	-	~438	2 °C/dak
Metod 9	1	900	150	-	-	20	
	2	900	150	100	15	40	
	3	900-RT	150	-	-	~290	3 °C/dak
Metod 10	1	900	150	-	-	20	
	2	900	150	100	10	40	
	3	900-RT	150	-	-	~219	4 °C/dak

Metod 11	1	900	150	100	-	20	
	2	900	200	150	20	40	
	3	900-RT	200	150	-	~87	10 °C/dak
Metod 12	1	900	150	100	-	20	
	2	900	200	150	20	40	
	3	900-RT	200	150	-	~175	5 °C/dak
Metod 13	1	900	150	100	-	20	
	2	900	200	150	20	40	
	3	900-RT	200	150	-	~175	5 °C/dak
Metod 14	1	900	100	200	-	20	
	2	900	100	200	30	10	
	3	900-RT	200	50	-	~175	5 °C/dak
Metod 15	1	900	100	200	-	20	
	2	900	100	200	30	10	
	3	900-RT	200	50	-	~438	2 °C/dak
Metod 16	1	900	100	200	-	20	
	2	900	100	200	30	10	
	3	900-RT	200	50	-	~876	1 °C/dak
Metod 17	1	900	100	200	-	50	
	2	900	100	200	30	10	
	3	900-RT	200	50	-	~876	1 °C/dak
Metod 18	1	900	100	200	-	50	
	2	900	100	200	30	10	
	3	900-RT	200	50	-	~438	2 °C/dak

Tablo 6'da görüldüğü gibi literatürde de sıklıkla uygulanan 1, 2, 3, 4, 5,10 ve 15 °C/dak soğuma oranları denenmiştir (Lenski and Fuhrer, 2011; Li et al., 2009a; Reina et al., 2008; Yu et al., 2008). Burada amaç tek katmanlı grafen elde etmek için uygun soğutma hızını bulmaktır. Hızlı soğutma oranlarına sahip örneklerde Raman spektroskopi sonuçlarına göre çoğunlukla çok katmanlı grafen ya da grafit olduğu görülmüştür (Metod 1-10). Bu eğilimin H₂ gazı kullanılmadığından dolayı olduğu düşünülmüştür. Bu nedenle Metod 11-18 büyütme parametrelerinde H₂ gazı büyütmenin tüm evrelerinde kullanılmıştır.

3.2.2 Bakır Film Üzerinde Grafen Büyütme Çalışmaları

Isıl buharlaştırma yöntemiyle kaplanan 300 nm kalınlığındaki bakır film üzerine büyütülmüş grafen'in büyütme parametreleri **Tablo 7**'de verilmiştir.

Tablo 7. Bakır film üzerine büyütülen grafen'in büyütme parametreleri.

Örnek adı	Geçiş Metali (300nm)	Basınç H ₂ (Torr)	Basınç CH ₄ +H ₂ (Torr)	Sıcaklık (°C)	H ₂ (sccm)	CH ₄ (sccm)	Isıtma Süresi (dak.)	Tavlama Zamanı (dak.)	Büyüme Zamanı (dak.)
GRP232	Cu film	0.5	1	950	20	22.5	33	59	30
GRP233	Cu film	2	5	960	20	22.5	33	59	30
GRP237	Cu film	2	5	950	20	22.5	33	59	30
GRP242	Cu film	2	5	940	20	22.5	33	59	30
GRP256	Cu film	2	5	950	20	25	33	59	30

3.2.3 Bakır Folyo Üzerinde Grafen Büyütme Çalışmaları

Tablo 8'de bakır folyo üzerine büyütülmüş grafen'in parametreleri verilmiştir. Farklı sıcaklık, basınç ve gaz akışları değiştirilerek tek ve iki katman grafen elde edilmesi amaçlanmıştır.

Tablo 8. Bakır folyo üzerine metan gazı ile büyütülen grafen'in büyütme parametreleri.

Örnek adı	Geçiş Metali (25µm)	Basınç H ₂ (Torr)	Basınç CH ₄ +H ₂ (Torr)	Sıcaklık (°C)	H ₂ (sccm)	CH ₄ (sccm)	Isıtma Süresi (dak.)	Tavlama Zamanı (dak.)	Büyüme Zamanı (dak.)
GRP220	Cu folyo	2	5	996	20	30	33	59	30
GRP218	Cu folyo	2	5	996	22	30	33	59	30
GRP222	Cu folyo	2	5	996	24	30	33	59	30
GRP224	Cu folyo	2	5	996	26	30	33	59	30
GRP225	Cu folyo	2	5	996	28	30	33	59	30
GRP226	Cu folyo	2	5	996	30	30	33	59	30
GRP228	Cu folyo	2	5	996	32	30	33	59	30
GRP229	Cu folyo	2	5	996	34	30	33	59	30
GRP234	Cu folyo	0.5	1	1000	20	22.5	33	59	30
GRP235	Cu folyo	0.5	1	998	20	22.5	33	59	30
GRP236	Cu folyo	0.5	1	996	20	22.5	33	59	30
GRP240	Cu folyo	0.5	1	998	20	25	33	59	30
GRP241	Cu folyo	0.5	1	998	20	30	33	59	30
GRP243	Cu folyo	0.5	1	998	20	30	33	59	30
GRP244	Cu folyo	0.5	1	998	20	25	33	59	30
GRP245	Cu folyo	0.5	1	998	20	30	33	59	30
GRP246	Cu folyo	0.5	1	998	20	25	33	59	30
GRP249	Cu folyo	0.5	1	998	20	30	33	59	30
GRP251	Cu folyo	0.5	1	998	20	30	33	59	30
GRP253	Cu folyo	0.5	1	998	20	30	33	59	30
GRP261	Cu folyo	0.5	1	998	20	30	33	59	30

Tablo 9'da atmosferik basınç altında metan gazı ile büyütülmüş grafenin büyütme parametrelerini vermektedir. Farklı basınç ve gaz akışları değiştirilerek geniş alan yüksek kalite grafen elde edilmesine çalışılmış ve bunun optimum büyütme parametreleri bulunmuştur.

Tablo 9. Atmosferik basınç altında bakır folyo üzerine büyütülen grafen'in büyütme parametreleri.

Örnek	Basınç	Sıcaklık (°C)	Ar (sccm)	H ₂ (sccm)	CH ₄ (sccm)	Isıtma Süresi (dak.)	Tavlama Zamanı (dak.)	Büyüme Zamanı (dak.)
GRP318	APCVD	1000	200	20	5	33	59	3
GRP	APCVD	1073	200	20	10	33	59	3

3.2.4 Etilen Hidrokarbonu Kullanılarak Ni ve Cu Film Üzerinde Grafen Büyütülmesi

Farklı ince filmler üzerine grafen büyütme parametreleri **Tablo 10** ve **Tablo 12**'de verilmiş olup bu çalışmaların amacı farklı hidrokarbon kaynağı (C_2H_4) kullanılarak düşük sıcaklıkta ve geniş alanda üretilebilen grafen ve tekrarlanabilirliği olan bir parametre elde edebilmektir. KBB ile etilen gazı kullanılarak büyütülen grafenlerin için ısıtma, tavlama, büyütme ve soğutma aşamaları **Şekil 30** ile benzerdir. Magnetron Püskürtme yöntemi ile büyütülmüş bakır filmlerin kalınlığı, grafen üretim sıcaklığı baz alındığında buharlaşmanın minimum olduğu 400 nm, Ni ince film için ise ~350-400 nm olarak belirlenmiştir.

Tablo 10. Magnetron Sputtering yöntemi ile kaplanan Bakır film üzerine büyütülen grafenin büyütme parametreleri.

Örnek adı	Geçiş Metali (400nm)	Basınç H_2 (Torr)	Basınç $C_2H_4+H_2$ (Torr)	Sıcaklık ($^{\circ}C$)	H_2 (sccm)	C_2H_4 (sccm)	Isıtma Süresi (dak.)	Tavlama Zamanı (dak.)	Büyüme Zamanı (dak.)
GRP265	Cu4	1	2	800	15	10	33	59	15
GRP266	Cu4	1	2	800	15	10	33	59	15
GRP267	Cu4	1	2	825	15	10	33	59	15
GRP268	Cu4	1	2	800	15	10	33	74	15
GRP269	Cu4	1	2	850	15	10	27	79	10
GRP270	Cu4	1	2	850	15	10	28	79	10
GRP271	Cu4	1	2	850	15	10	28	59	5
GRP272	Cu4	7.5×10^2	7.5×10^2	850	100	15	28	79	10
GRP274	Cu4	7×10^1	7.5×10^2	850	50	15	28	79	10
GRP275	Cu4	7.5×10^2	7.5×10^2	850	150	15	28	79	10
GRP277	Cu4	7.5×10^2	7.5×10^2	850	150	15	28	84	5
GRP278	Cu4	7.5×10^2	7.5×10^2	850	150	15	28	87	2
GRP279	Cu4	7.5×10^2	7.5×10^2	850	150	15	28	86	3
GRP280	Cu4	7.5×10^2	7.5×10^2	850	150	15	28	85	4
GRP281	Cu4	7.5×10^2	7.5×10^2	850	150	10	28	84	5
GRP282	Cu4	7.5×10^2	7.5×10^2	850	150	7	28	84	5
GRP286	Cu4	7.5×10^2	7.5×10^2	850	150	5	28	84	5

Ayrıca, ısıl buharlaştırma yöntemi ile kaplanan 300 nm bakır film üzerine büyütülmüş grafen'in farklı sıcaklık ve büyütme parametreleri

Tablo 11'de verilmiştir.

Tablo 11. Isıl buharlaştırma yöntemi ile kaplanan bakır film üzerine büyütülen grafenin büyütme parametreleri.

Örnek adı	Geçiş Metali (300nm)	Basınç H ₂ (Torr)	Basınç C ₂ H ₄ +H ₂ (Torr)	Sıcaklık (°C)	H ₂ (sccm)	C ₂ H ₄ (sccm)	Isıtma Süresi (dak.)	Tavlama Zamanı (dak.)	Büyüme Zamanı (dak.)
GRP252	Cu film	1	2	850	15	10	33	59	30
GRP260	Cu film	1	2	850	15	10	33	59	15
GRP262	Cu film	1	2	850	15	10	33	59	10
GRP264	Cu film	1	2	825	15	10	33	59	15
GRP265	Cu film	1	2	850	15	10	33	59	20

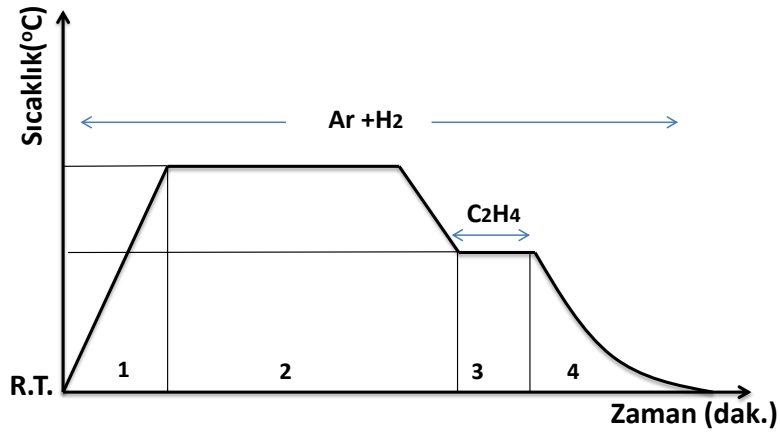
Tablo 12. Farklı kalınlıklardaki Ni ince film üzerine büyütülen grafen'in büyütme parametreleri.

Örnek adı*	Geçiş Metali	Sıcaklık (°C)	Ar (sccm)	H ₂ (sccm)	C ₂ H ₄ (sccm)	Isıtma Süresi (dak.)	Tavlama Zamanı (dak.)	Büyüme Zamanı (dak.)	Soğutma hızı (°C/dak.)
GRP288	Ni20	850	150	100	10	28	59	30	5
GRP289	Ni20	850	150	100	7	28	59	30	5
GRP290	Ni20	850	150	100	5	28	59	30	5
GRP294	Ni20	850	150	100	7	28	59	30	5
GRP295	Ni22	850	150	100	10	28	59	30	5
GRP296	Ni21	850	150	100	10	28	59	30	5
GRP299	Ni25	850	150	100	10	28	59	30	5
GRP300	Ni30	850	150	100	10	28	59	30	5
GRP304	Ni30	850	150	100	8	28	59	30	5
GRP319	Ni30	850	150	100	10	28	59	30	5
GRP320	Ni30	850	200	150	8	28	59	30	5
GRP321	Ni30	850	200	150	10	28	69	20	5
GRP324	Ni30	850	200	150	10	28	74	15	5
GRP325	Ni30	850	200	150	10	28	79	10	5
GRP326	Ni30	850	200	150	8	28	74	15	5
GRP327	Ni30	850	200	150	10	28	74	15	5
GRP328	Ni30	850	200	150	8	28	74	15	5
GRP329	Ni30	850	200	150	6	28	74	15	5
GRP330	Ni30	850	200	150	4	28	74	15	5
GRP331	Ni30	850	200	150	5	28	74	15	5
GRP332	Ni30	850	200	150	10	28	74	15	10
GRP333	Ni30	850	200	150	10	28	74	15	8
GRP334	Ni30	850	200	150	10	28	74	15	5
GRP335	Ni30	850	200	150	8	28	74	15	10
GRP338	Ni30	850	200	150	5	28	74	15	10
GRP339	Ni30	850	200	150	10	28	74	15	6
GRP339	Ni30	850	200	150	5	28	74	15	3
GRP340	Ni30	850	200	150	5	28	74	15	3
GRP341	Ni30	850	200	150	5	28	74	15	3
GRP342	Ni30	850	200	150	5	28	74	15	3
GRP343	Ni30	850	200	150	5	28	74	15	3
GRP575	Ni30	800	200	150	10	33	74	15	3
GRP576	Ni30	800	200	150	5	33	74	15	3
GRP577	Ni30	800	200	150	3	33	74	15	3
GRP578	Ni30	800	200	150	5	33	79	10	3
GRP580	Ni30	800	200	150	5	33	84	5	3
GRP581	Ni30	780	200	150	10	33	74	15	3
GRP582	Ni33	800	200	150	10	33	74	15	3
GRP583	Ni33	800	200	150	10	33	79	10	3
GRP584	Ni33	780	200	150	10	33	79	10	5
GRP585	Ni33	780	200	150	10	33	79	10	10
GRP586	Ni33	780	200	150	5	33	84	5	10
GRP587	Ni30	780	200	150	5	33	74	15	10

*Ni film örneklerinde Ar gazı basıncı 1 Torr ve Büyütme evresindeki ($C_2H_4+H_2+Ar$) toplam gaz basıncı 7.5×10^2 Torr'dur.

3.2.5 Bakır Folyo Üzerinde Grafen Büyütme Çalışmaları

Şekil 31'da görüldüğü üzere bakır folyo üzerine düşük sıcaklıkta C_2H_4 gazı ile yapılan grafen büyütme denemeleri 4 aşamada gerçekleşmiştir. İlk aşamada fırın oda sıcaklığından ~ 1000 °C ye kadar ısıtılmıştır. Örnekleri oluşabilecek doğal oksitten korumak için tüm işlem boyunca **Tablo 13**'de belirtilen oranlarda Ar ve H_2 gazları kullanılmıştır. Tavlama işlemi (2) boyunca folyo üzerindeki tanecik sınırları genişletilmiş olup, büyütme (3) aşamasında düşük sıcaklığa düşülmüştür. Cu folyo üzerine grafen büyütme çalışmaları **Tablo 13**'de yer alan parametreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 31. KBB yöntemiyle bakır folyo üzerine etilen hidrokarbonu kullanılarak büyütülen grafenin ısıtma (1), tavlama (2), büyütme (3), ve soğutma aşamaları (4).

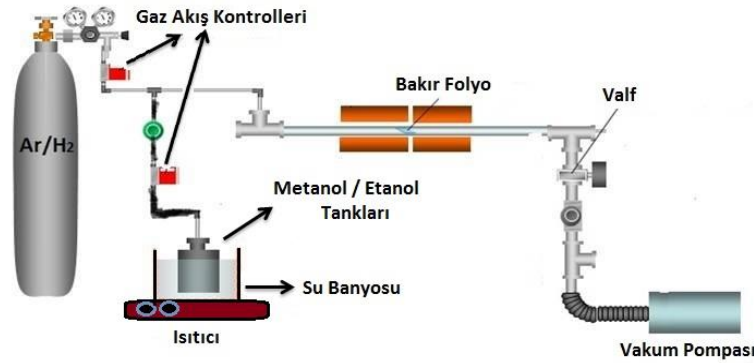
Tablo 13. 25 μm kalınlığındaki Bakır folyo üzerine etilen hidrokarbonu ile büyütülen grafenin büyütme parametreleri.

Örnek adı	Basınç Ar + H ₂ (Torr)	Basınç C ₂ H ₄ + Ar + H ₂ (Torr)	Büy. Sic. (°C)	Ar (sccm)	H ₂ (sccm)	C ₂ H ₄ (sccm)	Isıtma Süresi (dak.)	Tav. Zamanı (dak.)	Büyüme Zamanı (dak.)
GRP360	1	1,2	1000	100	15	10	33	69	20
GRP361	1	1,2	1000	100	15	10	33	79	10
GRP362	1	1,2	1000	100	15	10	33	87	2
GRP363	1	1,2	1000	100	15	10	33	84	5
GRP364	1	1,2	1000	100	15	10	33	79	10
GRP365	1	1,2	1000	100	15	10	33	79	10
GRP366	1	1,2	1000	100	15	10	33	79	10
GRP367	1	1,2	1000	100	15	10	33	79	10
GRP368	1	1,2	1000	100	15	10	33	79	10
GRP369	1	1,2	1000	100	15	10	33	79	10
GRP370	1	1,2	1000	100	15	10	33	79	10

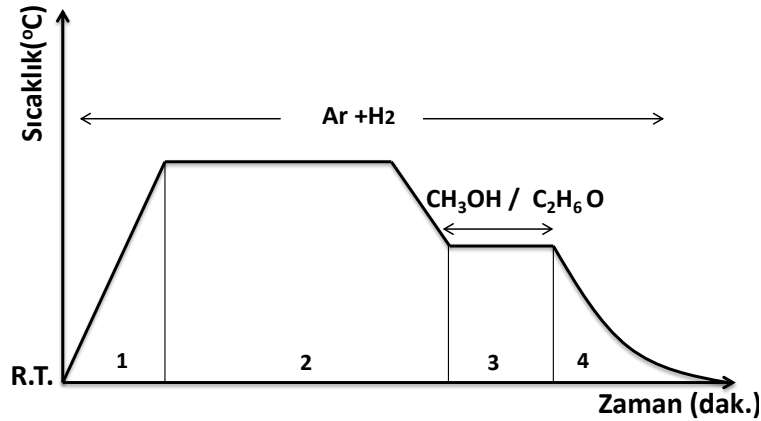
GRP496	8×10^{-1}	1	700	100	10	10	33	69	10
GRP497	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP498	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP500	8×10^{-1}	1	700	100	10	10	33	69	15
GRP501	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP502	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP503	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP504	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP505	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP506	8×10^{-1}	1	700	100	10	10	33	89	10
GRP507	1	1,5	700	100	20	10	33	89	10
GRP508	1	1,5	800	100	20	10	33	89	10
GRP509	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP510	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP511	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP512	1	1,5	850	100	20	10	33	89	10
GRP513	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP514	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP515	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP516	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP517	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP518	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP519	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP520	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP521	1,5	2	850	100	30	10	33	89	10
GRP522	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP523	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP524	2	2,4	850	200	30	10	33	89	10
GRP525	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP526	2	2,4	850	200	30	10	33	89	15
GRP527	2	2,4	850	200	30	10	33	89	5
GRP528	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP529	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP530	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP531	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP532	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP533	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP534	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP535	2	2,4	850	200	30	10	33	89	7
GRP536	2	2,4	800	200	30	10	33	89	15
GRP537	2,2	2,3	800	200	30	8	33	89	15
GRP538	2,2	2,4	850	200	30	8	33	89	15
GRP539	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP540	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP541	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP542	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP543	2	2,6	850	200	30	15	33	79	10
GRP544	2	2,6	850	200	30	15	33	89	15
GRP545	2	2,6	850	200	30	15	33	89	20
GRP546	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP547	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP548	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP549	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP550	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP551	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP552	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP553	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP554	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP555	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP557	2,1	2,6	850	200	30	15	33	89	20
GRP558	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10
GRP559	8×10^{-1}	1	990	100	10	10	33	79	10

3.2.6 Alkol Türevleri ile Grafen Büyütme ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada bir başka hidrokarbon kaynağı olan etanol ve metanol sıvılarının buharlarıyla bakır folyo üzerine geniş alan grafen büyütme yapılmıştır. Metanol (CH_3OH) ve Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) gibi alkoller uygun şartlar (büyütme basıncı ve büyütme sıcaklığı) sağlandığında hidrokarbonlara ve suya kolayca ayrışabilmektedir (Oshima et al., 2008). Ayrıca diğer hidrokarbonlara göre daha ucuz, kullanımı kolay ve metan gibi oldukça yanıcı bir gazla kıyaslandığında daha az yanıcı olma özelliklerinden dolayı bu tarz sıvı kaynaklar grafen büyütme çalışmalarında büyük avantaja sahiptir (Guermoune et al., 2011). Ancak bu tarz hidrokarbonları kullanmanın en belirgin avantajı, metan ve etilen ile kıyaslandığında grafen büyütme sırasında karbon – karbon arasındaki bağları kırmak için kullanılan hidrojene gerek duyulmaması ve kimyasal içeriğindeki bağların düşük sıcaklıklarda dahi kolayca kırılabilmesidir (Cho et al., 2012). Alkol türevleri kullanılarak bakır folyo üzerinde büyütülen grafenlerin KBB kurulum şeması **Şekil 32**'de gösterilmiştir.



Şekil 32. Sıvı hidrokarbon kaynakları kullanılarak büyütülen grafenler için hazırlanmış olan Kimyasal Buhar Biriktirme kurulumunun şematik gösterimi.



Şekil 33. KBB yöntemiyle bakır folyo üzerine alkol türevleri kullanılarak büyütülen grafenin ısıtma (1), tavlama (2), büyütme (3), ve soğutma aşamaları (4).

Şekil 33'de görüldüğü üzere 25 µm kalınlığındaki bakır folyo üzerine yapılan grafen büyütme denemeleri 4 aşamada gerçekleşmiştir. Ethanol (C₂H₆O) ve Metanol (CH₃OH) hidrokarbonu kullanılan örnekler için ilk aşamada fırın oda sıcaklığından büyütme sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Örnekleri oluşabilecek doğal oksitten korumak için tüm işlem boyunca Ar ve H₂ gazı kullanılmıştır. Örneklerin büyütme sıcaklıkları, ısı işlem ve büyütme süreleri **Tablo 14** ve **Tablo 15**'de verilmiştir. Her iki alkol türevi ile büyütülen örneklerde bakır folyo üzerindeki tanecik boyutunun genişletilebilmesi için 1000 °C'ye kadar sistem ısıtılmıştır ve tavlama işlemi bu sıcaklıkta yapılmıştır. Isıtıcıdan kaynaklanan sıcaklık farkından dolayı bazı örneklerde istenen sürekli gaz akışı, büyütme süresince sağlanamamıştır. Bu nedenle büyütme aşamasında sistemin toplam basıncında dalgalanmalar meydana gelmiştir. Örneklerin karakterizasyonu Raman Spektroskopisi ile yapılmıştır.

Tablo 14. 25µm kalınlığındaki Bakır folyo üzerine etanol hidrokarbonu ile büyütülen grafenin büyütme parametreleri.

Örnek	Basıncı Ar+H ₂ (Torr)	Basıncı C ₂ H ₆ O+Ar+H ₂ (Torr)	Büyütme Sıcaklığı (°C)	Ar (sccm)	H ₂ (sccm)	C ₂ H ₆ O* (sccm)	Isıtma Süresi (dak.)	Tavlama Zamanı (dak.)	Büyüme Zamanı (dak.)
GRP345	1.2	6.7-7.5x10 ²	900	100	20	~10	33	59	60
GRP346	1.2	7-17	900	100	20	~10	33	84	45
GRP347	1.2	10-7.5x10 ²	900	100	20	~10	33	84	35
GRP348	1.3	6.7-8	900	100	20	~10	33	84	35
GRP349	1.2	2-7	900	100	20	~10	33	74	35
GRP351	1.2	2-7	900	100	20	~10	33	74	45
GRP352	1.4	1.9-4	900	100	20	~10	33	74	45
GRP353	1.4	1.9-4	900	100	20	~20	33	74	35
GRP355	1.2	1.6-2.4	1000	100	20	~20	33	59	30
GRP357	1	1.2-2	1000	100	15	~20	33	69	20
GRP358	1	1-1.5	950	100	15	~20	33	59	30
GRP359	1	1.2-9	950	100	15	~20	33	59	30

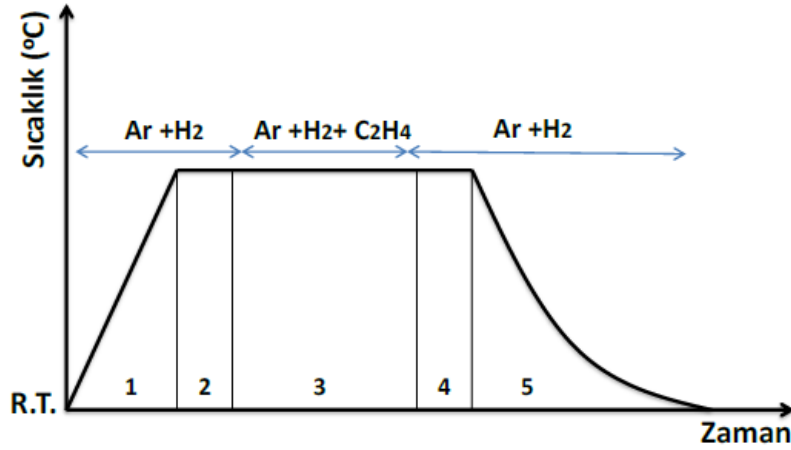
Tablo 15. 25µm kalınlığındaki Bakır folyo üzerine metanol hidrokarbonu ile büyütülen grafenin büyütme parametreleri.

Örnek	Basınç Ar+H ₂ (Torr)	Basınç CH ₃ OH +Ar+H ₂ (Torr)	Büyütme Sıcaklığı (°C)	Ar (sccm)	H ₂ (sccm)	CH ₃ OH * (sccm)	Isıtma Süresi (dak.)	Tavlama Zamanı (dak.)	Büyüme Zamanı (dak.)
GRP345	2.1	2.12	990	200	30	-	33	59	10
GRP346	2.1	2.1-2.4	990	200	30	-	33	59	20
GRP347	8x10 ⁻¹	8.5x10 ⁻¹	850	100	10	10-12	33	89	20
GRP348	8x10 ⁻¹	8.2-9.1x10 ⁻¹	800	100	10	9-13	33	89	20
GRP349	8x10 ⁻¹	1 - 4	900	100	10	~25	33	89	20
GRP351	8x10 ⁻¹	9.1x10 ⁻¹ - 3	900	100	10	~25	33	89	10
GRP352	8x10 ⁻¹	2	850	100	10	~20	33	89	3

*Gaz Akış Kontrolünde ayarlanan değer gösterilmektedir. Sıvı halde beher içerisine yerleştirilmiş olan alkollerin, büyütme (3) aşamasında buharlaşma sıcaklıklarına yakın derecelere ayarlanmış olan ısıtıcı sayesinde gaz haline dönüşmesi sağlanmıştır. Kullanılan sıvı hidrokarbonların gaz akış kalibrasyonu molar ağırlıklarına yakın olan gazlar ile yapılmıştır. Etanol hidrokarbonu bütanol ile metanol hidrokarbonu ise etan ile kalibre edilmiştir.

3.2.7 Dielektrik Malzeme Üzerine Grafen Büyütme Denemeleri

GRP291 ve GRP292 örneklerinde Cu veya Ni katalist olmaksızın, grafen büyütme çalışmaları doğrudan termal oksidasyon çalışması ile oksitlenmiş ~267 nm kalınlığa sahip SiO₂ taban üzerine (metal film olmadan) yapılmıştır. **Şekil 34**'de görüldüğü üzere dielektrik malzeme üzerine yapılan grafen büyütme denemeleri 5 aşamada gerçekleşmiştir. İlk aşamada fırın oda sıcaklığından 1000 °C ye kadar ısıtılmıştır. Örnekleri oluşabilecek doğal oksitten korumak için tüm işlem boyunca 1050 sccm Ar gazı ve 20 sccm H₂ gazı kullanılmıştır. Tavlama işlemi 2 aşamada ve 3 dakika boyunca gerçekleşmiştir (aşamalar 2-4). Büyütme (3) aşamasında GRP291 ve GRP292 örneklerine 30 dakika boyunca sırasıyla 10 sccm ve 8 sccm C₂H₄ gazı gönderilmiştir. Tüm işlem boyunca her 2 örnek için de basınç 3 Torr'da sabit tutulmuştur. Örneklerin karakterizasyonu Raman Spektroskopisi ile yapılmıştır.



Şekil 34. KBB yöntemiyle doğrudan dielektrik malzeme üzerine büyütülen grafenin ısıtma, tavlama, büyütme, tavlama ve soğutma aşamaları.

3.2.8 Kızgın Tel - Buhar Biriktime Sistemi (KT-KBB) ile Grafen Büyütme

KT-KBB sisteminin Termal KBB sistemine göre üstünlüğü, hidrokarbonun ayrışması kızgın tel (~2000 K) sayesinde olduğu için büyütmenin çok daha düşük taban sıcaklıklarında gerçekleştirilebilmesidir. KT-KBB ile grafen büyütme çalışmaları doğrudan dielektrik malzeme üzerine yapılmıştır. KT-KBB ile grafen büyütme çalışmalarında H₂ gazı tüm deney boyunca kullanılmış olup tungsten tele 13,5 Volt potansiyel fark uygulanmıştır.

Tablo 16. KT-KBB ile doğrudan Dielektrik Malzeme Üzerine Grafen Büyütme Denemeleri.

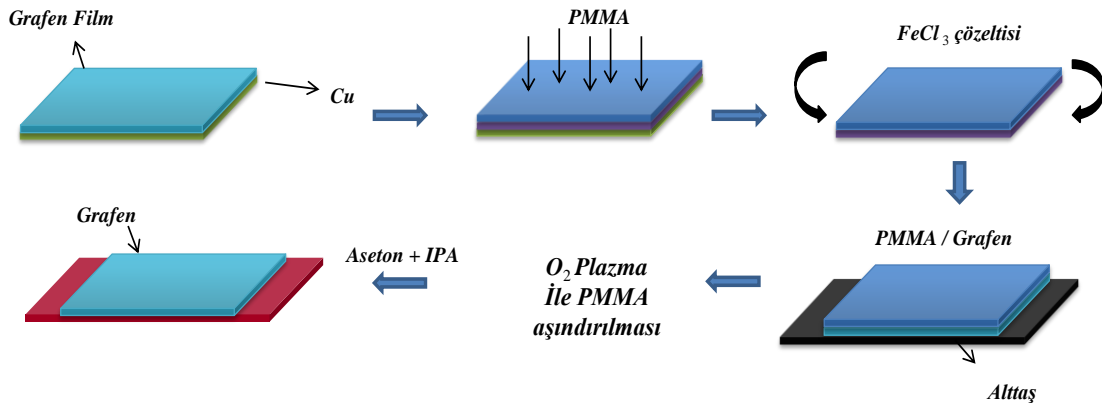
Örnek adı	Alltaş (~300nm)	Basınç H ₂ (Torr)	Basınç CH ₄ + H ₂ (Torr)	Tüp Sıcaklığı (°C)	Tel Sıcaklığı (°C)	H ₂ (sccm)	CH ₄ (sccm)	Büyüme Zamanı (dak.)
HWGRP2	SiO ₂	6x10 ⁻¹	8x10 ⁻¹	650	634	50	15	5
HWGRP3	SiO ₂	6x10 ⁻¹	9x10 ⁻¹	650	632	50	20	10
HWGRP4	SiO ₂	6x10 ⁻¹	1	650	680	50	30	10
HWGRP5	SiO ₂	6x10 ⁻¹	9x10 ⁻¹	650	680	50	20	20
HWGRP6	SiO ₂	6x10 ⁻¹	1	650	680	50	30	20
HWGRP7	SiO ₂	6x10 ⁻¹	1	650	680	50	30	20
HWGRP8	SiO ₂	6x10 ⁻¹	9x10 ⁻¹	650	680	50	20	20
HWGRP9	SiO ₂	6x10 ⁻¹	9,5x10 ⁻¹	650	680	50	25	20
HWGRP10	SiO ₂	6x10 ⁻¹	9x10 ⁻¹	650	630	50	20	25
HWGRP11	SiO ₂	6x10 ⁻¹	7,7x10 ⁻¹	710	628	50	10	20
HWGRP12	SiO ₂	6x10 ⁻¹	9x10 ⁻¹	650	630	50	20	20
HWGRP13	SiO ₂	6x10 ⁻¹	9,5x10 ⁻¹	750	620	50	25	20
HWGRP15	SiO ₂	6x10 ⁻¹	7,7x10 ⁻¹	700	630	50	10	40
HWGRP16	SiO ₂	6x10 ⁻¹	7,7x10 ⁻¹	700	640	50	10	40

3.3 GRAFEN TRANSFERİ

Bakır folyo üzerine büyütülen grafen filmler; GaAs, safir, Au(200 nm)/mika ve SiO₂(~300 nm)/Si tabanlara transfer edilmiştir. Grafen filmlerin, belirtilen alltaşılar üzerine transferi

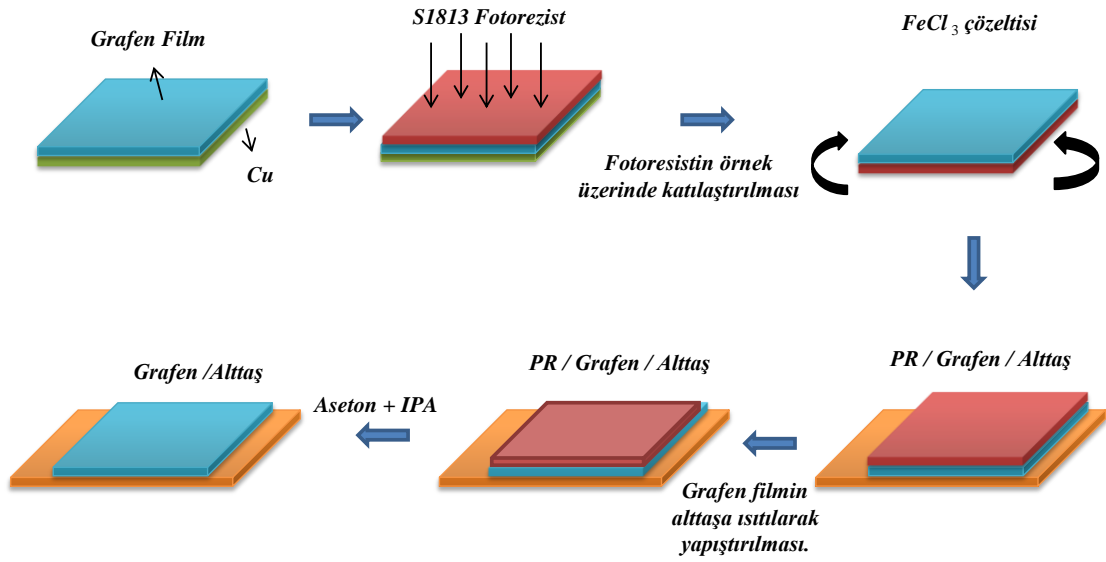
Metod-1 ve Metod-2 olmak üzere 2 farklı yöntem ile sağlanmıştır. Grafen transfer işlemlerinin şematik gösterimi **Şekil 35** ve **Şekil 36**'da verilmiştir.

İlk proste transfer işlemi sırasında grafen filmini koruması için Poly(methyl methacrylate) (PMMA) kullanılmıştır. Örnek üzerine PMMA damlatıldıktan sonra, Cu/GRP/PMMA örneği $FeCl_3$ çözeltisinin içine daldırılarak bakır tamamen çözülene kadar tutulmuş ve saf su içine bırakılarak temizlenmiştir. Temizlenen GRP/PMMA, seçilen taban üzerine transfer edilerek, $50^\circ C$ de 15 dakika tavlama işlemi yapılmış ve grafen filminin yüzeye daha iyi yapışmasını sağlanmıştır. Polimer malzemenin grafen üzerinden çözülmesi sırasında örnek üzerine bırakabileceği kalıntıları azaltmak için O_2 plazma aşındırma yöntemi kullanılmıştır. Plazma işleminin ardından transfer işlemi yapılmış alttaş/GRP/PMMA asetona daldırılarak PMMA'in kolayca çözünülmesi sağlanmıştır. Son olarak da örnek alkol ile temizlenip, N_2 gazı ile kurutulmuştur.



Şekil 35. PMMA solventi kullanılarak yapılan Grafen Transfer işlemi.

Bir diğer uygulanan transfer yöntemi ise Fotorezist (PR) Damlatma metodudur. Bu metotta bakır üzerine grafen filmini koruması için S1813 fotorezisti damlatılmış ve $70^\circ C$ 'deki fırında 1 gün boyunca bekletilerek S1813 solventinin katılaşması sağlanmıştır. Ardından ilk prosedürdeki gibi Cu/Grafen/PR örneği $FeCl_3$ çözeltisinin içine daldırılarak bakır tamamen çözülene kadar tutulmuş ve saf su içine bırakılarak temizlenmiştir. Temizlenen GRP/PR, seçilen taban üzerine transfer edilerek, ilk önce $70^\circ C$ 'de 30 saniye, daha sonra ise $120^\circ C$ 'de 2 dakika tavlama işlemi yapılmış, daha sonra örnek asetona daldırılarak fotorezistin çözülmesi sağlanmıştır. Son olarak da örnek, alkol ile temizlenip, N_2 gazı ile kurutulmuştur. Transfer işlemlerinin başarılı bir şekilde yapıldığı Raman Spektroskopisi başta olmak üzere değişik karakterizyon işlemlerinden sonra anlaşılmıştır.



Şekil 36. S1813 Fotorezist solventi kullanılarak yapılan Grafen Transfer işlemi.

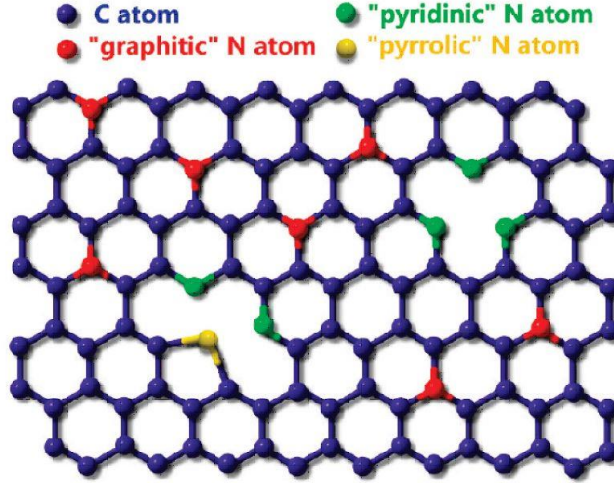
Literatürde oksijen plazma aşındırması ile genel olarak grafen yüzeyden kaldırıldığı belirlenmiştir (Bhaviripudi et al., 2010; Li et al., 2013). Oksijen plazma ile PMMA kalıntılarını gidermek ve bu sırada yüzeydeki grafene zarar vermemek için her alttaş için farklı parametre denenmiştir. Yapılan çalışmalar sonrası optimum plazma parametreleri GaAs, Safir, Altın ve Oksit tabanlar için düşük güçte 10 dakika olarak uygulanmıştır.

3.4 GRAFENİN FONKSİYONELLEŞTİRİLMESİ

3.4.1 KBB ile Büyütülmüş Grafenin Azot ile Katkılanması

Grafenin katkılanması iki farklı anlam içermektedir. Bunlardan ilki gazın, metalin ya da organik moleküllerin yüzeye tutunması ikincisi ise Bor veya Azot gibi atomların, grafenin C örgüsü içerisine girerek 'heteroatom' oluşturmasıdır. Yani karbon örgüde, karbon olmayan atomun yer almasıdır. Azot ile grafenin katkılanması ile altıgen örgü bozulabilir ya da örgü bozulmadan azot atomları karbon atomları ile yer değiştirebilir. Bu sayede grafene, katkılama ile değerlik bandı ve iletim bandı arasında enerji aralığı oluşturularak yarıiletken özelliği kazandırılır (Wu et al., 2012). Her iki olayda da grafenin optik ve elektronik özellikleri değişir. Katkılama sonrası azot atomunun karbon örgü içerisindeki konumu, 3 farklı bağ konfigürasyonu ile adlandırılmaktadır. Bu konfigürasyonlar, kuvaterner ya da grafitik N (quaternary N or graphitic N), piridinik N (pyridinic N), ve pirolük N (pyrrolic N) 'dir (**Şekil 37**). Pyridinic N, 2 karbon atomu ile altıgen örgünün kenarlarında ya da grafenin kusurlu bölgelerinde bulunur ve π electron sistemine 1 p elektron katkıda bulunur. Pyrrolic N ise pyrrole olarak da adlandırılan beşli halka sistemi içerisine bağlanmasına rağmen π electron

sistemine 2 p elektron katkısında bulunur. Quaternary N, N atomlarının altigen örgüyü bozmadan karbon atomlarından herhangi biri ile yer değiştirdiği anlamını ifade eder. Altigen örgüye bağlanan azot tiplerine göre pyridinic N ve quaternary N, karbon ile sp² hibritleşmesi, pyrrolic N ise sp³ hibritleşmesi yapar (Wang et al., 2012). Pyridinic N ve Pyrrolic N grafeni p tipi katkılayarak grafenin değerlik bandını yukarı çekerken, Quaternary N grafenin iletkenlik bandını aşağıya çekerek grafenin n tipi katkılanmasını sağlar (Schiros et al., 2012).



Şekil 37. Azot katkılı grafen yapısındaki Azot atomunun 3 farklı bağ konfigürasyonunun şematik gösterimi (Hu and Sun, 2013).

Literatürde (Wang et al., 2012; Zafar et al., 2013) belirttiği üzere Raman Spektroskopisi ile karakterize edilen azot katkılı grafenin G' ve G piklerinin şiddet oranları ($I_{G'}/I_G$), katkılama ile ilişki olduğu gibi D ve D' piklerinin şiddet oranları ($I_{D'}/I_D$), grafen örgüsündeki kusuru, D ve G piklerinin şiddet oranları ($I_{D'}/I_G$) ise katkılamadan kaynaklanan azot katkılama seviyesi ve kristal kalitesi arasındaki ilişki hakkında bilgi verir. Ayrıca grafenin katkılama öncesi ve sonrası G' ve G piklerinde kaymalar meydana gelir, bu kaymaların nedeni transfer sonrası grafen ile alttaş arasında meydana gelen streten kaynaklandığı gibi bu kayma miktarlarına göre grafenin elektronlarla ya da boşluklar ile katkılandığı hakkında yorum yapılabilir (Zafar et al., 2013).

X Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile, bir malzemenin yüzey kimyası hakkında bilgi verdiği için, grafendeki azot katkılanma etkisi çalışılabilir. N katkılı grafenin XPS spektrumunda N1s ve C1s pikleri sırasıyla 400 eV ile 284 eV civarlarında görülmektedir. N1s spektrumu, grafitik örgüde bağlanan azot konfigürasyonunu belirlemede, C1s spektrumu ise grafitik örgü hakkında bilgi sahibi olmakta kullanılır ve bu piklerin şiddet oranları azot katkılanmış grafendeki azot miktarını belirler (Wei et al., 2009). Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) ölçümleri ile de katkılı grafenin elektronik özelliği atomik seviyede belirlenebilir ve dI/dV eğrileri kullanılarak katkılı grafenin Dirac noktasındaki değişim ile yük taşıyıcı yoğunluğu hakkında bilgi sahibi olunabilir (Wang et al., 2012; Zhao et al., 2011a). Bu

nedenle elde edilen katkılanmış grafenler sırasıyla Raman Spektroskopisi, XPS ve STM ile karakterize edilmiştir.

Bu çalışmada, N₂ gaz akış oranı, N₂ plazma gücü ve katkılama oranını yakından ilgilendiren katkılama süresi gibi birçok parametre kullanılarak azot plazma ile grafenin katkılanması incelenmiş, katkılama ile grafenin optik ve elektronik özelliklerinin değiştirilmesi planlanmıştır. Çalışma kapsamında katkılanmış grafen örnekleri ve uygulanan plazma işlemi parametreleri **Tablo 17**'de verilmiştir.

Tablo 17. N-Grafen büyütme parametreleri.

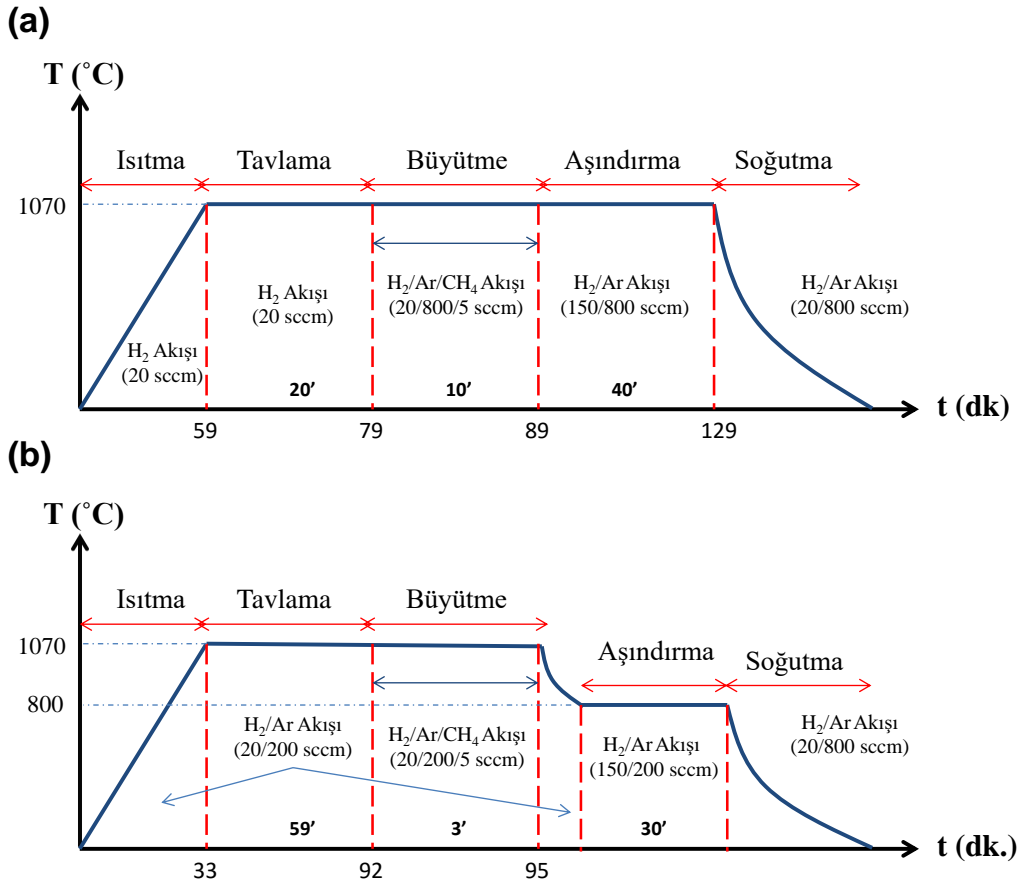
Taban/Örnek			N ₂ Plazma İşlemi Parametreleri			
SiO ₂ (300nm)	Safir	Au (200nm)	N ₂ Akışı (mL/ min)	Basınç (mTorr)	Zaman (dak.)	Güç (Watt)
NGRP298			13,2	1065	5	29,6
NGRP325			23,1	1259	5	29,6
NGRP327			4,1	826	5	29,6
NGRP328			6,3	893	5	29,6
NGRP373			13,2	1067	5	29,6
NGRP375			4,1	736	5	29,6
NGRP374			9,7	1090	5	29,6
NGRP362			9,7	1085	5	29,6
NGRP370			9,7	1083	5	29,6
NGRP379			9,7	1045	7	29,6
NGRP369			9,7	1036	10	29,6
NGRP398			9,7	1066	15	29,6
NGRP392			9,7	1053	20	29,6
NGRP399			9,7	1090	10	10,2
NGRP395			9,7	1097	20	10,2
NGRP381		NGRP494	9,7	1042-1053	15	10,2
NGRP432			9,7	1045	15	10,2
NGRP380			9,7	1018	5	29,6
NGRP371			9,7	1068	5	29,6
	NGRP409		9,7	1123	5	29,6
	NGRP423		9,7	1053	15	10,2
NGRP452			9,7	1147	15	7,2
NGRP457			9,7	1076	20	7,2
NGRP465			9,7	1049	10	7,2
NGRP455			9,7	1036	5	7,2
NGRP458			23,1	1449	15	29,6
NGRP464			6,3	876	25	29,6
NGRP439			18,3	1254	25	10,2
NGRP466			4,1	633	10	29,6
NGRP513			9,7	1024	5	10,2
NGRP361			9,7	1022	5	10,2
NGRP355			9,7	1022	5	10,2
		NGRP519	9,7	1050	20	7,2
		NGRP516	9,7	1070	15	29,6
		NGRP493	9,7	1069	10	29,6

3.4.2 Hidrojen Gazı Altında Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) Tekniği ile Grafen Katmanlarının Aşındırılması

Zhang ve grubunun yaptıkları çalışmada hidrojen ile grafenin anizotropik aşındırılmasının büyütme koşullarının ters-reaksiyon uygulaması ile kimyasal buhar biriktirme tekniği kullanılarak mümkün olduğu gösterilmiştir (Zhang et al., 2011). Çalışmalarında temiz ve yüksek verim 800 °C sıcaklıkta, 500 mTorr basınç altında ve 30 sccm hidrojen gazı akışı ile elde edilmiştir. Ayrıca, aşındırılan grafenlerin kenar açılı ölçümlerinin % 80'i 120° ölçülürken, kenar yönelimlerinin de zigzag $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ yönünde olduğu tespit edilmiştir.

Benzer olarak, Geng ve grubu ise Ar/ H₂ akışı oranı değiştirilerek aşındırılan grafen şekillerinin basit altıgen deseninden karmaşık fraktal geometrik desenlere dönüştürüldüğü görülmüştür. Çalışmada, bakır folyolar 1160 °C'de 20-30 dk. tavlandıktan sonra büyütme aynı sıcaklıkta 0.5 sccm CH₄, 800 sccm Ar and 20 sccm H₂ gaz akışları altında 30 dk. boyunca gerçekleştirilmiştir. Aşındırma işlemi ise büyütme işlemi akabinde 3-100 sccm arasında değişen H₂ gaz akış miktarları altında 5dk. süresince uygulanmıştır (Geng et al., 2013).

Grafenin fonksiyonelleştirilmesi adına anizotropik aşındırma koşulları üzerinde çalışılmıştır. Farklı büyütme ve aşındırma zamanları, sıcaklıkları ve gaz akışı oranları uygulanmıştır (**Şekil 38**).



Şekil 38. a) 1070 °C sıcaklıkta ve b) 800 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen grafen büyütme ve aşındırma işlemleri şeması.

Bakır folyo üzerinde KBB yöntemi ile büyütülen ve ters-reaksiyon metodu ile aşındırılan örnekler ve uygulanan parametreler **Tablo 18**'de listelenmiştir.

Tablo 18. Grafen büyütme ve aşındırma parametreleri.

Örnek	Sıcaklık (°C)	CH ₄ (sccm)	Ar (sccm)	Büyütme H ₂ (sccm)	Büyütme Süre (dk)	Aşındırma H ₂ (sccm)	Aşındırma Süre (dk)
GRP339	1070	0.5	800	20	30	120	10
GRP343	1070	1	800	20	30	150	10
GRP345	1070	5	800	20	30	150	20
GRP353	1073	5	200	20	3	200	30
GRP356	800*	5	200	20	3	150	30
GRP360	1070	5	800	20	12	150	10
GRP372	1070	5	800	20	10	150	15
GRP373	1070	5	800	20	10	150	20
GRP379	1070	0.5	800	20	30	150	20
GRP380	800*	0.5	800	20	30	150	20
GRP381	1070	2.7	800	20	30	150	20
GRP393	1070	5	800	20	10	150	40

* Bazı örnekler 1070 °C' de büyütüldükten sonra H₂/Ar gaz akışı altında 800 °C' ye soğutularak aşındırılmıştır.

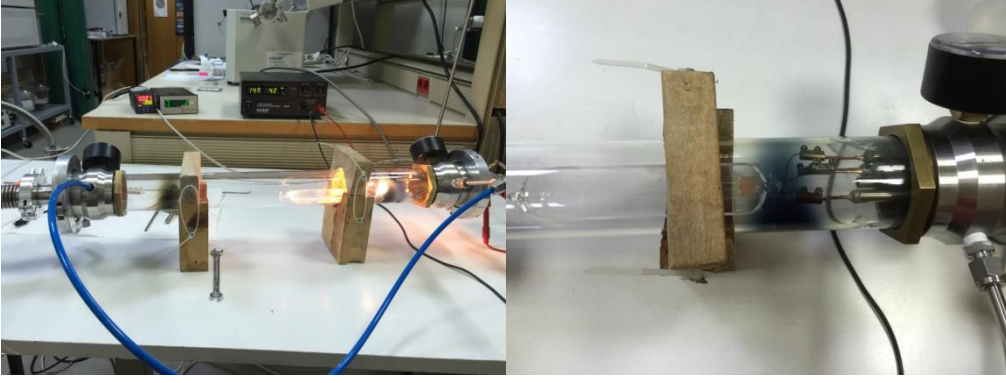
3.4.3 Hidrojen Plazma ile Grafen Katmanların Aşındırılması

Anizotropik grafen aşındırma Yang ve grubu tarafından H₂-plazma uygulanarak da gerçekleştirilmiştir (Yang et al., 2010). Bu çalışmada aşındırma kalitesinin radyofrekans (RF) gücüne ve aşındırma süresine bağlı olduğu gösterilmiştir. Aşındırma esnasında hidrojen radikallerinin hem kenarlardan hem de yüzey kusurları üzerinden karbon atomlarına etki ederek C-H kovalent bağı oluşturduğu (hidrojenasyon), C-C bağı kırıldığı (buharlaştırma) ve bu reaksiyon sırasında metan gazının açığa çıktığı belirtilmiştir.

L. Xi ve grubu ise hidrojen plazma reaksiyonunu kendi oluşturdukları ev-tipi plazma sistemi ile 300 °C sıcaklık ve 300 mTorr hidrojen gazı basıncı altında yaklaşık 20W plazma gücü kullanarak elde etmişlerdir (Xie et al., 2010).

Bu çalışmaya dayanarak, grafen büyütme çalışmalarımız sırasında kullandığımız Kızgın Tel Kimyasal Buhar Biriktirme sistemi ayrıca hidrojen plazma oluşturmak ve aşındırma işlemini gerçekleştirmek için de kullanıldı

Şekil 39). Çeşitli plazma güçleri (~50-80W) ve plazma süreleri (5 dk.-1 saat) hem grafen/bakır folyo hem de grafen/SiO₂/Si örnekleri üzerinde farklı hidrojen basınçları altında uygulandı.

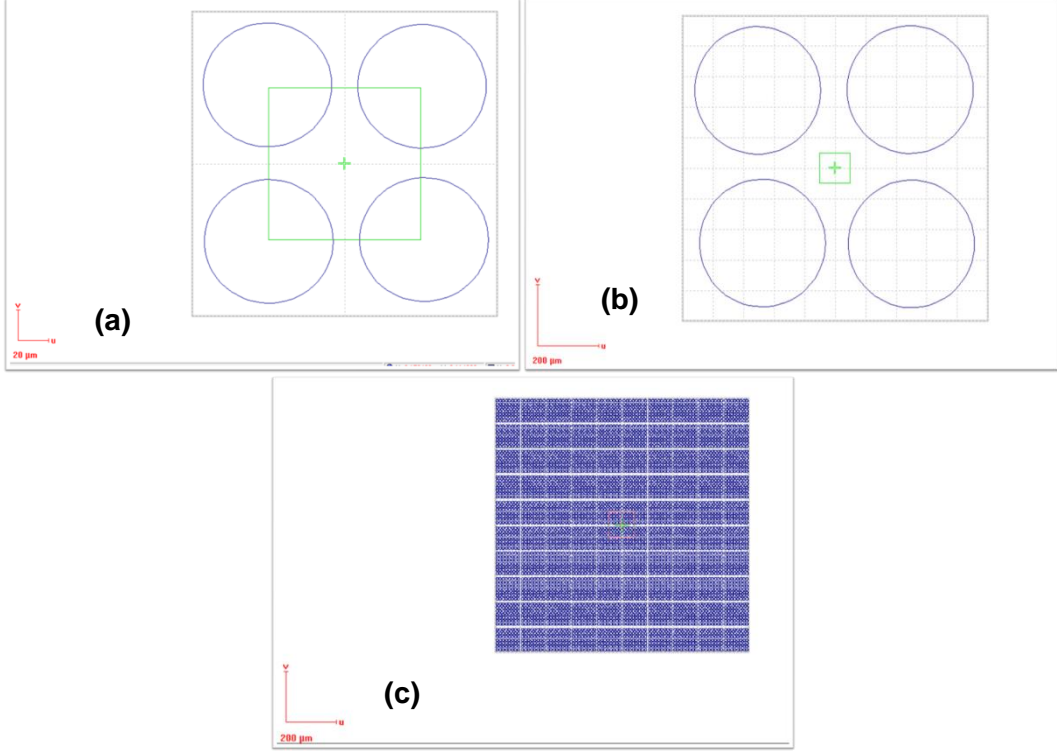


Şekil 39. Ev tipi Kızgın Tel - Buhar Biriktirme Sistemi (KT-KBB).

3.4.4 Elektron Demeti Litografisi ile Grafen Şekillendirme

Elektron demeti litografisi elektrot şekillendirmenin yanı sıra grafene belirli desenler vermek için de kullanılmıştır. Bunun için belirlenmiş bölgelerde düzgün şekillendirilmiş ve zig zag kenarlı nanoyapılar üretmek için PMMA/grafen/SiO₂/Si örneklerin üzerinde hidrojen plazma öncesi kontrollü büyüklükte şekiller işlendi. Benzer çalışma ilk olarak Shi ve grubu tarafından gerçekleştirilmiş ve mekanik ayrıştırma yöntemiyle elde edilen grafen örnekler üzerinde litografi ile oluşturulan yuvarlak boşlukların oksijen ve hidrojen plazma sırasında aşınmasıyla altıgen yapay kusurlara dönüştüğü gösterilmiştir (Shi et al., 2011). PMMA ile kaplanan grafen örnekler e-demeti litografisi ile şekillendirildikten sonra, 100W plazma gücüyle, 0.1 Torr basınç altında 10 saniye boyunca oksijen plazma ile aşındırılmıştır. Anizotropik aşındırma ise ev-tipi plazma sisteminde 450 °C sıcaklıkta, 0.35 Torr hidrojen basıncı ve 50W RF gücüyle gerçekleştirilmiştir.

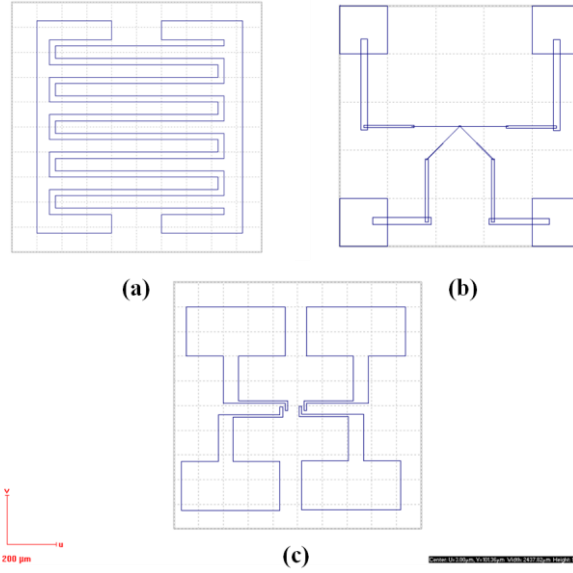
Bu çalışmaya dayanarak, üç farklı boyutlarda daire şekillerine ait desen şemaları, 100 µm² ve 1000 µm² çalışma alanlarıyla hazırlandı (**Şekil 40**).



Şekil 40. E-line program ile hazırlanan (a) $100 \mu\text{m}^2$ ve (b-c) $1000 \mu\text{m}^2$ alanlarda oluşturulan üç farklı desen çalışması.

3.5 ELEKTRON DEMETİ LİTOGRAFİ YÖNTEMİ İLE ALTIN KONTAKLARIN OLUŞTURULMASI

Elektron-demeti litografi tekniği, yüzeyi elektron etkisine hassas bir malzemeyle kaplanan ince filmlerin üzerinde istenilen, özellikle nm mertebesinde şekillerin oluşturulması için kullanılan bir tekniktir. Bu çalışma kapsamında, grafen üzerine uygulamaya yönelik çalışmalar için, elde edilen grafen filmlerin üzerinden, özellikle elektriksel ölçümlerin kolaylıkla alınmasına sağlayacak uygun elektrot şekillerinin tasarımı ve üretimi üzerinde çalışılmıştır. SiO_2/Si tabanlar ve grafitten mekanik ayırıştırma yöntemi ile elde edilen grafen filmler üzerinde elektron akısına duyarlı (e-beam rezist) olarak PMMA malzemesi kullanılmıştır. Bu filmler üzerinde 3 farklı elektrot tasarımı ve $100 \mu\text{m}^2$ ve $1000 \mu\text{m}^2$ olmak üzere iki değişik uygulama alanları üzerinde çalışılmıştır. E-line programı kullanılarak oluşturulan tasarımlar Şekil 41’de gösterilmektedir.



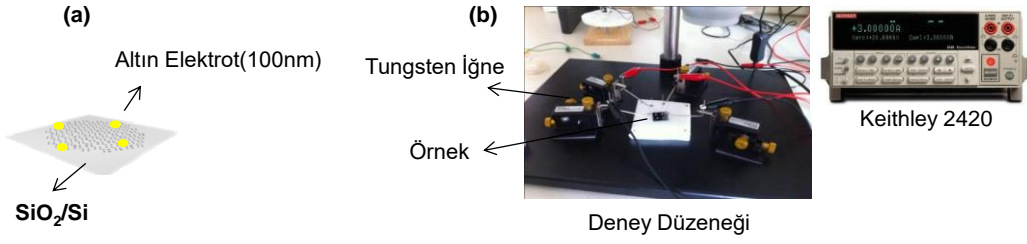
Şekil 41. E-line programı ile hazırlanan (a) 1, (b) 2 ve (c) 3 numaralı elektrot tasarımları.

Grafen ve silikon oksit filmlerin üzerinde kontak elektrotların oluşturulmasında kullanılan e-demeti litografi prosedürü şöyledir:

- Örnek üzerine damlatılan PMMA 950K e-demeti rezisti, dönel kaplayıcı ile 45 dakika boyunca 4000 rpm de döndürülerek kaplanmıştır (Klas-1000 temiz oda içerisinde).
- Örnek daha sonra ısıtıcı tabla üzerinde 150 °C'de 90 saniye boyunca ısıtılmıştır (Klas-1000 temiz oda içerisinde).
- İstenilen şekillerin oluşturulması için e-demeti litografi sistemine yerleştirilen örnek, 10 kV elektron demetine maruz bırakılmıştır.
- Sistemden çıkarılan örnek AR 600-55 solüsyonu içerisinde 90 saniye boyunca tutularak elektronların maruz kaldığı bölgeleri tamamen kaldırılmıştır (Klas-1000 temiz oda içerisinde).
- İletken kontak oluşumu için bu örnekler üzerine daha sonra ısıl buharlaştırıcı sisteminde yaklaşık 100 nm kalınlığında altın film kaplanmıştır.
- Film üzerinde sadece elektron demetine maruz kalan kısımların kalması için örnekler PMMA malzemesinin kolaylıkla çözüneceği aseton içerisinde belirli sürelerde çalkalanmıştır.

3.6 GRAFENLERİN ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

Van der Pauw metodu grafenlerin tabaka dirençlerini (sheet resistance) ölçmek için kullanılmıştır. Bu yöntem de kare maske (square mask) kullanılarak örneğin uçları arasında ısıl buharlaştırma yöntemi ile Au (100 nm) kaplanmıştır (**Şekil 42a**). Daha sonra, birbirinden izole olmuş iki kontak arasında Keithley akım-voltaj kaynağından akım uygulanıp diğer iki kontakta voltaj ölçülmüştür (**Şekil 42b**). Bu ölçümler, sekiz farklı konfigürasyon için tekrar edilmiş olup ve akım-voltaj değerleri kaydedilmiştir (**Şekil 43**).



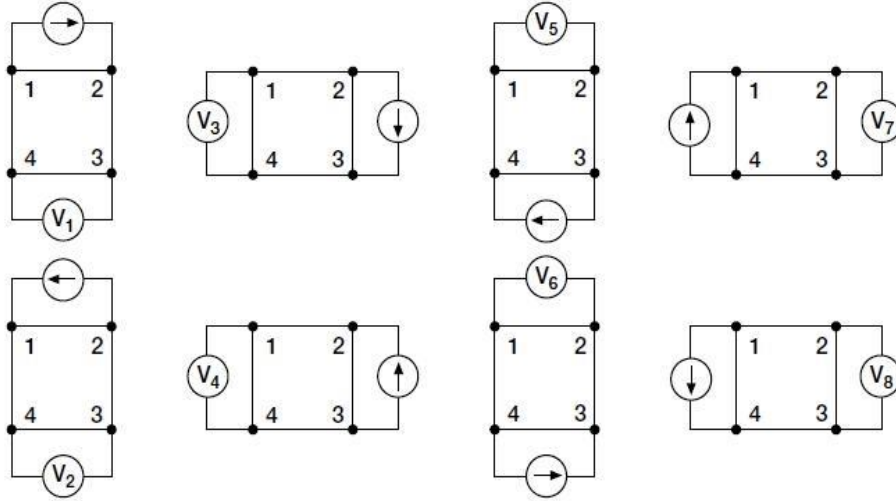
Şekil 42. (a) Altın kontak ve (b) elektriksel ölçüm düzeneği.

Grafenlerin tabaka dirençleri aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\rho_a = \frac{\pi}{\ln 2} f_a t \frac{(V_2 + V_4 - V_1 - V_3)}{4I} \quad \rho_b = \frac{\pi}{\ln 2} f_b t \frac{(V_6 + V_8 - V_5 - V_7)}{4I}$$

$$\rho_{avg} = \frac{\rho_a + \rho_b}{2} \quad R_s = \frac{\rho_{avg}}{t}$$

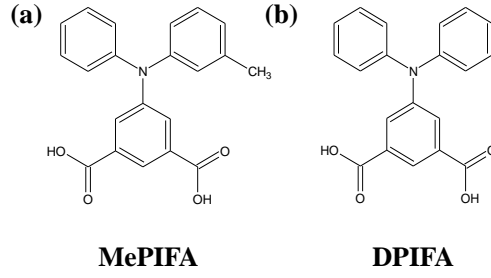
Formülde ρ_a ve ρ_b öz direnç, f_a ve f_b örnek simetrisine bağlı geometrik faktör ve t ise de örneğin kalınlığıdır.



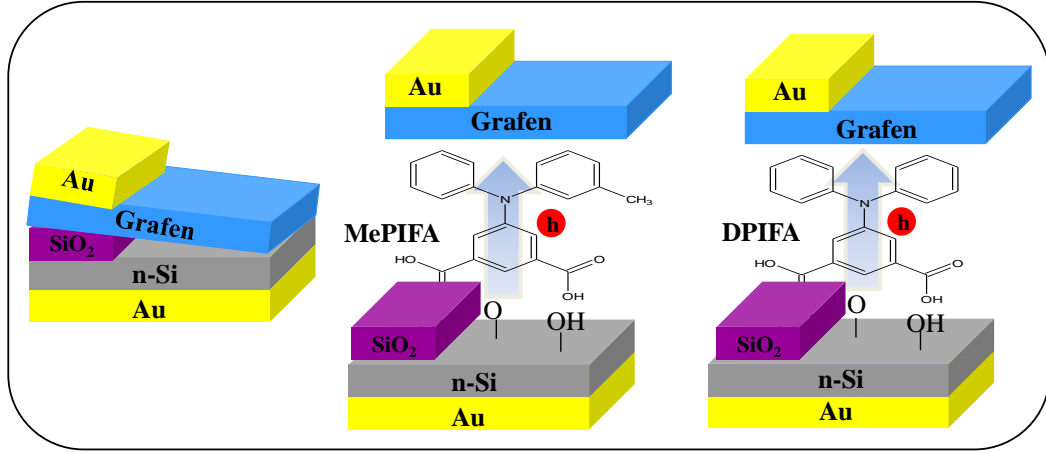
Şekil 43. Van der Pauw metodu elektriksel ölçüm konfigürasyonları.

3.7 Grafen/SAMs/n-Si SCHOTTKY DİYOT ÜRETİMİ

Şekil 44 Kendiliğinden Organize Tek Katman (KOT) Molekülleri grafen/n-Si eklemeni araştırmak için kullanılmıştır. İlk olarak, Si/SiO₂ bir kısmı grafen tabakasında elektriksel kısa devreyi engellemek için kaldırılmıştır. Daha sonra, grafen bir kısmı kaldırılan Si/SiO₂ üzerine transfer edilmiştir. Son olarak, 100 nm altın üst ve alt kontak olarak kaplanmıştır (**Şekil 45**).



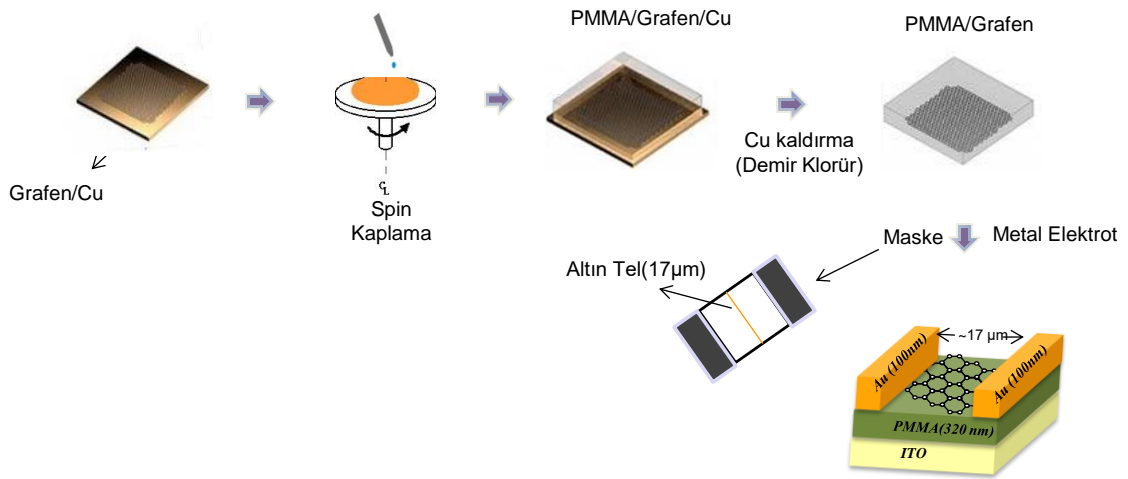
Şekil 44. Kendiliğinden Organize Tek Katman Moleküllerinin Kimyasal Yapıları.



Şekil 45. Au/n-Si/Grafen/Au ve Au/n-Si/SiO₂/Grafen/Au diyot yapıları.

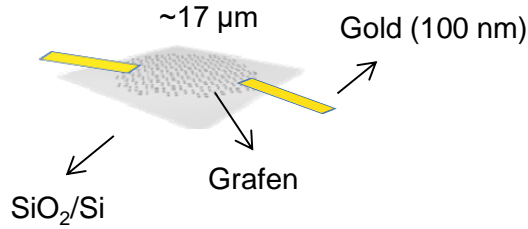
3.8 GRAFEN TRANSİSTÖR ÜRETİMİ

Proje kapsamında, polimer ve oksit bazlı dielektrik katman olmak üzere iki farklı konfigürasyonda grafen transistör yapılmıştır. Polimer bazlı grafen transistör de, İndiyum Kalay Oksit (ITO) kapı elektrodu, PMMA 950 K (All Resist Co., Germany) dielektrik katman, grafen aktif kanal ve altın elektrotlar ise kaynak (source) ve akaç (drain) olarak kullanılmıştır. Polimer bazlı grafen üretimi için aşağıdaki adımlar izlenmiştir (**Şekil 46**). İlk olarak, PMMA 950 K polimeri spin kaplama ile grafen-Cu üzerine 45s 4000 rpm de kaplanmış olup, 150 °C de 90 s boyunca PMMA çözücüsünü uçurmak için tavlansmıştır. Daha sonra, bakırı yüzeyden kaldırmak için demir klorür kullanılmıştır. Sonra, grafen-PMMA ITO' nun üzerine konularak, PMMA-ITO daha iyi yapışmasını sağlamak için tavlansmıştır. Son olarak, gölge maske (17 µm uzunluk ve 4 mm genişlik) yöntemini kullanılarak ısıl buharlaştırma yöntemi ile 100nm altın kaplanmış olup kaynak ve akaç elektrotları oluşturulmuştur.



Şekil 46. Polimer bazlı grafen transistör üretimi.

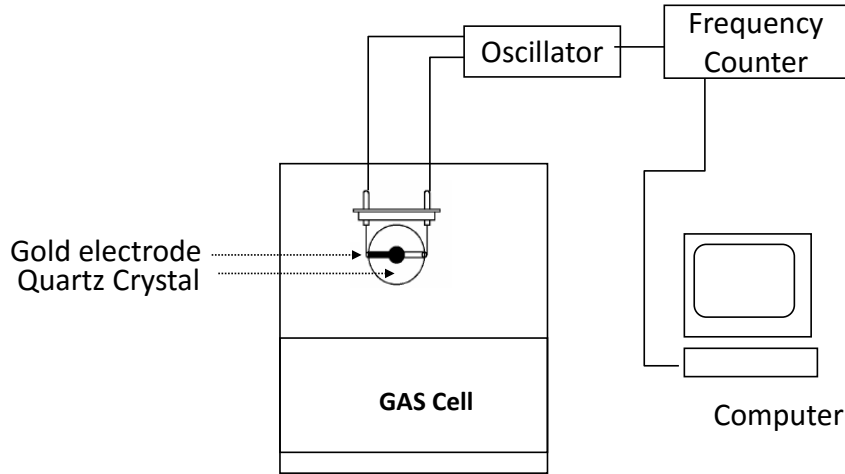
Oksit bazlı grafen transistör, grafen transfer işlemi ile aynı olup, ek olarak kaynak ve akçe elektrotlarını yaratmak için gölge maske (17 µm uzunluk ve 4 mm genişlik) yöntemi kullanılmıştır. Daha sonra, ısı buharlaştırma yöntemi ile 100nm altın kaplanmıştır (**Şekil 47**).



Şekil 47. Oksit bazlı grafen transistör üretimi.

3.9 KUVARS KRİSTAL MİKROTERAZİ (QCM) YÖNTEMİ

Kuvars Kristal Mikroterazi (QCM); piezoelektrik özelliğe bağlı olarak yüksek hassasiyette çalışan ve çok düşük miktarda kütle değişimini bile çok kısa sürede algılayabilen basit ve uygun maliyetli bir cihazdır (Marx, 2003). Küçük moleküllerden oluşan tek katman yüzey kaplamalarının bile algılayabilmektedir. **Şekil 48**'de QCM sistemi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 48. QCM sisteminin şematik gösterimi.

QCM kristalinin rezonans frekans değişimi üzerine biriken gaz moleküllerinin ağırlığıyla azalmaya başlar. Kaydedilen frekans değişiminden Saurbrey denklemi kullanılarak kristal üzerinde emilen gaz moleküllerinin ağırlığı hesaplanabilmektedir.

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2 \Delta m}{A\sqrt{\mu\rho}}$$

Denklemden f_0 QCM kristalinin rezonans frekansı (8 MHz), A kristal üzerinde kaplı bulunan altın diskin alanı, μ kuvarsın kayma modülü (2.947×10^{11} g/cms²), ve ρ kristal yoğunluğu (2.684 g/cm³)'dur. Grafenin gaz algılama uygulamalarında kullanılmasına yönelik başlangıç çalışmalarında; dört farklı özellikteki grafen filmler kuvars kristaller üzerine transfer edildi. Karbon monoksit (CO) ve karbon dioksit (CO₂) aktif gazları altında yüzeye tutunan moleküllerin kütle artışı periyodik frekans değişimi olarak kaydedildi. Kuru hava ise yüzey temizleyici gaz olarak kullanıldı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 İNCE FİLMLEİN KARAKTERİZASYONU

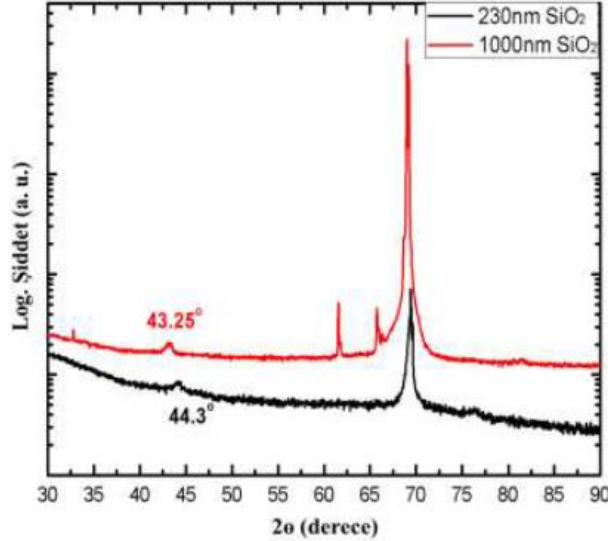
Büyütülen filmler tavlama öncesi ve tavlama sonrası yapısal olarak XRD, AFM ve SEM ile incelenmiştir. XRD sonuçlarından yönelim ve tanecik boyutları belirlenmiştir.

4.1.1 XRD Sonuçları

Tavlama süresi arttırıldıkça filmin tanecik boyutları da artmaktadır, fakat belirli bir zaman sonra tanecik boyutu doyuma ulaşır. Tavlama işlemleri 30, 60 ve 90 dakika olarak üç farklı sürede yapılmıştır. XRD sonuçları 60 ve 90 dakika tavlamanın, Ni (111) yöneliminin baskın hale gelmesini sağladığını göstermektedir. Tavlama süresinin yanında daha önce bahsedildiği üzere filmin kalınlığı ve kaplama süresince uygulanan gücün de tavlama sonucu

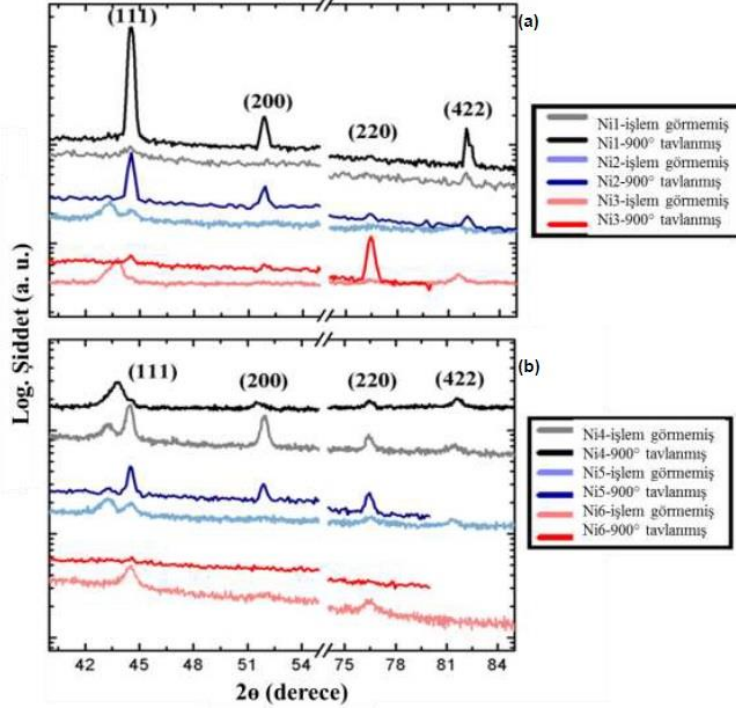
erişilen tanecik boyutlarını etkilemektedir. Tanecik büyümesini yavaşlatan başka etkilere bir de tanecik sınırlarının hareketini engelleyen ısıl yüklerdir.

Ni filmlerin kristal yapısını incelemeye geçmeden önce iki farklı SiO_2/Si tabanın XRD ölçümü yapılmıştır (**Şekil 49**). Ni filmlerin XRD ölçümlerinde aynı zamanda alttaki tabandan da pikler görülmüştür. Bunun nedeni, x-ışını yüzeye 15° açıyla gelmesi, Ni filmlerin inceliği ve tavlama sonrası topraklanma etkisidir. İnce olan Ni filmler aynı zamanda daha fazla topraklandığı için SiO_2 tabanın pikleri daha yoğun gözlenmiştir.



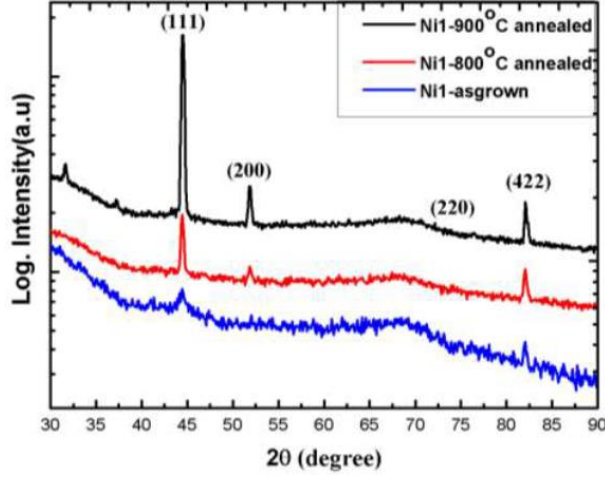
Şekil 49. ~ 230 nm ve 1µm kalınlığındaki SiO_2 tabanın XRD $\theta - 2\theta$ ölçümü.

İki farklı SiO_2 tabanın XRD ölçümü sonuçlarına bakıldığında, 1µm kalınlığındaki tabandan birçok pik elde edilirken 230 nm kalınlığındaki tabandan ise sadece 3 adet pik elde edilmiştir. Bunlar $K\beta$ (0.139 nm), $K\alpha_1$ (0.1540 nm), $K\alpha_2$ (0.1544 nm), $L\alpha$ (1.333 nm), $L\beta$ (1.304 nm) pikleridir. En önemlisi 1µm'luk taban için kırmızı çizgi ile gösterilen $2\theta=43.25^\circ$ 'deki ve 230 nm'lik siyah çizgi ile gösterilen $2\theta=44.3^\circ$ 'deki piklerdir. Bu iki pik Ni (111) karakteristik pikine ($2\theta=44.5^\circ$) ve NiO pikine ($2\theta=43.3^\circ$) oldukça yakındır. Tüm XRD $\theta - 2\theta$ ölçümleri analiz edilirken bu yakınlık göz önünde bulundurulmuştur.



Şekil 50. (a) Ni1, Ni2 ve Ni3 filmlerinin ve (b) Ni4, Ni5 ve Ni6 filmlerinin büyütme ve tavlama sonrası XRD $\theta - 2\theta$ ölçümleri.

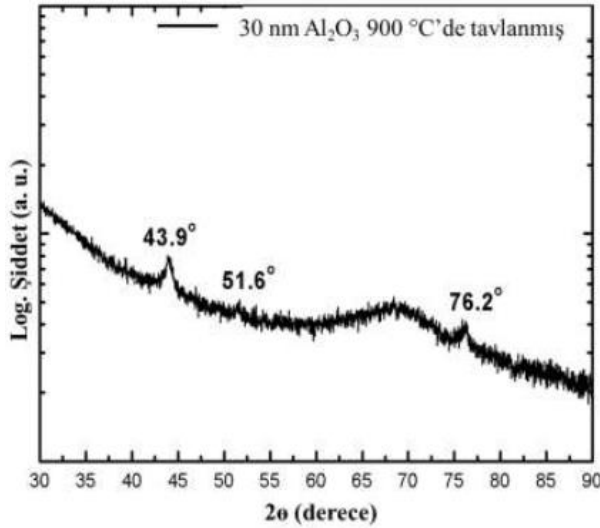
Ni1-6 kodlu filmler $1\mu\text{m}$ kalınlığında SiO_2 taban üzerine kaplanmıştır. Bu nedenle, tabandan gelen $2\theta=43.25^\circ$ bir pik tüm sonuçlarda göz önüne alınmıştır (**Şekil 50**). Piklerin pozisyonlarına bakıldığında ayrıca NiO pikinden de katkı geldiğini ($2\theta=43.3^\circ$) anlamaktayız. **Şekil 50**'e bakıldığında tavlama öncesi tüm filmlerin [111] yöneliminde olduğunu $2\theta=44.5^\circ$ pikinden anlamaktayız. Filmler 900°C 'de tavlendiğinde Ni1-2-5 filmlerin (111) yönelimini daha çok tercih ettiği görülmektedir. Diğer filmler polikristal yapılarını korumuşlardır. (111) yöneliminde büyüme için film büyütülürken uygulanan güç ve filmin kalınlığının düşük olması gerektiği anlaşılmaktadır. Yaklaşık 100 nm kalınlığındaki Ni1 kodlu filmin hem tavlama öncesi hem de 800°C ve 900°C sıcaklıklarda tavlandıktan sonraki x-ışını kırınımı (XRD) $\theta - 2\theta$ taraması **Şekil 51**'da görülmektedir. Buna göre tavlama sıcaklığının artması polikristal Ni filmin çoğunlukla (111) yönelimine sahip olmasını sağlamaktadır. Kristal kalitesinin yanında ayrıca hesaplanan tanecik boyutları da yukarıda bahsedildiği gibi artan tavlama sıcaklığı ile artmaktadır (**Tablo 19**). Tanecik boyutları standart Scherrer denklemi kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 51. Ni1 Filmine ait tavlama sıcaklığı ve (111) yönelimi arasındaki ilişkiyi gösteren XRD ölçümü.

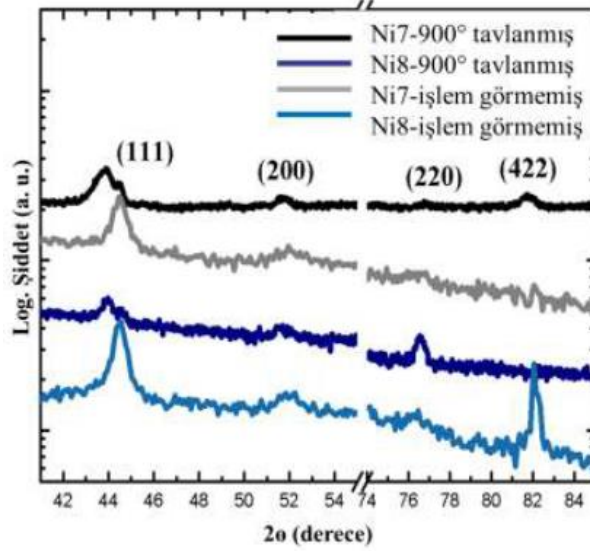
Tablo 19. Ni1 filmin tavlama öncesi ve sonrası 2θ değerleri ve ortalama tanecik boyutu. B, pikin yarı şiddetteki genişliği, τ tanecik boyutu.

Tavlama Sıcaklığı(°C)	2θ (derece)	B(θ)	τ (nm)
900	44,49	0.003036	60
800	44,46	0.002959	51
-	45,46	0.004567	22



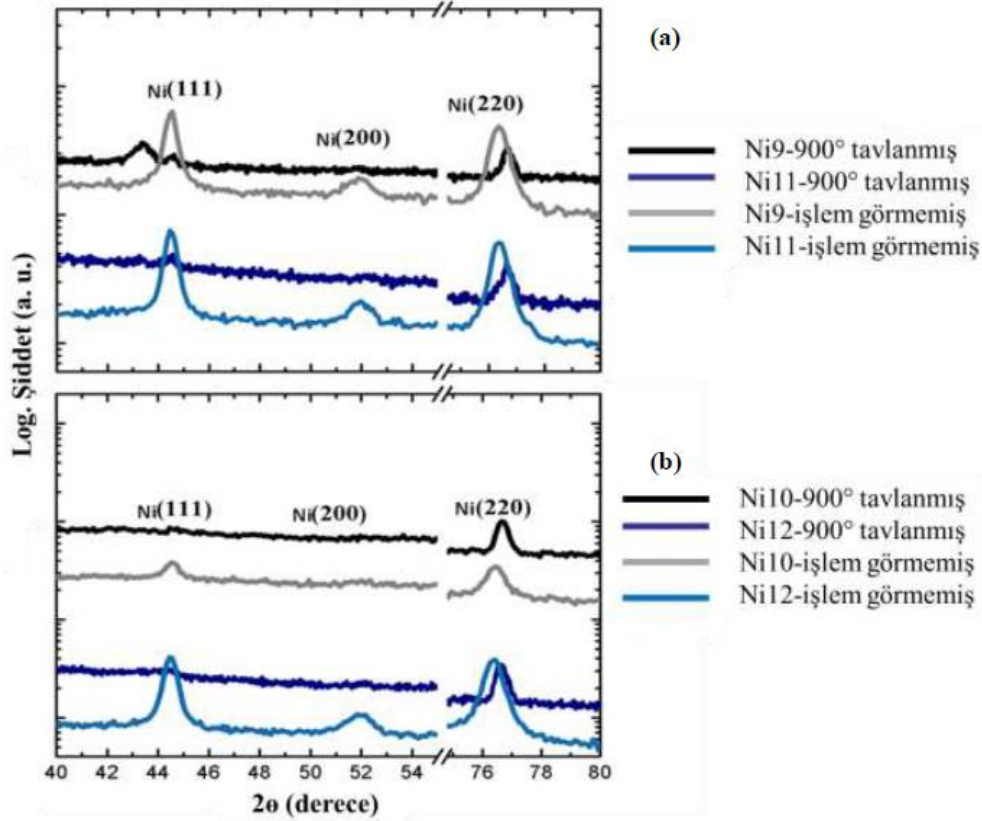
Şekil 52. 900 °C'de tavllanmış Al_2O_3 filmin XRD $\theta - 2\theta$ ölçümleri.

Ni7, Ni8, Ni9 ve Ni10 filmleri Al_2O_3 tampon katman ile büyütülmüştür. Tavlama işlemi Ni parçacıklarının topklanmasına neden olmakta bu nedenle, XRD sonuçlarında tavlınmamış filme göre daha baskın bir Al_2O_3 piki görülmektedir. Yalnız başına 900 °C'de tavlanan Al_2O_3 filmin XRD sonucu Şekil 52'de görülmektedir. Yine 43.9° deki pik pozisyonunun Ni (111) pik pozisyonuna çok yakın olduğu gözlenmektedir (Şekil 52).



Şekil 53. Tavlama öncesi ve 900 °C’de tavlandıktan sonra Ni7 ve Ni8 filmlerinin XRD θ - 2θ ölçümleri.

Şekil 53’de açık renk çizgiler tavlama öncesi, koyu renk çizgiler ise 900 °C’de tavllanmış Ni7 ve Ni8 filmlerinin XRD sonuçlarıdır. 44.5°’deki Ni (111) piki ve 43.9°’deki ise Al₂O₃ karakteristik pikleridir. Ni (200) ve (220) pikleri civarında da ayrıca Al₂O₃ pikleri görülmektedir. Bu Al₂O₃ piklerinin hangi Kristal sisteme ait olduğuna karar vermek oldukça güçtür. İki veya üç ayrı pikin girişimi XRD pikinin genişliğini arttırmaktadır. Tanecik boyutlarını hesaplayabilmek için bu pikler taban ve oksit katmanların katkıları göz önüne alınarak fit edilmiştir. Tavlama sonrası Ni7 filminin Ni (111) pikinin daha kuvvetli olduğu görülmektedir, bu da tampon katman ne kadar ince olursa Ni filmin (111) yönelimini arttırmakta o kadar etkin olduğuna işaret etmektedir.



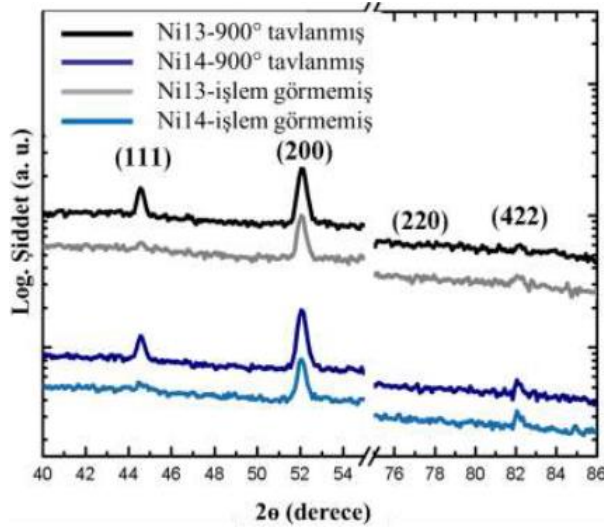
Şekil 54. Ni9 ve Ni11 (a), Ni10 ve Ni12 filmlerinin tavlama öncesi ve 900 °C'de tavlandıktan sonraki XRD $\theta - 2\theta$ ölçümleri.

Ni9 ve Ni11 filmlerinde, 230 nm kalınlığındaki SiO₂ tampon katman kullanılmıştır. Ni10 ve Ni12 kodlu filmlerde ise 1µm kalınlığındaki SiO₂ tampon katman kullanılmıştır (**Tablo 2**). Kalın olan tampon katman kristallenmeyi arttırmaktadır. Mavi çizgi ile gösterilen Ni9 ve Ni10 filmleri Al₂O₃ tampon katmana sahiptir. Ni11 ve Ni12 filmleri ise siyah çizgilerle gösterilmektedir (**Şekil 54**). Tavllanmış Ni11 filmin XRD sonucu NiO piki için iyi bir örnektir. Bu film tampon katmansız olduğundan 43.3°deki pik NiO'ye aittir. Bu dört film de tavlansız iken polikristal yapıya sahiptir ve tavlama işlemi sonrası (220) yönelimi artmaktadır. Ayrıca, tavlama sonrası pik pozisyonları yukarı kaymıştır. Bunun nedeni ise, NiO değildir. NiO piki $2\theta = 75.6^\circ$ 'de dir. Ni9, Ni10, Ni11 ve Ni12 filmleri ~400 nm kalınlığında Ni filme sahiptir. Pik pozisyonundaki kayma miktarı gerilmenin bir ölçüsüdür. İnce filmdeki gerilme şu formülden hesaplanabilir:

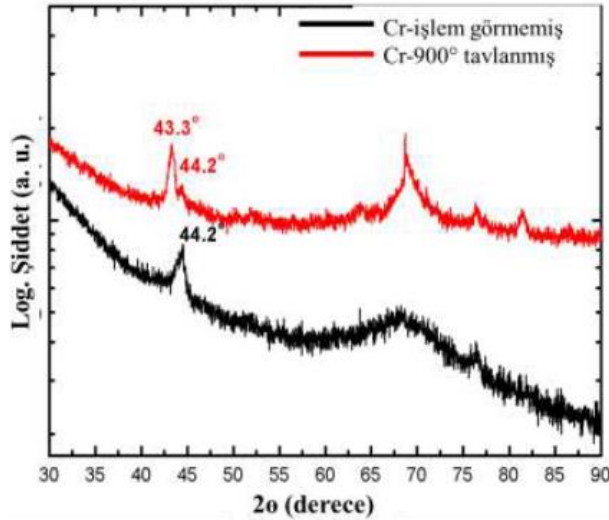
$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta}$$

Burada β pikin yarı maksimumdaki açıklığı (FWHM) değeridir. θ ise Bragg açısıdır. Bu bağıntıya göre yüksek Bragg açılarında pik pozisyonunda kaymanın daha fazla olması beklenir. Gerilme, film ve taban arasındaki örgü uyumsuzluğundan kaynaklı enerjinin toplanmasından dolayı oluşur. Filmin kalınlığının artması, örgü kusurlarının oluşmasıyla

sisteme fazladan enerji salınmasına neden olur. Ayrıca tavlama işlemi sırasında da sisteme fazladan enerji verilmekte ve sistemin FCC yapının örgü parametresini gererek bu enerjiyi saldığı düşünölmektedir. Böylece ortorombik (küp olmayan FCC) kristal yapı oluşur. Böylece, gerilme fazladan enerjinin salınmasıyla azalmaktadır. Aynı etki, tanecik boyutunun artması ile de artmaktadır. Filmin kalınlığının artması, filmin örgü sabitinin azalmasıyla gerilmenin de azalmasına neden olur. Tavlama ile gerilme azalması Ni9 ve Ni10 için sırasıyla %52 ve %38; Ni11 ve Ni12 için sırasıyla %44 ve %31'dir. Sonuç olarak, Al₂O₃ tampon katmanının gerilmeyi azaltmada daha etkin olduğu söylenebilir.



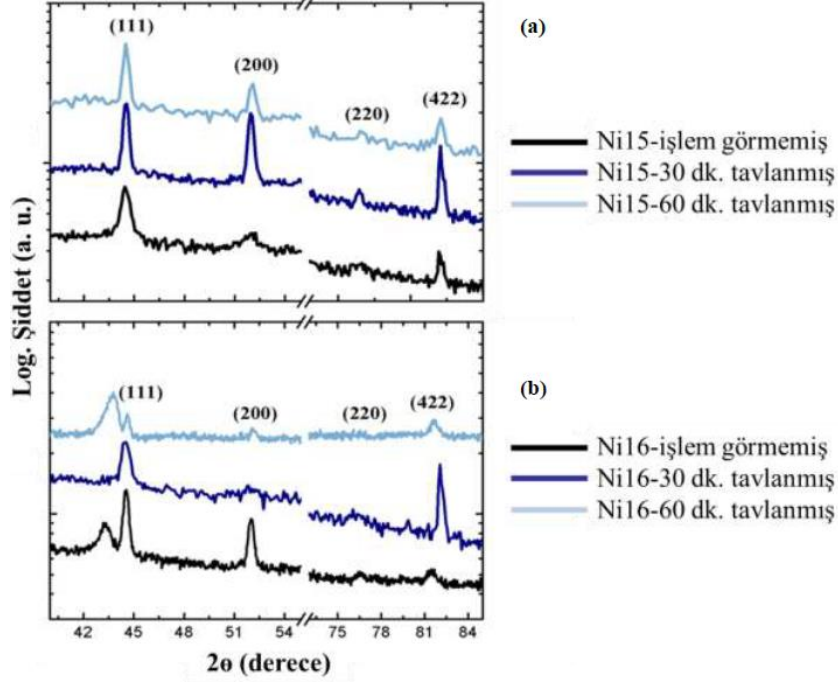
Şekil 55. Ni13 ve Ni14 filmlerinin tavlama öncesi ve 900 °C'de tavlandıktan sonraki XRD $\theta - 2\theta$ ölçümleri.



Şekil 56. ~ 30 nm kalınlığındaki Cr filmin tavlama öncesi (siyah çizgi) ve 900 °C'de tavlandıktak sonraki (kırmızı çizgi) XRD $\theta - 2\theta$ ölçümleri.

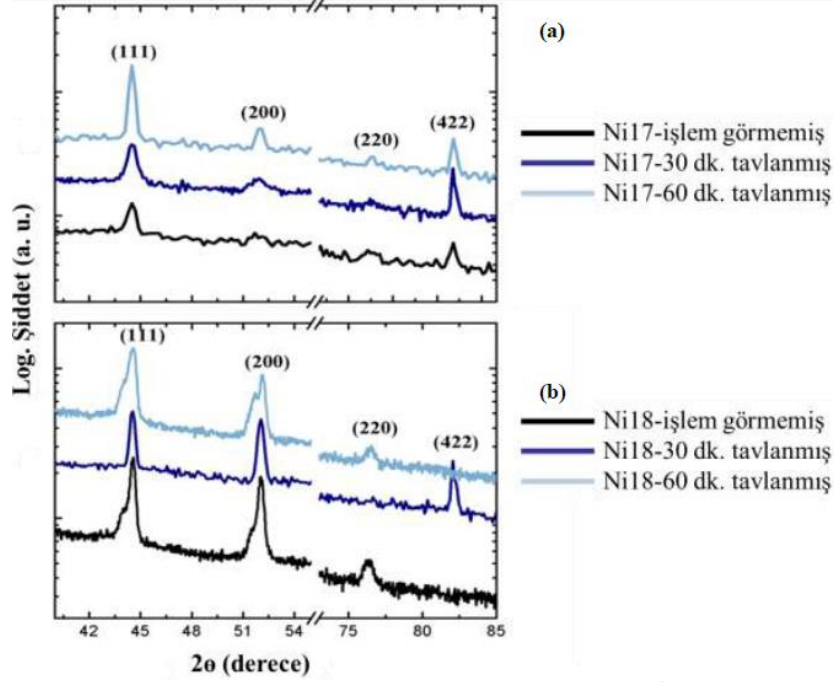
Ni13 ve Ni14 kodlu filmlerin büyütölməsi, taban 450 °C sıcaklığa ısıtılarak yapılmıştır ve bu filmler (200) yönelimine sahiptir. Bu filmlerde tampon katman kalınlığının yönelimde bir etkisi gözlenmemiştir.

Yukarıda bahsedildiği şekilde Ni altına Cr katmanları da büyütülmüştür. $2\theta=44.2^\circ$ deki karakteristik Cr piki **Şekil 56**'de görülmektedir. Film 900°C ' de tavlendiğinde Cr adeziv katmanın etkisi XRD spektrumunda görülmektedir.



Şekil 57. Ni15 (a), Ni16 (b) filmlerinin tavlama öncesi ve 900°C 'de 30 ve 60 dakika tavlandıktan sonraki XRD $\theta - 2\theta$ ölçümleri.

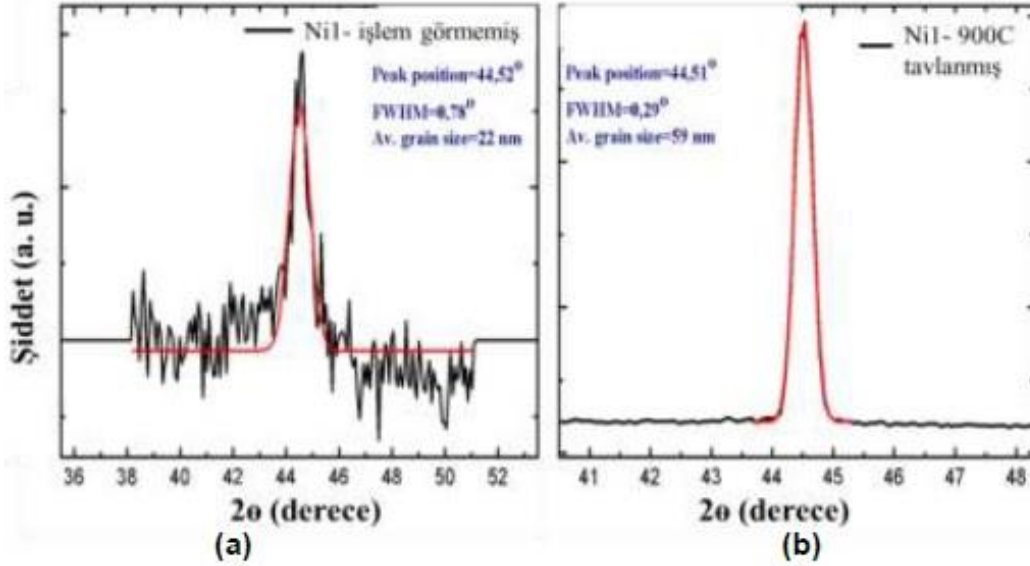
Tavlama öncesi Ni15-16-17-18 kodlu filmler tavlama sonrasına göre daha kuvvetli (111) yönelimine sahiptir (**Şekil 57** ve **Şekil 58**). Ni15 filminin yapısı Si($500\mu\text{m}$)/ SiO₂($1\mu\text{m}$)/ Al₂O₃(40nm)/ Cr(10nm)/ Ni(400nm) şeklinde olup, Ni16 filmi 450°C sıcaklık altında büyütülmüştür. Ni17 filminin yapısı ise Si($500\mu\text{m}$)/ SiO₂($1\mu\text{m}$)/ Cr(10nm)/ Ni(400nm) şeklinde olup, Ni18 filmi 450°C sıcaklık altında büyütülmüştür. 450°C taban sıcaklığında büyütülüp, tavlammamış filmler Ni16 (**Şekil 57b**) ve Ni18 (**Şekil 58b**) (200) yönelimine sahiptir. Bu sonuç Ni13 ve Ni14 filmleri ile de uyumludur. Fakat Ni13 ve Ni14 filmleri tampon katman olmadan daha kuvvetli (111) piklerine sahiptirler. Sonuç olarak, yalnızca Cr adeziv katman tabanın ısıtılmasıyla (200) yönelimine sahip olma etkisini azaltmadığı söylenebilir (**Şekil 58b**).



Şekil 58. Ni17 (a), Ni18 (b) filmlerinin tavlama öncesi ve 900 °C’de 30 ve 60 dakika tavlandıktan sonraki XRD $\theta - 2\theta$ ölçümleri.

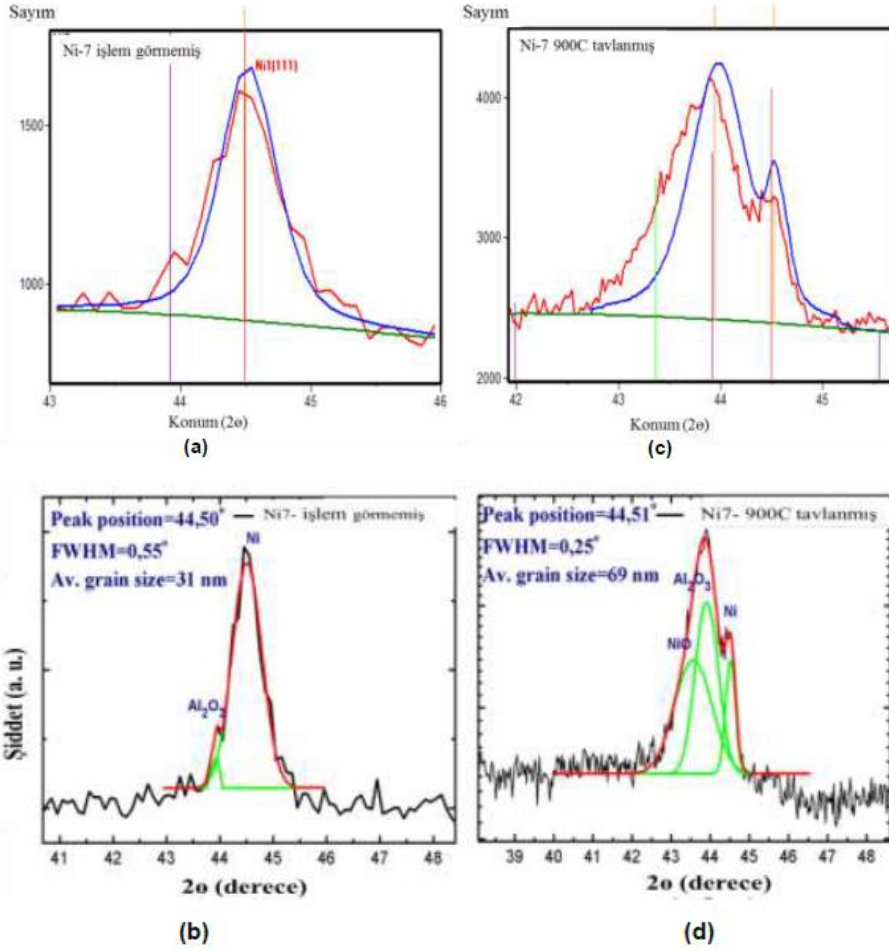
Ni13 ve Ni14 filmlerinin aksine tavlama işlemi 60 dakika boyunca yapıldığında, Cr adeziv katmanı (200) yönelimini engellemekte ve daha kuvvetli (111) piklerinin görülmesini sağlamaktadır. Ni7-10 ve Ni15-18 kodlu filmler karşılaştırıldığında kristal yönelimi üzerine Cr katmanının etkisinin Al_2O_3 katmandan daha fazla olduğu saptanmıştır. Sadece Al_2O_3 tampon katmanı olan Ni9 ve Ni10 filmleri ve tampon katmanı olmayan Ni11 ve Ni12 filmleri karşılaştırılarak tampon katmanın (111) yönelimine olumlu etkisi olduğu görülmektedir. Tavlama sonrası Ni9-12 filmleri (220) yönelimine sahip olurken Ni15-18 filmleri çoğunlukla (111) yönelimine sahiptir. Taban ısıtılmadan yapılan büyütmelemede, 30 dakika tavlama tüm yönelimlerde polikristal kaliteyi artırır Tavlama süresini arttırmak (111) yönelimine tercihi de arttırmaktadır. Filmlerdeki yönelim tercih ve tanecik boyutlarındaki tavlama ile değişme kantitatif olarak belirlenmiştir. Bunun için (111) yöneliminde kristallerin ortalama tanecik boyutları X-Pert HighScore ve Origin programları ile Scherer formülü kullanılarak belirlenmiştir.

Şekil 59 (a)'da Origin programı data analizi ile oluşturulmuş, tampon katmanı olmadan büyütülmüş Ni1 filmi için fit görülmektedir. Bu Ni film FCC yapıya sahiptir, baskın olarak (111) yöneliminde büyümüş ve $2\theta = 44.5^\circ$ 'de iyi tanımlanmış bir (111) piki görülmektedir. Şekil 59'da gürültülü deneysel ölçüm nedeniyle doğru fit için arka plan çıkarılmıştır ve fit den FWHM 0.78° olarak bulunmuştur. Ni (111) yönelimindeki hesaplanan ortalama tanecik boyutu 22 nm dir ve bu değer X-Pert HighScore yazılımı ile hesaplanan tanecik boyutu ile oldukça uyumludur. Ni1 filmi 900 °C’ de tavlandıktan sonra, tanecik boyutu 59 nm ye çıkmıştır.



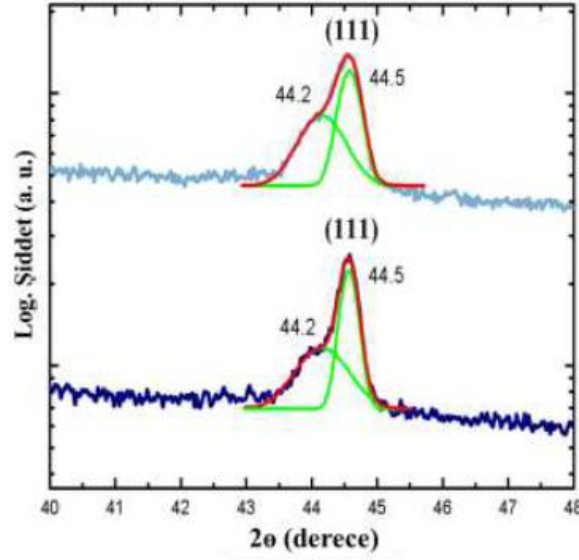
Şekil 59. Origin data analizi ve grafik yazılım programı ile fit edilen XRD piklerinin (a) büyütülen ve (b) 900 °C'de tavlanan Ni filmlerin grafiği. Kırmızı çizgiler hesaplanan profili ve çıkarılan arka planı gösterir.

Şekil 60 (a, b)' de Origin programı ile hesaplanan, Al_2O_3 tampon katman ile büyütülmüş Ni7 filmin XRD grafiği, Şekil 60 (c, d)' de ise 900 °C'de tavlanan Ni7 filmin grafiği görülmektedir. Şekil 60 (c)'den görüldüğü gibi, pikin sol tarafında bir omuz belirmiştir. Bu yüksek olasılıkla, tavlama sonrası XRD ölçümleri sırasında uygulanmadığından film oksitlenmesi dolayısıyladır. Bu nedenle, bu tür fazlardan piklere sahip olan pikler oksitlenme, alt tabaka ve tampon katman gibi tüm faktörler göz önüne alınarak incelenmiştir. Bu açılarda tampon katmanlardan sinyal almak yüksek olasılıktır. Şekil 60(c)'deki $2\theta=44.3^\circ$ 'de dikey yeşil çizgi kübik NiO (200) kristalini ifade eder. Dikey mor çizgiler rhombohedral Al_2O_3 (113) kristaline aittir. Kübik Ni (111) dikey kırmızı çizgi ile gösterilmiştir. Ni7 filmi ayrıca Al_2O_3 tampon katmanından dolayı $2\theta=43-44^\circ$ civarında bir pike sahiptir. Ayrıca, x-ışınları, Ni parçacıklarının tavlama sonrası topraklanmasından dolayı tavlammamış Ni filme göre daha fazla Al_2O_3 tampon katmanından ve SiO_2 alt tabakasından sinyal alır. Çeşitli tiplerdeki Al_2O_3 kristal yapınının hesaplanan pikleri $2\theta=43.9^\circ$ da mor çizgiye yakındır. Bu yüzden, yüzeyde birden fazla Al_2O_3 kristal yapıları mevcuttur. Ni (111)'in karakteristik piki $2\theta=44.3^\circ$ 'de dir.

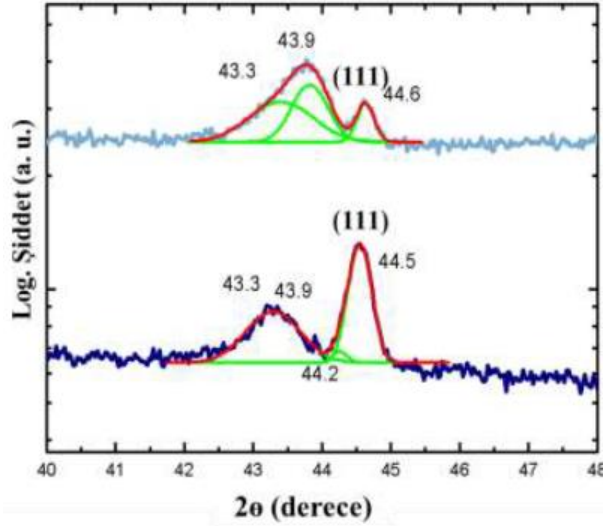


Şekil 60. Fit edilmiş XRD θ - 2θ ölçüm sonuçları, (a) tavlansız (b) tavlansız Ni 7 film (c,d) XPert HighScore peak search software ile hesaplanmış potansiyel NiO ve Al₂O₃ (a,c) mavi çizgi hesaplanmış profil ve yeşil çizgi arkaplandır.

Şekil 60 c ve d, $2\theta=44^\circ$ civarındaki deneysel ölçüm Lorentz benzetimi kullanılarak fit edilmiş XRD profilleri ve Origin data analizi grafik yazılımı kullanarak hesaplanan Ni (111) pikinin FWHM değeri, tanecik boyutu ve pik pozisyonlarını göstermektedir. Tavlansız Ni filmin tersine, tavlansız Ni filmin ölçümü oldukça gürültülüdür. Bu yüzden fit kalitesi (R^2) sırası ile 0.991 ve 0.999 dur. Tavlansız Ni7 filmin (111) yönündeki 2θ pozisyonu 44.50° , FWHM değeri 0.55° ve Ni (111) ortalama tanecik boyutu 69 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 61. Ni18 filmin fit edilmiş XRD ölçümleri. Koyu mavi çizgi tavlansız Ni18 filmi, açık mavi çizgi 900 °C de 60 dakika tavlansız Ni18 filmi gösterir.

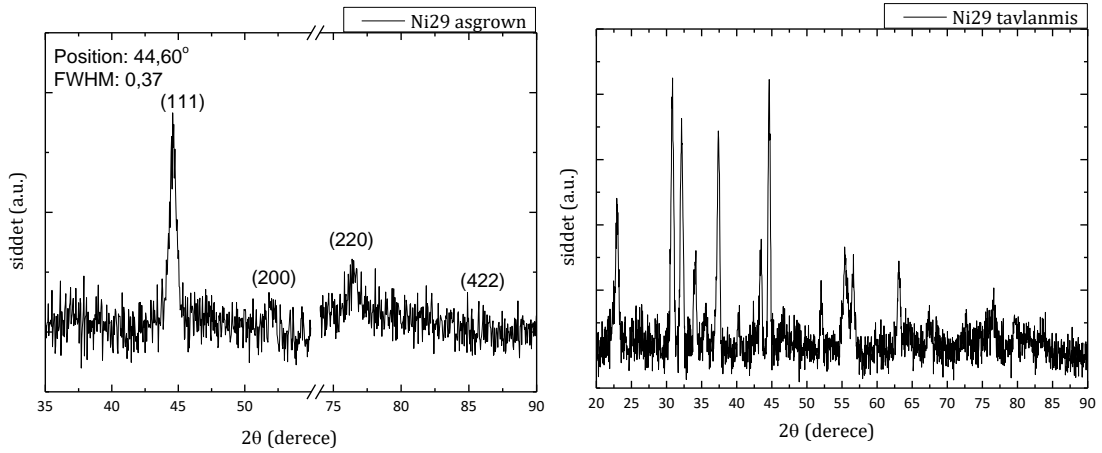


Şekil 62. Ni16 filmin fit edilmiş XRD ölçümleri. Koyu mavi çizgi tavlansız Ni16 filmi, açık mavi çizgi 900 °C'de 60 dakika tavlansız Ni16 filmi göstermektedir.

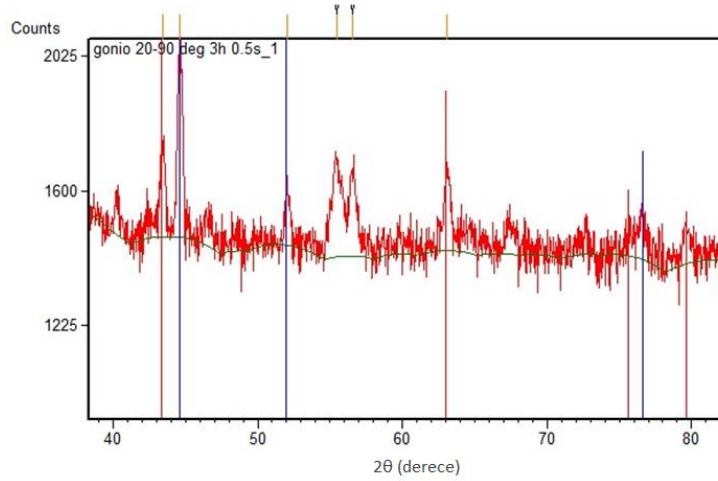
10 nm kalınlığında Cr adeziv katmana sahip Ni18 filmin XRD θ - 2θ ölçümleri, $2\theta=45^\circ$ 'deki Ni (111) piki ve $2\theta=44.2^\circ$ deki Cr (110) piki fit edilerek analiz edilmiştir (**Şekil 61**). **Şekil 62**'de Cr (110) piki $2\theta=44.2^\circ$ 'dir, fakat Ni15 ve Ni16 filmlerinin Al_2O_3 piklerinin şiddeti çok ince olan Cr filmin piklerinden daha baskındır. Ayrıca, daha önce bahsedildiği gibi SiO_2 tampon katmanı NiO yanında $2\theta=43.25^\circ$ 'de bir pike sahiptir.

Tablo 20. XRD θ -2 θ ölçümlerinden elde edilen Ni piklerinin şiddet oranları.

	(111)/(200)	(111)/(220)
Ni22 tavlama öncesi	-	0,53
Ni22 tavlama sonrası	-	-
Ni26 tavlama öncesi	-	1,50
Ni26 tavlama sonrası	-	-
Ni28 tavlama öncesi	6,93	7,29
Ni28 tavlama sonrası	6,98	13,14
Ni29 tavlama öncesi	-	3,32
Ni29 tavlama sonrası	-	-
Ni30 tavlama öncesi	6,30	4,03
Ni30 tavlama sonrası	3,73	-
Ni33 tavlama öncesi	6,59	1,86
Ni33 tavlama sonrası	1,45	0,20
Ni34 tavlama öncesi	7,67	5,38
Ni34 tavlama sonrası	4,53	5,53
Ni35 tavlama öncesi	5,99	2,97
Ni35 tavlama sonrası	-	-
Ni36 tavlama öncesi	5,92	7,61
Ni36 tavlama sonrası	1,44	0,24

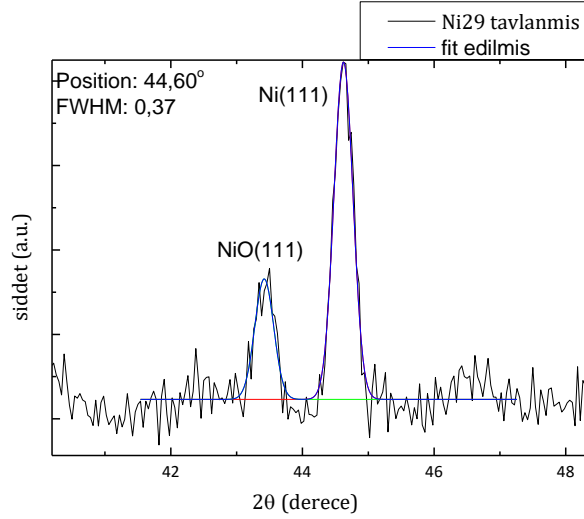


Şekil 63. Tavlama öncesi ve sonrası Ni29 filmlerinin XRD θ -2 θ ölçümleri.

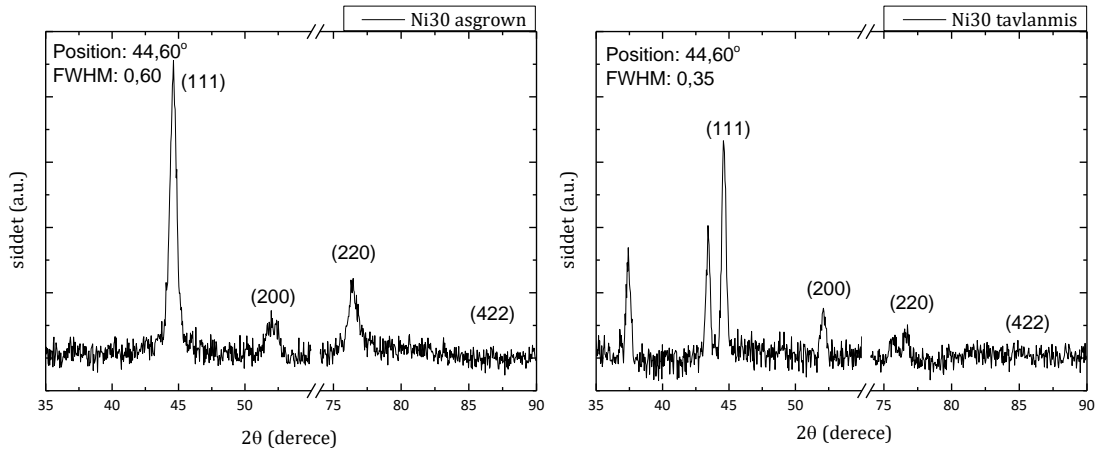


Şekil 64. Tavlama sonrası Ni29 filminin XRD θ -2 θ ölçümleri X'Pert HighScore programı ile analizi.

Şekil 64'da görüldüğü gibi mavi çizgiler X'Pert HighScore programı ile analiz edilen Ni karakteristik piklerini, kırmızı çizgiler ise NiO karakteristik piklerini göstermektedir. İlk raporda verilen XRD analiz sonuçlarıyla uyumlu olarak Ni(111) piki yakınındaki NiO piki $43,3^\circ$ 2θ değerinde görülmektedir. Ayrıca tavlama öncesi ve tavlama sonrası Ni29 filminin ortalama tanecik boyutunun değişmediği görülmüştür.



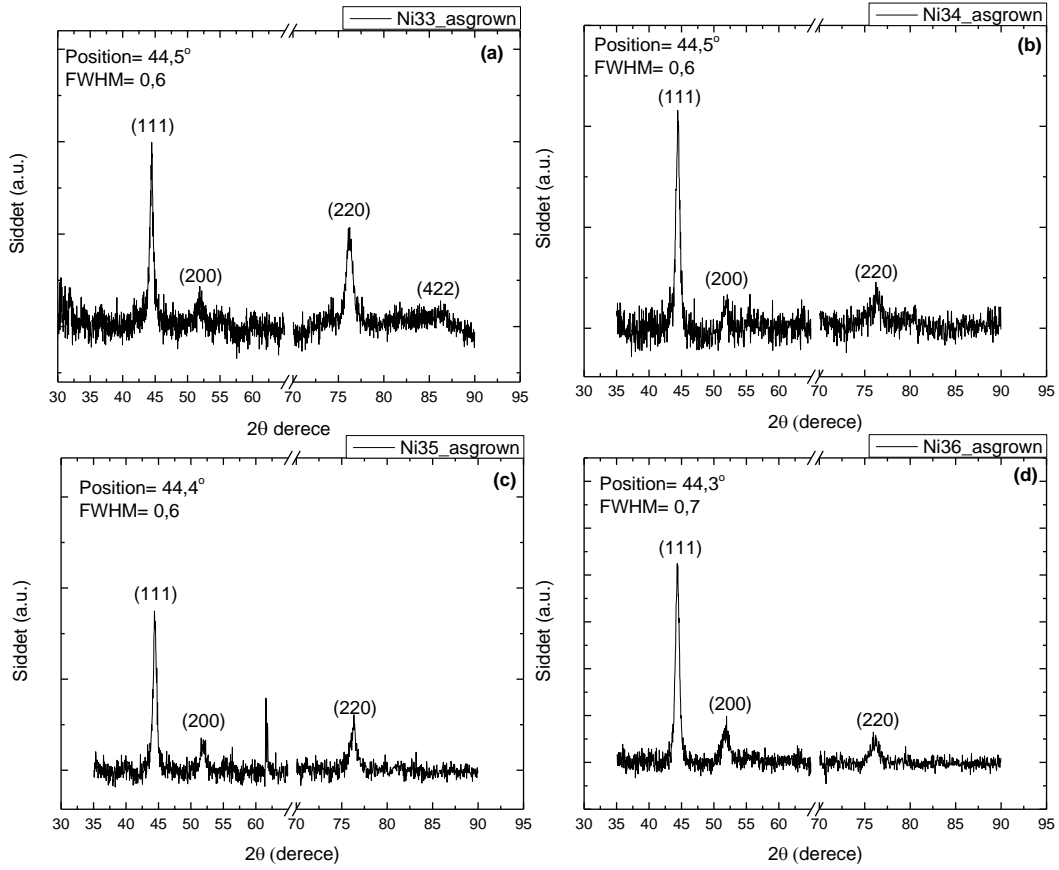
Şekil 65. Ni29 filminin tavlandıktan sonra elde edilen XRD θ - 2θ ölçümleri üzerinde fit edilmiş Ni(111) ve NiO pikleri görülmektedir.



Şekil 66. Tavlama öncesi ve sonrası Ni30 filmlerinin XRD θ - 2θ ölçümleri.

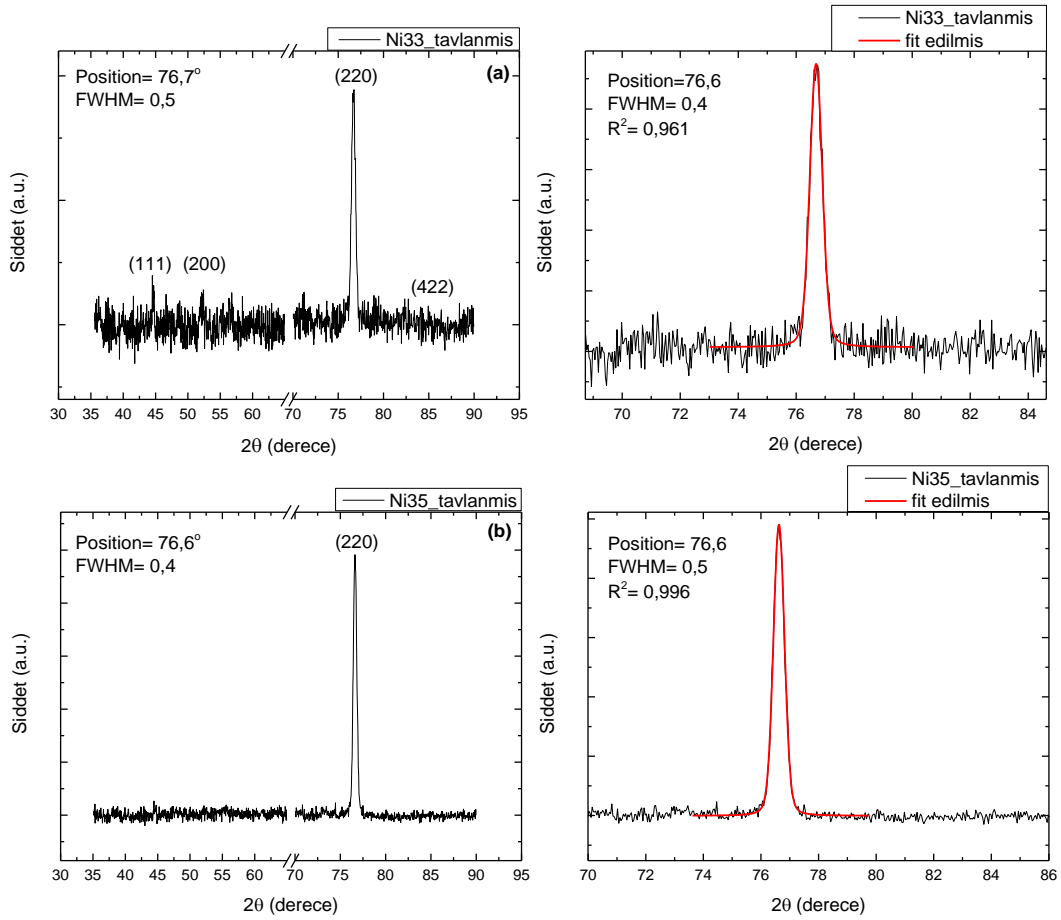
Ni30 filmi SiO_2 katman bulunan taban üzerine tekrarlandığında Ni(111) pik şiddetinin diğer piklere oranının daha yüksek olduğu **Tablo 20**'de da görülmektedir. Ni (111) yönelimindeki hesaplanan ortalama tanecik boyutu 29 nm dir ve film 850°C ' de tavlandıktan sonra, tanecik boyutu 50 nm ye çıkmıştır. Ayrıca safir üzerine büyütülen Ni29 filmindeki gibi $43,4^\circ$ 2θ değerinde NiO piki görülmektedir. Ni33-36 filmlerin kalınlıkları ($\sim 400\text{nm}$) olup, kaplama süresince uygulanan güç değiştirilmiştir. Yukarıda da belirtildiği üzere Ni filmlerin (111) yöneliminde büyümesi için uygulanan güç düşük ve kalınlığın yüksek olması gereklidir. Filmlerin kalınlıkları (111) yönelimi için uygun olan $\sim 400\text{nm}$ olup, kaplama süresince filmlere uygulanan güç değiştirilerek ısı işlem öncesi ve sonrası X ışını kırınımı ölçümleri sonuçlarına

göre tavlama öncesi (**Şekil 67**) tüm filmlerin (111) yöneliminde olduğunu $2\theta=44.5^\circ$ pikinden anlamaktayız.



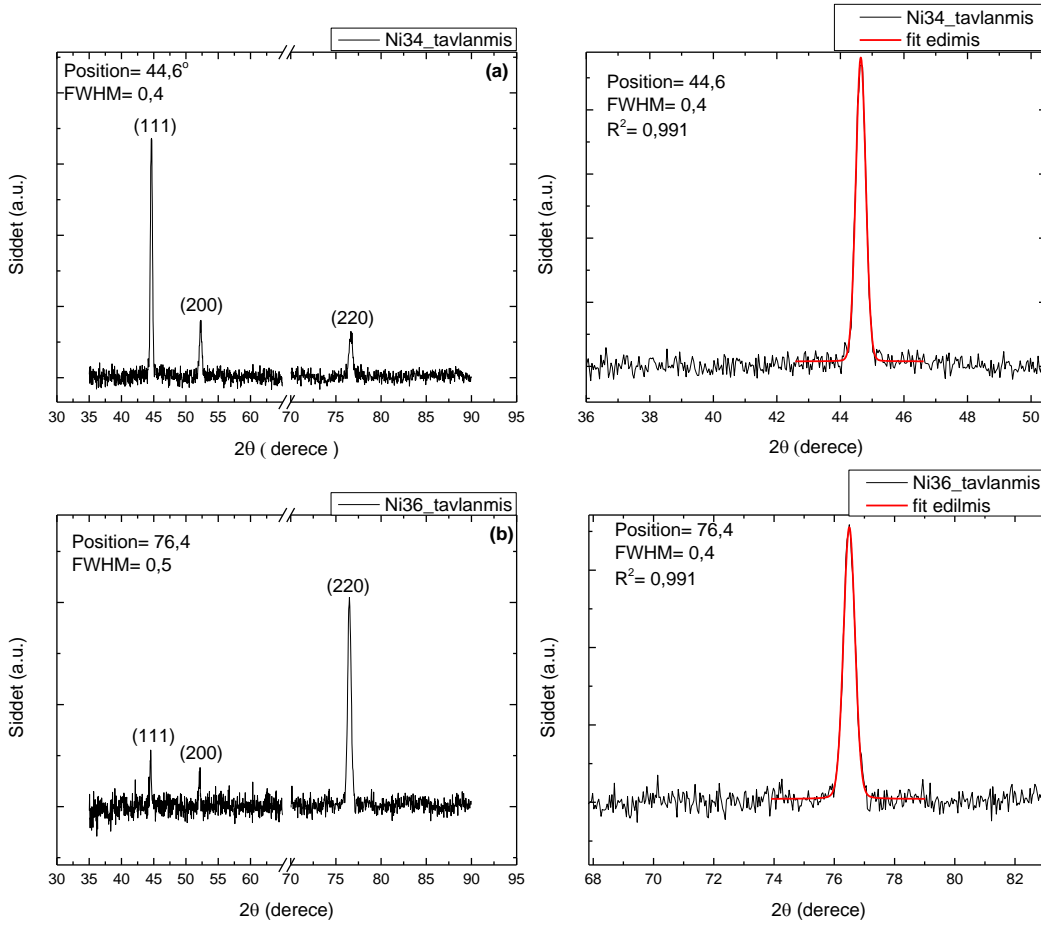
Şekil 67. Tavlama öncesi sırasıyla (a) Ni33, (b) Ni34, (c) Ni35 ve (d) Ni36 filmlerinin XRD θ - 2θ ölçümü.

Ni33 ve Ni35 filmleri sırasıyla 50 watt ve 60 watt güç uygulanarak kaplanan filmlerdir. Filmlerde tavlama öncesi 44.5° de ki Ni (111) piki baskın olmasına rağmen, tavlama sonrası Ni(200) pikinin baskın hale geldiği görülmektedir. Filmler tavlınmamış iken polikristal yapıya sahiptir (**Şekil 67 a-c**) ve tavlama işlemi sonrası (220) yönelimi artmaktadır (**Şekil 68**). Ayrıca, tavlama sonrası pik pozisyonları yukarı kaymıştır. Pik pozisyonundaki kayma miktarı gerilmenin bir ölçüsüdür. Her iki örnek için de Ni film ile oksit taban arasında Al_2O_3 oksit tampon ve Cr yapışma katmanları olması ve ilk raporda da bahsedildiği üzere Ni(200) ve (220) pikleri civarında da ayrıca Al_2O_3 piklerinin görülebilmesi durumunda uygulanan tavlama sıcaklığı ve süresi ile Nikel filmin yüzeyden buharlaştığı, iki veya üç ayrı Al_2O_3 piklerinin girişimi ile de XRD pikinin genişliği ve şiddeti artmış olabilir. Ni33 ve Ni35 filmlerinde Ni(220) yönelimi baskın olduğundan dolayı Ni(111) yönelimine ait tanecik boyutu hesaplanamamıştır.



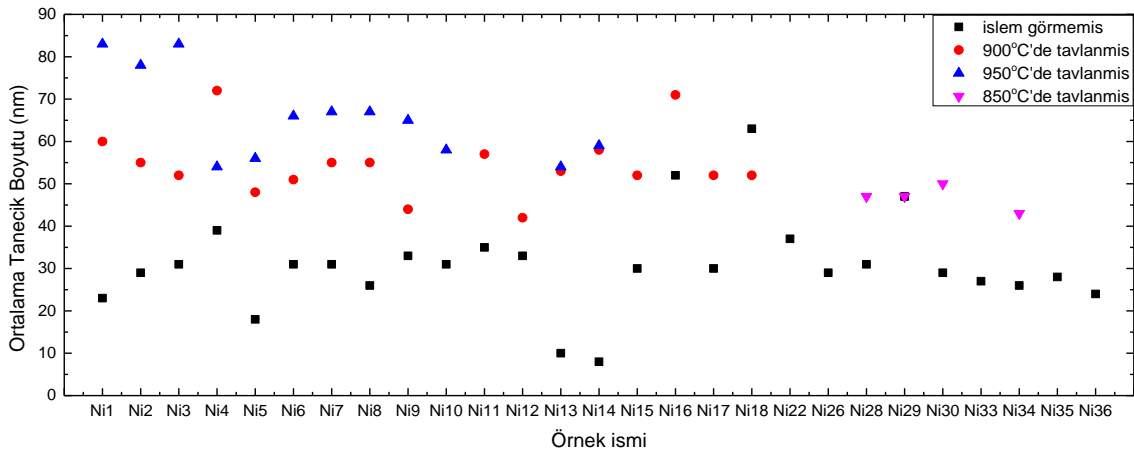
Şekil 68. Tavlama sonrası sırasıyla (a) Ni33 ve (b) Ni35 filmlerinin XRD θ -2 θ ölçümü.

Ni34 ve Ni36 filmlerinde ise uygulanan güç sırasıyla 30 Watt ve 40 Watt'tır. Ni36 filminde tavlama sonrası Ni33 ve Ni35 filmlerinde olduğu gibi Ni(220) pikinin baskın hale geldiği ve bu filmin polikristal yapıyı koruduğu görülmektedir. Ni34 filminin ise (111) yönelimini daha çok tercih ettiği görülmüştür (**Şekil 69**). Ayrıca bu filmin Tavlama sonrası pik pozisyonunda neredeyse hiç kayma gözlenmemesine rağmen FWHM değeri %15 küçülmüş, kristal kalitesi artırılmıştır. Örneklerde tavlama sonrası $2\theta=43.5^\circ$ değerinde çıkan NiO pikine rastlanılmamıştır. Ni34 filminin, Ni (111) yönelimindeki hesaplanan ortalama tanecik boyutu 26 nm dir ve filmin 850 °C'de tavlandıktan sonra, tanecik boyutu 43 nm ye çıkmıştır.



Şekil 69. Tavlama sonrası sırasıyla (a) Ni34 ve (b) Ni36 filmlerinin XRD θ -2 θ ölçümü.

Yukarıda bahsedildiği şekilde tüm filmlerin tavlama öncesi ve sonrası XRD ölçümleri analiz edilerek Ni filmlerin (111) yöneliminde hesaplanan ortalama tanecik boyutları bulunmuştur (Şekil 70).



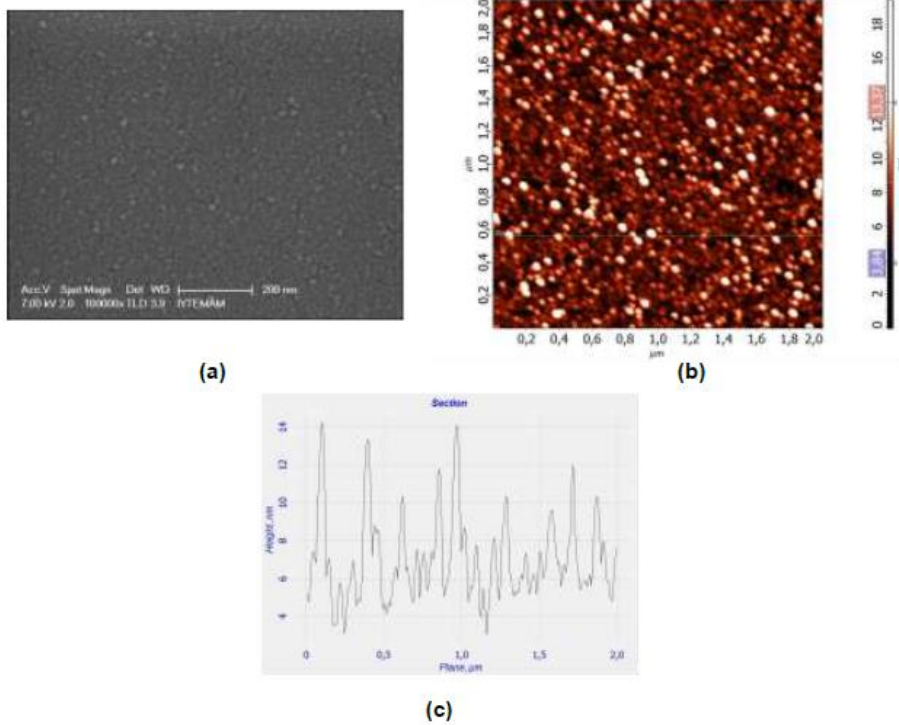
Şekil 70. Tüm örnekler için Ni (111) hesaplanan tanecik boyutu.

Daha önce bahsedildiği gibi, literatürde grafen büyütmesi için Ni (111) yönelimi öne çıkarılmaktadır. Bu nedenle bu yönelimde tanecikleri daha büyük olan film daha yoğun bir

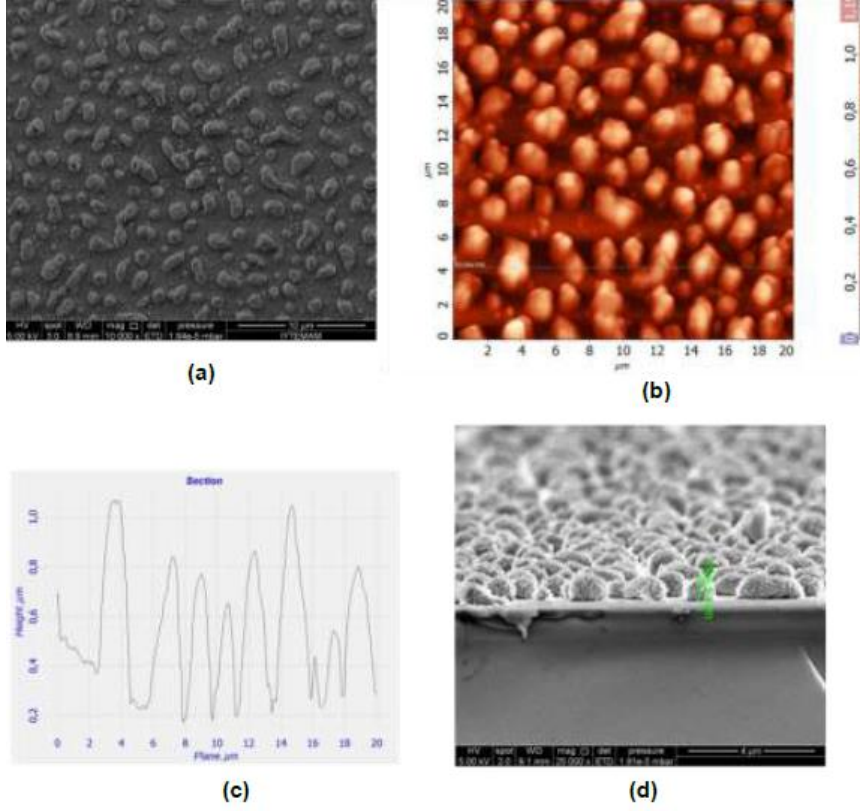
şekilde grafen büyütülebilmek için önemlidir. Deneylerimizde grafen büyütme sıcaklığı tavlama sıcaklığıyla aynı tutulmuştur. Ni 1-6 filmleri arasında, tavlınmamış ve 900 °C'de tavlınmış, 3.0 mTorr basınçta ve en kalın olarak büyütülen Ni4 filmleri en büyük (111) taneciklerine sahiptir. Diğer taraftan, işlem görmemiş ve 850 °C'de tavlınmış Ni34 filmi en küçük (111) taneciklere sahiptir. Yani artan sıcaklık, fazla ısı enerjisi nedeniyle film yapısında değişime yol açmaktadır. Ni7 ve Ni8 filmleri arasında önemli bir fark yoktur. Ama yine de tavlınmamış filmlerin tanecik boyutlarını karşılaştırarak, ince tampon filmlerin kristallenme için daha iyi olduğu söylenebilir.

4.1.2 İnce Filmlerin AFM ve SEM ile Karakterizasyonları

Tüm büyütme ve tavlama işlemleri ayrıca SEM ve AFM ile yapısal, EDX ile elementel analize tabi tutulmuştur. Yapısal incelemelerde AFM ve SEM sonuçları birbiri ile oldukça uyumlu sonuçlar vermiştir. Tavlama sonucunda oluşan büyük topraklar ve Ni ile güçlü bir şekilde etkileşen AFM uçları nedeniyle AFM ölçümleri oldukça zorlukla gerçekleştirilmiştir. Tavlınmamış ve 900 °C'de tavlınmış Ni1 filmin SEM mikrografları AFM topografik görüntüleri ile uyumludur. Termal tavlama sonrası polikristal Ni yüzeyi çok tanecikli bir görünüm almıştır. Tavlama yapılarak tanecik boyutu büyütülmüş ve Ni filmin topraklanması, yüzeye yapışmaması nedeniyle yüzeyde büyük parçacıkların oluştuğu görülmektedir.

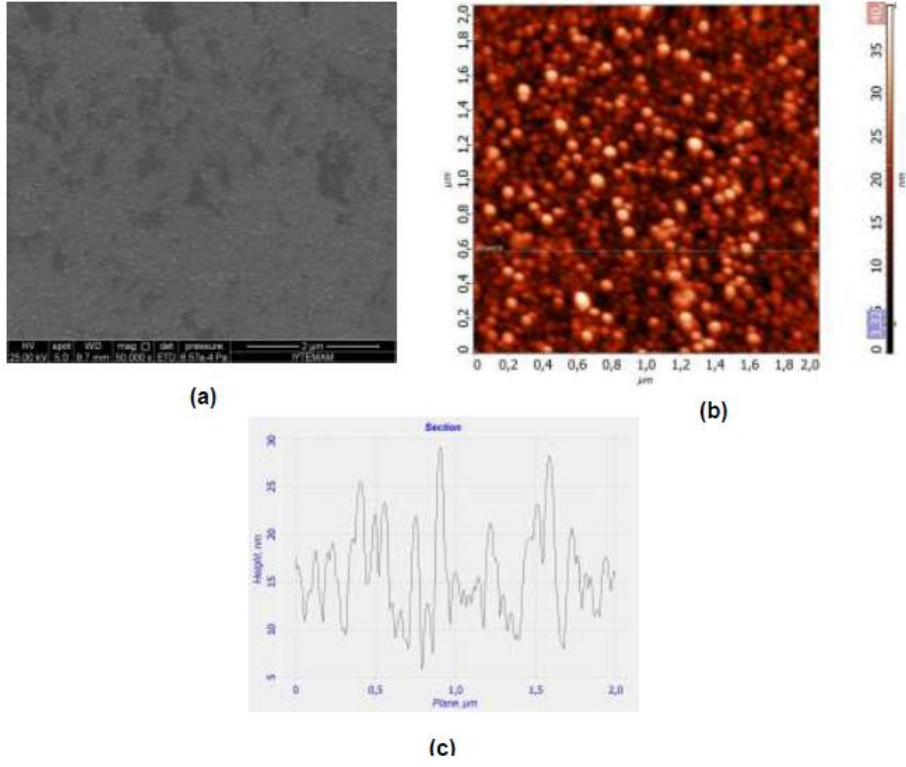


Şekil 71. SEM mikrografi (a), AFM topografik görüntüsü (b), tavlınmamış Ni1 filmin topografik görüntü üzerinde çizginin tanecik analizi (c).



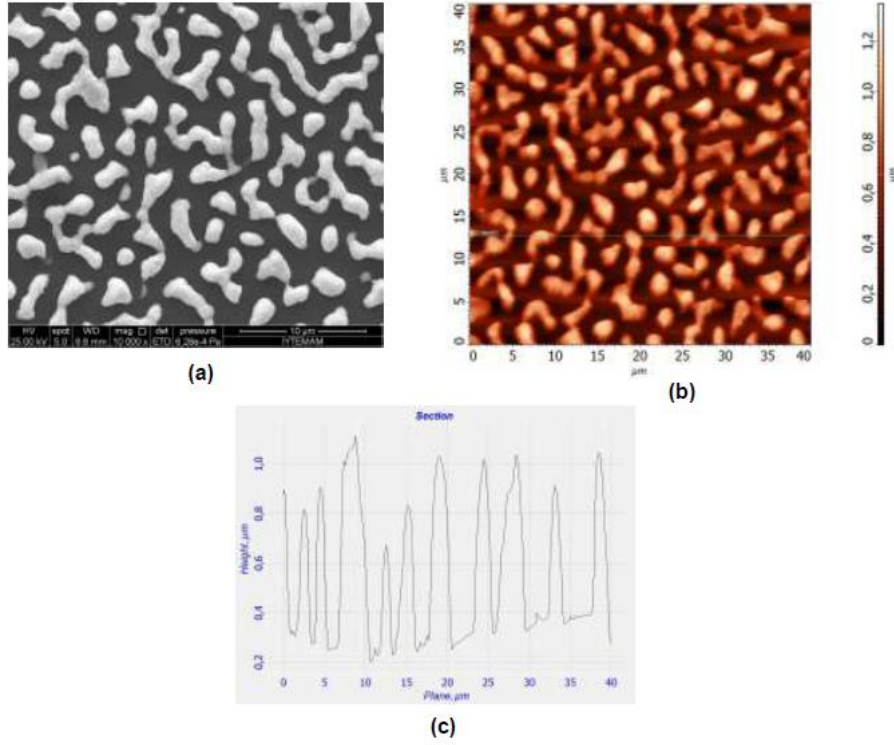
Şekil 72. SEM mikrografi (a), AFM topografik görüntüsü (b), 900 °C tavllanmış Ni1 filmin topografik görüntü üzerinde çizginin tanecik analizi (c) ve SEM mikrograf kesiti (d).

Şekil 71 ve **Şekil 72 c**'den görüldüğü gibi tavlama ile Ni parçacıklarının yüksekliği oldukça artmıştır. Aynı şekilde tavlama ile tanecik boyutu da kabaca 2 kat artmıştır (**Şekil 70**).



Şekil 73. SEM mikrografi (a), AFM topografik görüntüsü (b), 900 °C’de tavlansmamış Ni4 filmin topografik görüntü üzerinde çizginin tanecik analizi (c).

Ni 1-6 filmleri arasında, Ni1 filmi en ince olanı, Ni4 filmi ise en kalın olanıdır. Tavlansmış ve tavlansmamış durumlarında, film kalınlığı arttığında, Ni parçacıkların ortalama yüksekliği ve yüzey pürüzlülük değerleri de artmıştır (**Şekil 74** ve **Şekil 75**).



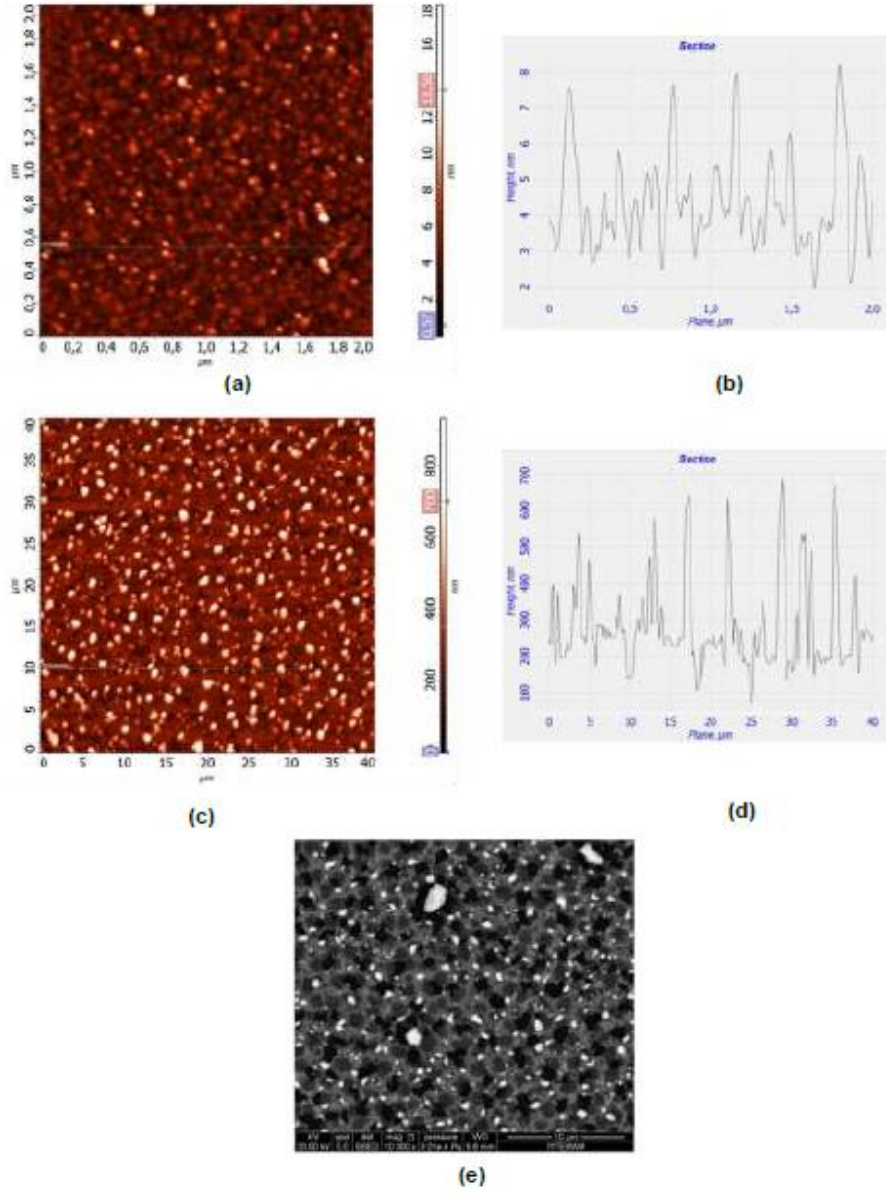
Şekil 74. SEM mikrografi (a), AFM topografik görüntüsü (b), 900 °C’de tavllanmış Ni4 filmin topografik görüntü üzerinde çizginin tanecik analizi (c).

Tablo 21’de görüldüğü gibi, yüzey pürüzlülüğü (RMS değeri), ortalama Z değeri ve film kalınlığı arasında bir ilişki vardır. Fakat 900 °C’de tavllanmış diğer filmlerde böyle bir ilişki tanımlamak söz konusu değildir (**Tablo 22**).

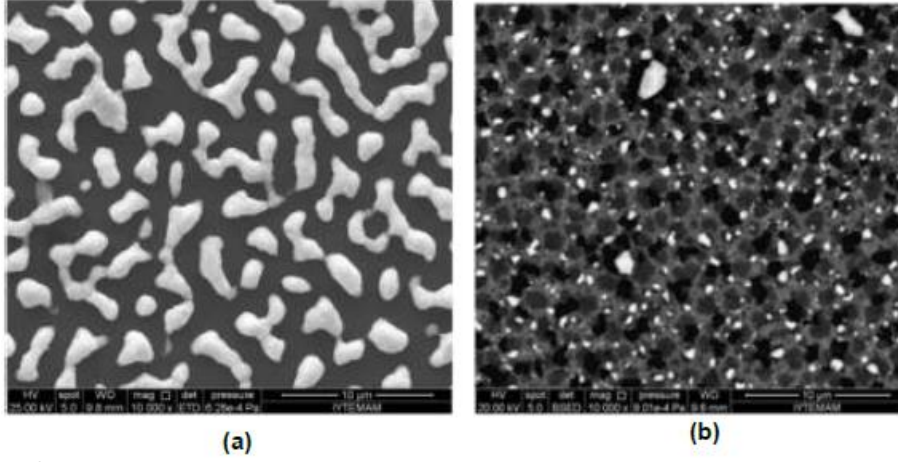
Tablo 21. 900 °C’de tavllanmış ve tavlansız Ni1-6 filmlerin yüzey pürüzlülük (RMS), parçacıkların ortalama yüksekliği ve kalınlık değerleri.

Örnek Adı	Kalınlık (nm)	İŞLEM GÖRMEMİŞ		TAVLANMIŞ	
		RMS (nm)	Ortalama Z (nm)	RMS (nm)	Ortalama Z (μm)
Ni1	~100	2.2	10.7	209.5	0.73
Ni2	~160	3.9	19.8	288.4	0.94
Ni3	~200	4.5	19.9	295.3	0.89
Ni4	~230	5.8	22.5	297.1	0.87
Ni5	~200	4.8	21.7	312.1	1.09
Ni6	~130	2.8	13.6	211.2	0.79

AFM ve SEM görüntüleri **Şekil 75’de** verilen Ni7 ve Ni8 arasında önemli bir fark görülemez. Fakat **Tablo 22’de** görüldüğü gibi, tavlansız ve tavlansız Ni7 filmi, ince Al₂O₃ katmanına, düşük yüzey pürüzlülüğüne ve ortalama yüksekliğe sahiptir. Bu değerler XRD sonuçlarıyla da uyumludur.

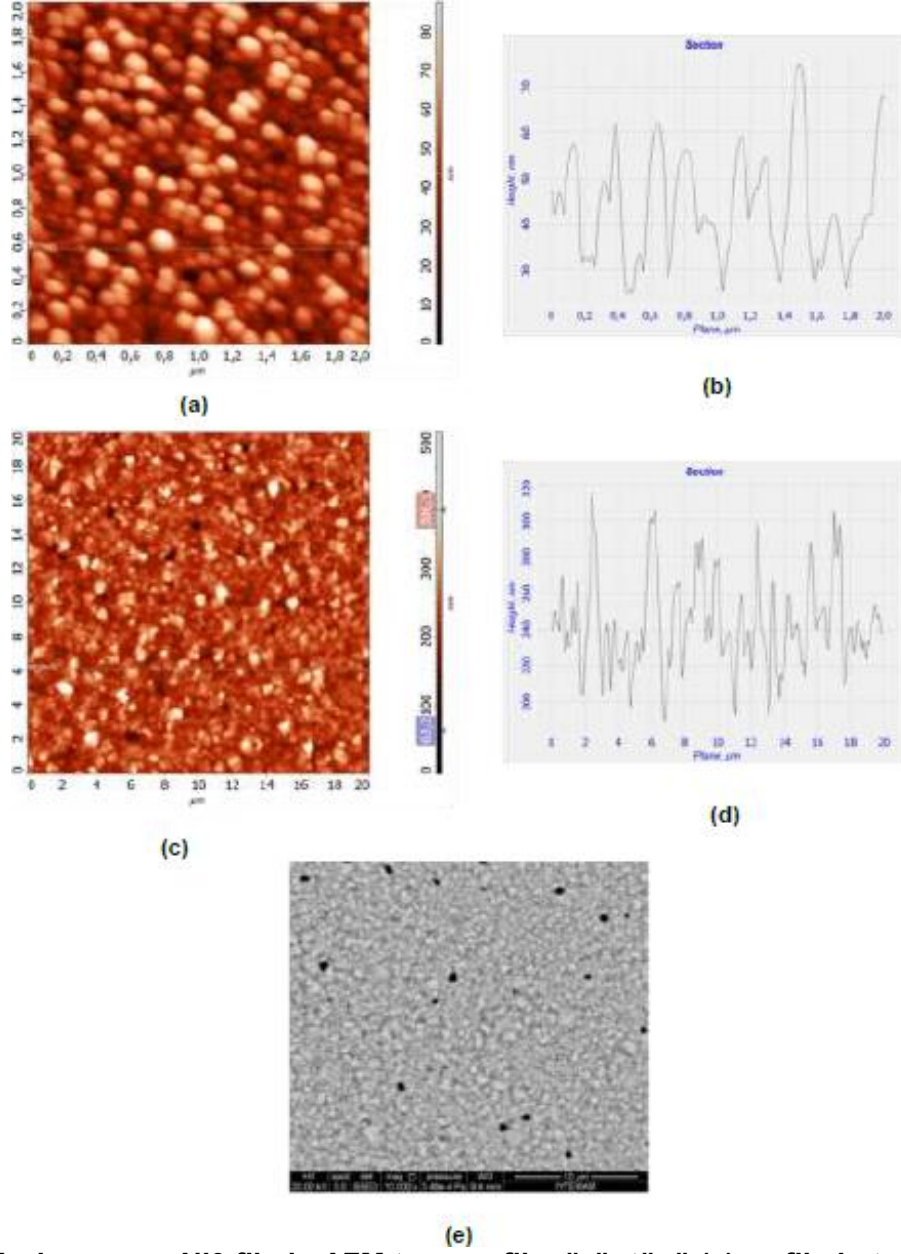


Şekil 75. Tavlanmamış Ni7 filmin AFM topografik görüntüsü (a) ve filmin topografik görüntü üzerinde çizginin tanecik analizi (b) 900 °C'de tavlanmış Ni7 filmin AFM topografik görüntüsü (c), filmin topografik görüntü üzerinde çizginin tanecik analizi (d) ve SEM mikrofrafı (e).

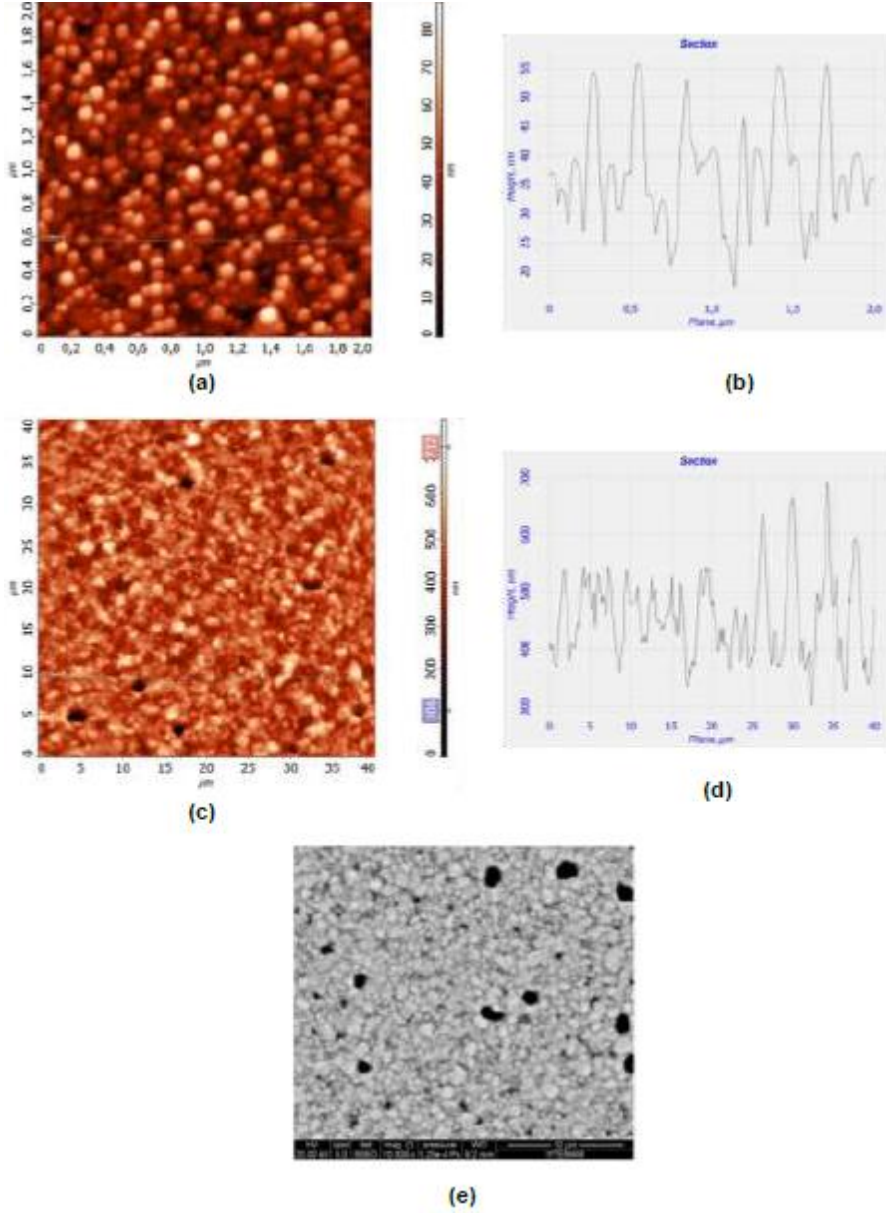


Şekil 76. 900 °C tavllanmış Ni1 (a) ve Ni7 (b) filmin SEM mikrografı.

Ni1 filmi, 3mTorr basınç altında SiO_2 üzerine 100 nm kalınlığında büyütülmüştür. Ni7 filmi ise SiO_2 üzerine 30 nm Al_2O_3 tampon katmanından ve 100 nm Ni oluşmuştur. Tampon katman Ni filmin yüzeye daha iyi yapışmasını sağlamaktadır (**Şekil 76**). Sonuç olarak, yüzey pürüzlülüğü ve Ni parçacıkların ortalama yüksekliği tampon katman kaplanarak azaltılabileceği söylenebilir. Ni9 ve Ni10 filmleri, Ni7 ve Ni8 filmlerine göre daha kalındır ve 56 nm kalınlığında Al_2O_3 tampon katman ve 400 nm Ni filme sahiptir (**Tablo 2**). Artan Ni filmin kalınlığı yüzeyde tavlama sonrası daha büyük parçacıkların oluşmasına neden olurken, ortalama tanecik boyutunun değişmediği görülmüştür.

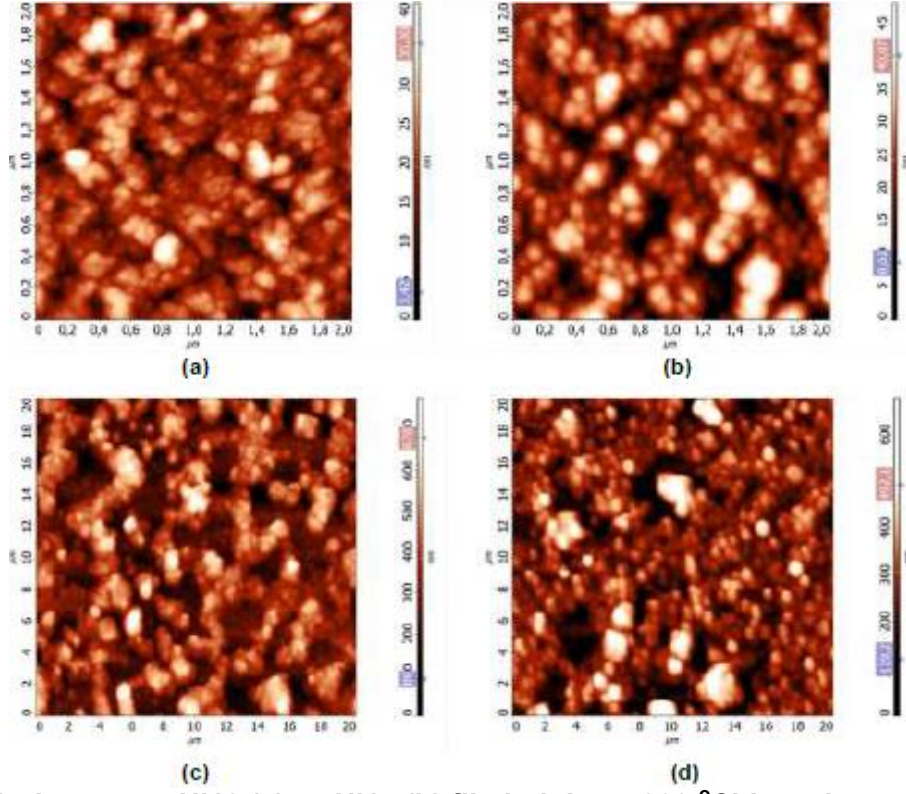


Şekil 77. Tavlanmamış Ni9 filmin AFM topografik görüntüsü (a) ve filmin topografik görüntü üzerinde çizginin tanecik analizi (b) 900 °C'de tavlanmış Ni9 filmin AFM topografik görüntüsü (c), filmin topografik görüntü üzerinde çizginin tanecik analizi (d) ve SEM mikrografi (e).



Şekil 78. Tavlanmamış Ni11 filmin AFM topografik görüntüsü (a) ve filmin topografik görüntü üzerinde çizginin tanecik analizi (b) 900 °C'de tavlanmış Ni11 filmin AFM topografik görüntüsü (c), filmin topografik görüntü üzerinde çizginin tanecik analizi (d) ve SEM mikrofrafı (e).

Ni11 ve Ni12 filmleri, Ni7 ve Ni8 filmlerinden daha kalındır, Ni9 ve Ni10 filmlerinin aksine, bunlarda tampon katman yoktur ve direkt SiO₂ üstüne yaklaşık 400 nm kalınlığında büyütülmüştür. Ni11 ve Ni12 filmleri benzer AFM ve SEM sonuçlarına sahiptir. Artan Ni filmin kalınlığı tavlama sonrası yüzeyde büyük parçacıkların oluşmasına neden olurken, hesaplanan ortalama tanecik boyutunun değişmediği görülmüştür. Fakat tavlanmış Ni11 ve Ni12 filmlerinin yüzey pürüzlülüğü ve ortalama parçacık yüksekliği, tampon katmana sahip Ni9 ve Ni10 filmlerine göre 2 kat artmıştır. Bu sebeple, Al₂O₃ tampon katmanı yüzey pürüzlülüğünün ve ortalama tanecik yüksekliğinin azaltılmasında etkili olduğu söylenebilir.

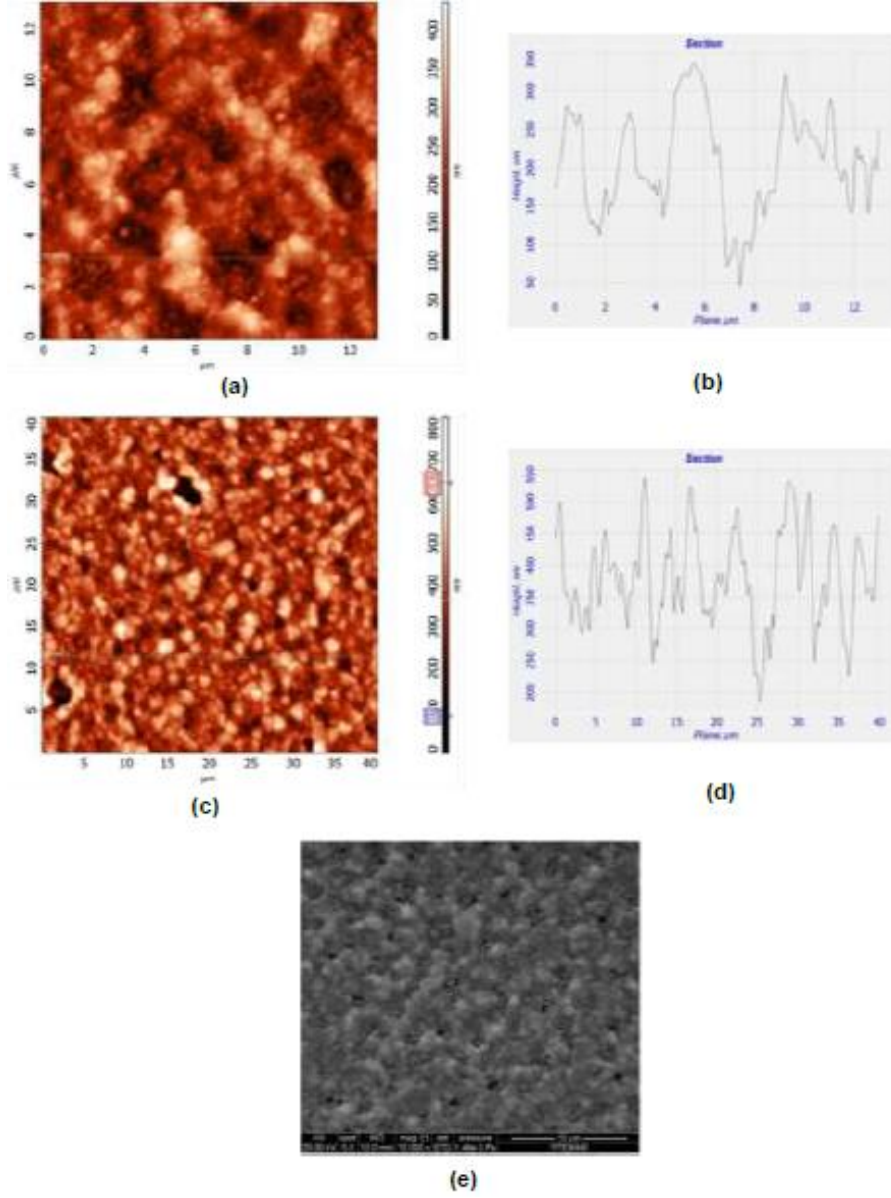


Şekil 79. Tavlanmamış Ni13 (a) ve Ni14 (b) filmlerinin ve 900 °C'de tavlanmış Ni13 (c) ve Ni14 (d) filmlerinin AFM topografik görüntüsü.

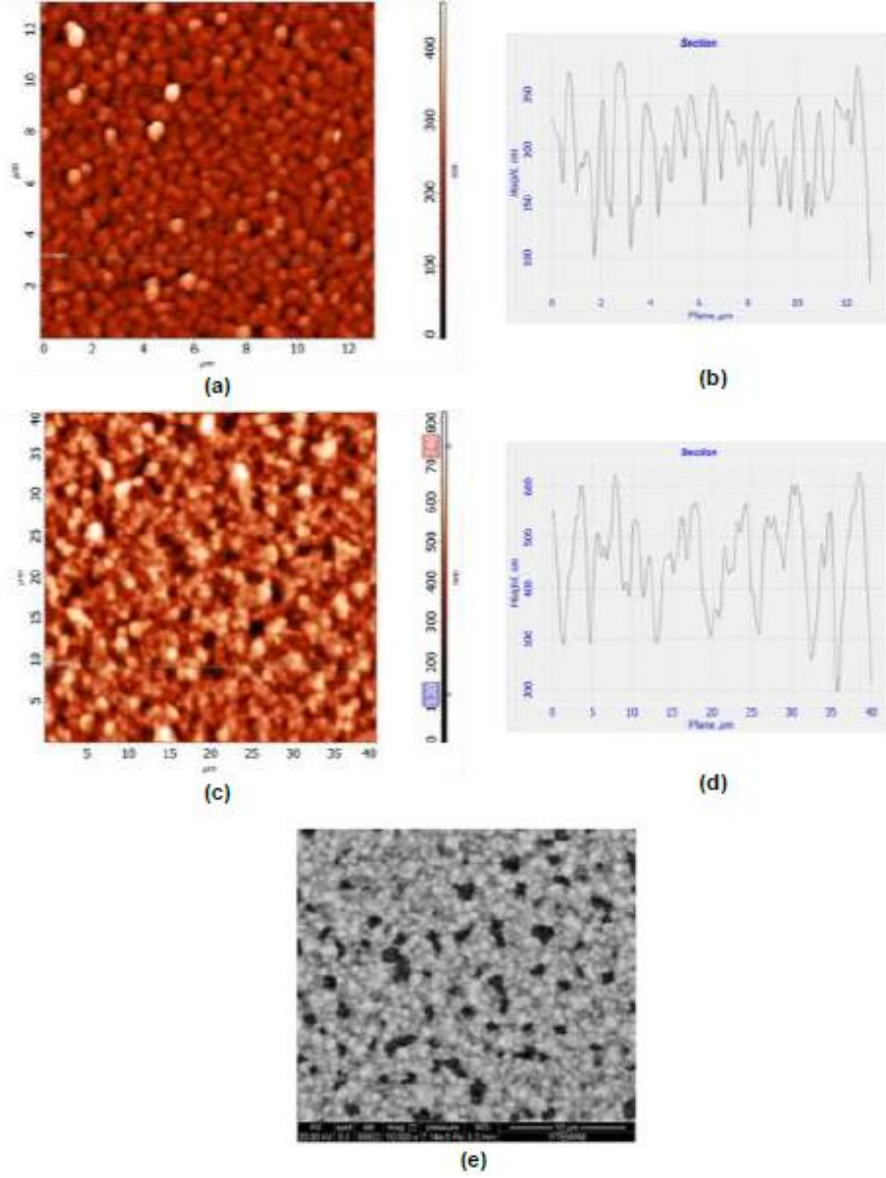
Ni13 ve Ni14 filmleri 450 °C'de büyütülmüştür. Bu filmlerin tavlanmamış durumdaki yüzey pürüzlülüğü (RMS) ve ortalama yükseklik değerleri, diğer 100 nm kalınlığındaki Ni1, Ni7 ve Ni8 filmlerinden daha fazladır.

Tablo 22. 900 °C'de tavlanmış Ni7-14 filmlerin yüzey pürüzlülük (YP) (RMS), parçacıkların ortalama yüksekliği ve kalınlık değerleri.

Örnek Adı	Kalınlık (nm)	İŞLEM GÖRMEMİŞ		TAVLANMIŞ	
		YP RMS (nm)	Ortalama Z (nm)	YP RMS (nm)	Ortalama Z (nm)
Ni7	~100	1.3	9.7	119.5	508.1
Ni8	~100	2.0	10.0	126.6	531.4
Ni9	~400	12.5	49.9	38.8	285.2
Ni10	~400	12.0	43.3	44.4	298.8
Ni11	~400	12.4	49.4	72.9	439.3
Ni12	~400	12.6	49.4	76.6	440.3
Ni13	~100	5.6	21.8	128.5	423.7
Ni14	~100	7.3	26.8	102.5	442.2

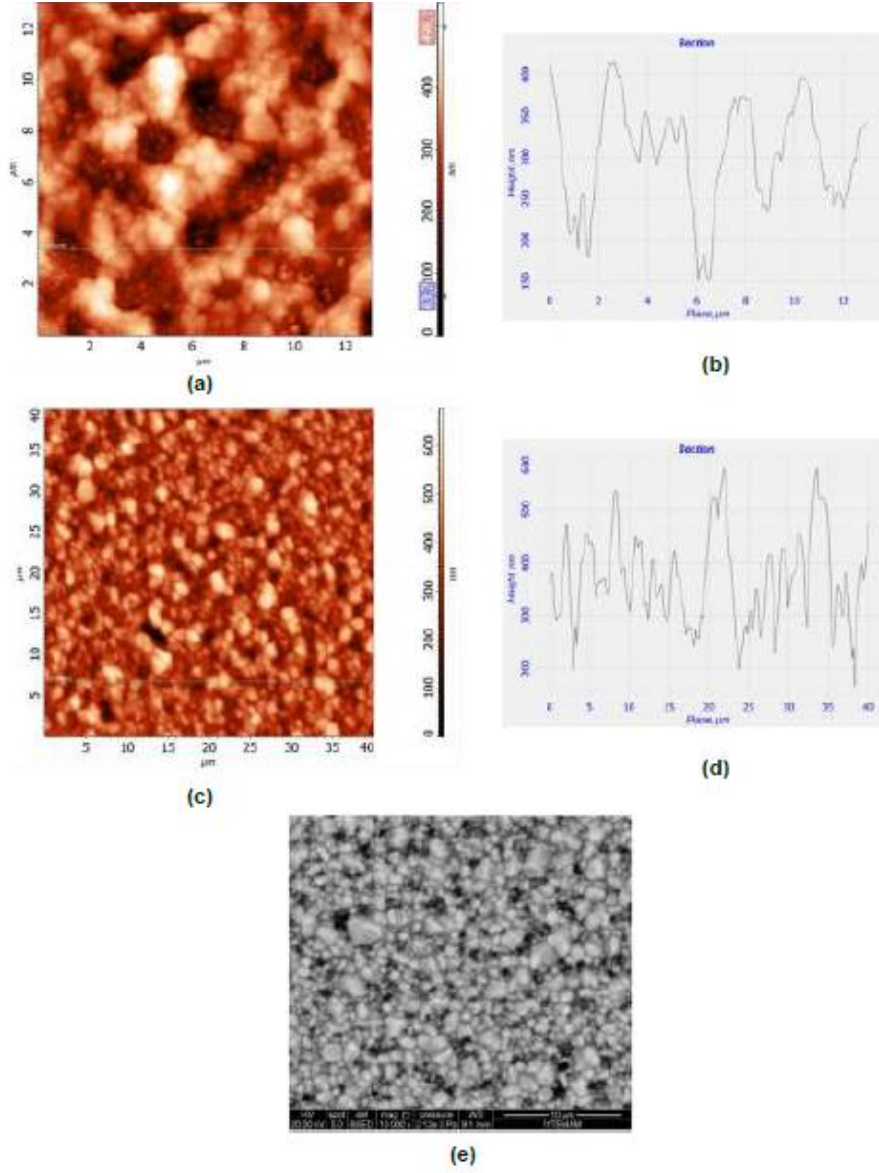


Şekil 80. Tavlanmamış Ni15 filmin AFM topografik görüntüsü (a) ve filmin topografik görüntü üzerindeki çizginin tanecik analizi (b) 900 °C’de tavlanmış Ni15 filmin AFM topografik görüntüsü (c), filmin topografik görüntü üzerinde çizginin tanecik analizi (d) ve SEM mikrofrafı (e).

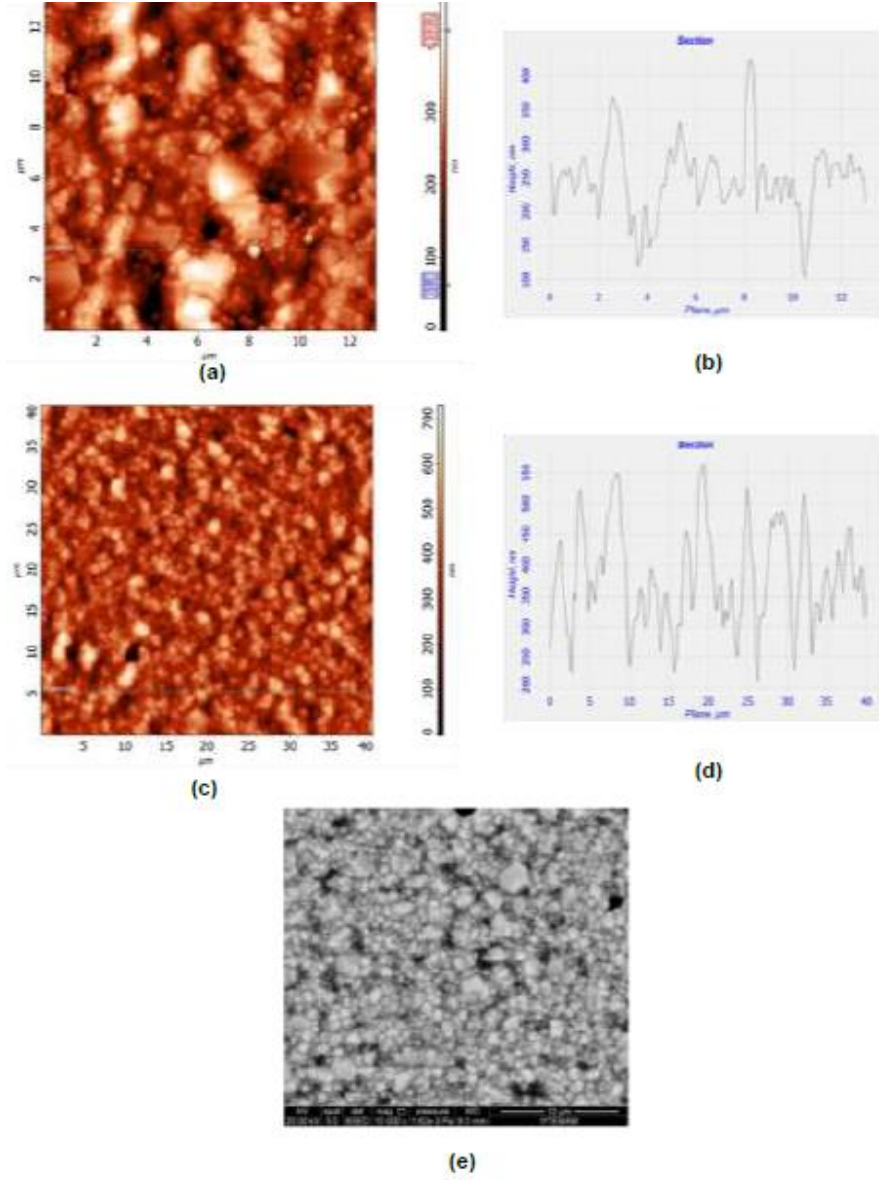


Şekil 81. Tavlanmamış Ni16 filmin AFM topografik görüntüsü (a) ve filmin topografik görüntü üzerinde çizginin tanecik analizi (b) 900 °C'de tavlanmış Ni16 filmin AFM topografik görüntüsü (c), filmin topografik görüntü üzerinde çizginin tanecik analizi (d) ve SEM mikrofrafı (e).

Tavlanmamış durumda Ni16 ve Ni18 filmlerin YP değerleri Ni15 ve Ni17 filmlerinden daha düşüktür. Fakat bunların arasında ortalama yükseklik değerleri ile ilgili herhangi bir ilişki gözlenmemiştir. Tavlanmış durumda ise, Ni16 ve Ni18 filmlerinin ortalama yüksekliği Ni15 ve Ni17 filmlerinden daha düşüktür. Bu filmlerin YP değerleri arasında kesin bir ilişki gözlenmemiştir.



Şekil 82. Tavlanmamış Ni17 filmin AFM topografik görüntüsü (a) ve filmin topografik görüntü üzerinde çizginin tanecik analizi (b) 900 °C'de tavlanmış Ni17 filmin AFM topografik görüntüsü (c), filmin topografik görüntü üzerinde çizginin tanecik analizi (d) ve SEM mikrofrafı (e).

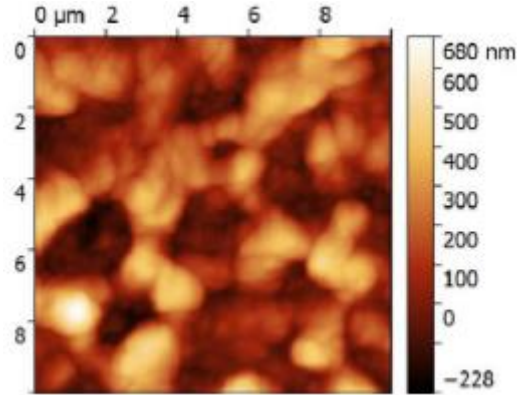


Şekil 83. Tavlanmamış Ni18 filmin AFM topografik görüntüsü (a) ve filmin topografik görüntü üzerinde çizginin tanecik analizi (b) 900 °C’de tavlanmış Ni18 filmin AFM topografik görüntüsü (c), filmin topografik görüntü üzerinde çizginin tanecik analizi (d) ve SEM mikrografi (e).

Tablo 23. 900 °C’de tavlanmış Ni15-18 filmlerin yüzey pürüzlülük (RMS), parçacıkların ortalama yüksekliği ve kalınlık değerleri.

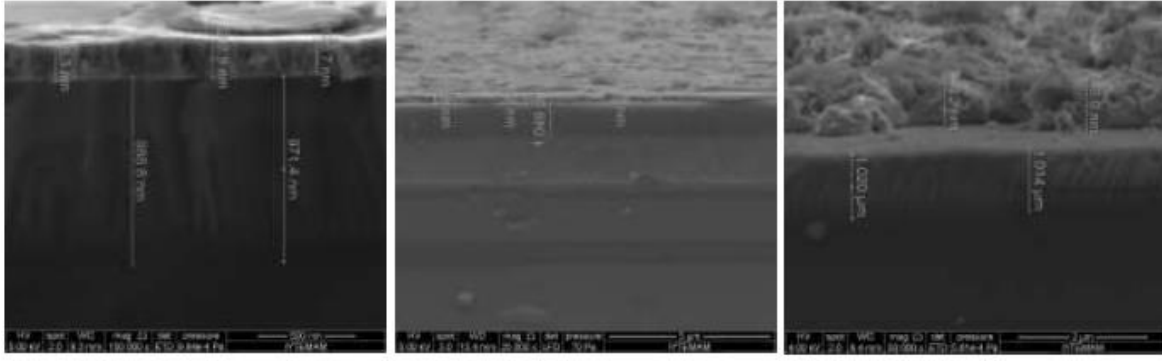
Örnek Adı	Kalınlık (nm)	İŞLEM GÖRMEMİŞ		TAVLANMIŞ	
		YP RMS (nm)	Ortalama Z (nm)	YP RMS (nm)	Ortalama Z (μm)
Ni15	~400	61.5	230.1	84.1	431.5
Ni16	~400	45.0	256.7	95.2	413.1
Ni17	~400	74.1	239.8	94.3	437.5
Ni18	~400	62.5	238.0	89.5	386.7

Ni15 ve Ni16 filmleri arasındaki fark, Ni16 filmin 450 °C sıcaklıkta büyütülmesidir. Ni15 ve Ni16 filmi Al₂O₃ tampon katmanı ve Cr adeziv katmanına sahipken, Ni9 ve Ni10 sadece Al₂O₃ tampon katmanına sahiptir. Ni18 filmi de 450 °C sıcaklıkta büyütülmüştür, Ni17 filmi ise oda sıcaklığında büyütülmüştür. Ayrıca Ni18 ve Ni19 filmleri yaklaşık 10 nm kalınlığında Cr adeziv katmanına sahiptir. Tavlanmış ve tavlamanmamış durumda, Ni15, Ni16, Ni17 ve Ni18 filminin YP RMS ve ortalama yükseklik değerleri, Ni9 ve Ni10 filmlerinden daha büyüktür. Bu değerler tampon katmanı olmayan Ni11 ve Ni12 filmlerinin değerleriyle yakındır. Sadece Al₂O₃ tampon katmanına sahip Ni9 ve Ni10 filmleri daha az pürüzlüdür. Ni18 filminden sonra kaplanan tüm filmlerin tavlama öncesi AFM görüntülerinde tip kaynaklı (image artifact) hatalar görüldüğü için sadece tavlama sonrası Ni30 filminin AFM görüntüsü alınabilmektedir. Bu ölçüm, 10x10 µm tarama alanında, yarıkontakt (tapping) modunda ve 190 kHz titreşim frekansına sahip silikon uç kullanılarak alınmıştır. Ni30 filminin tavlama sonrası AFM görüntüsü Şekil 84’ de verilmektedir. Yüzeyin SEM mikrografıyla da uyumlu olduğu söylenebilir. Ayrıca, ortalama RMS yüzey pürüzlülük değeri 136.7nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 84. Ni 30 filminin 850 °C de 90 dak. tavlama sonrası AFM görüntüsü.

Şekil 85’de tavlama öncesi, 800 °C ve 900 °C’de tavllanmış Ni3 kodlu filmin kesitsel SEM görüntüleri gösterilmiştir. Bu tavlama işlemleri 800 °C ve 900 °C sıcaklıklarda 150 sccm Ar gazı akışı altında 1 saat boyunca yapılmıştır. Tavlamadan önce ~200 nm kalınlığındaki film, 800 °C’ de tavlandıktan sonra topaklanma etkisiyle ~210 nm kalınlığa ulaşırken, 900 °C’de tavlandıktan sonra ise Ni topakları ortalama 750 nm yüksekliğe ulaşmaktadır. Dolayısıyla, tavlama sıcaklığının topaklanma etkisini hızla arttırdığı görülmektedir.



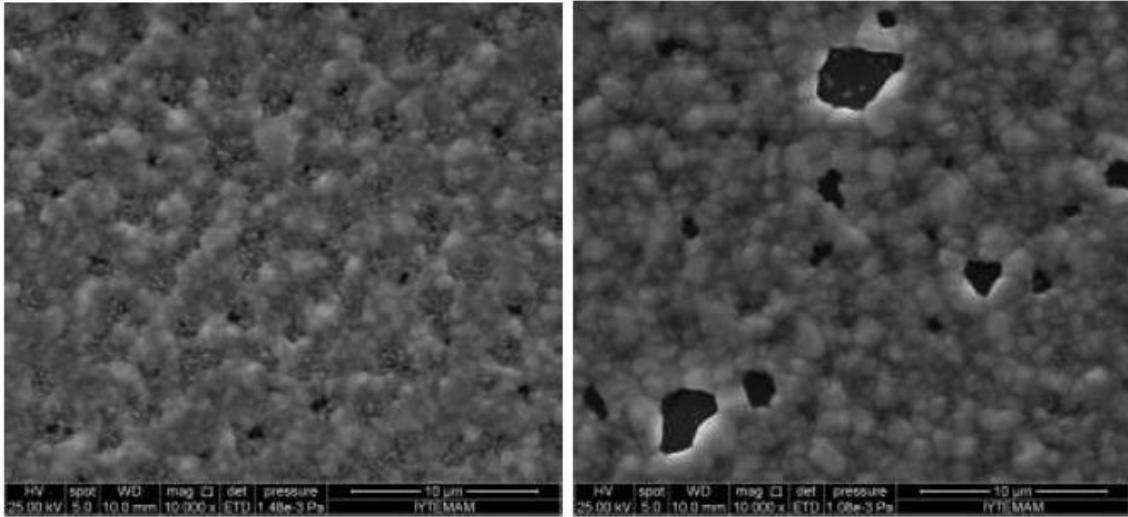
(a)

(b)

(c)

Şekil 85. Ni3 filmin tavlama öncesi (a), 800 °C'de (b) ve 900 °C'de (c) tavllanmış durumlarının kesitsel SEM mikrorafları.

Ni15 filminin tavlama işlemi sonuçları **Şekil 86**'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere Tavlama işlemi sırasında topaklanan filmin büyük olan tanecikleri daha da büyürken, küçük olanlar büzülerek kaybolur (**Şekil 86**). Toplamda tanecik sınır alanları azalır. Bu aynı zamanda filmin kalınlığı (h) arttıkça artan bir sonuçtur.



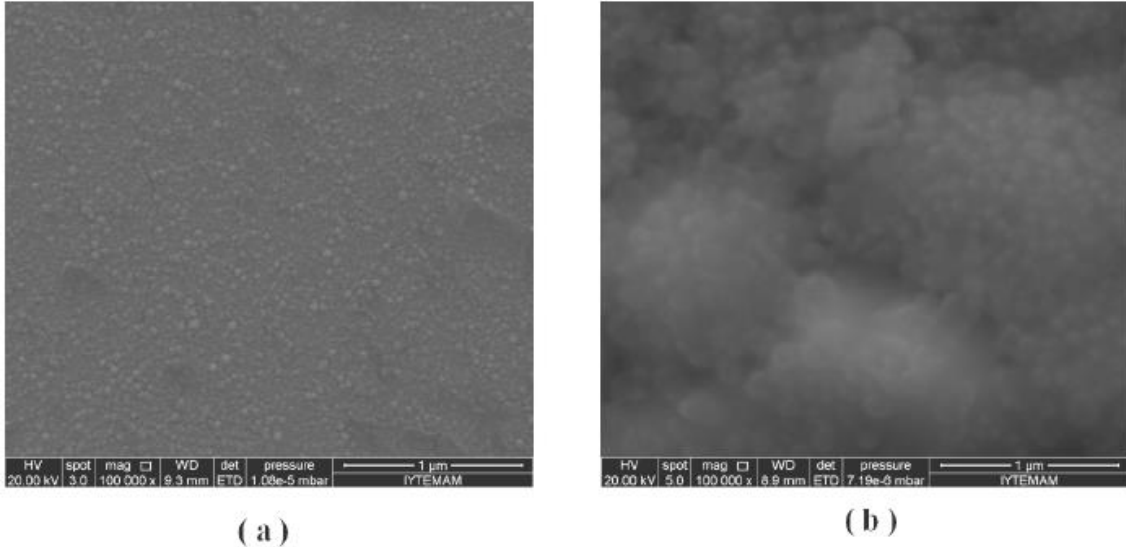
(c)

(d)

Şekil 86. Tavlama öncesi Ni15 filmi (c) ve 60 dakika, 900 °C'de tavlama sonrası Ni15 filmi (d) SEM mikrorafları.

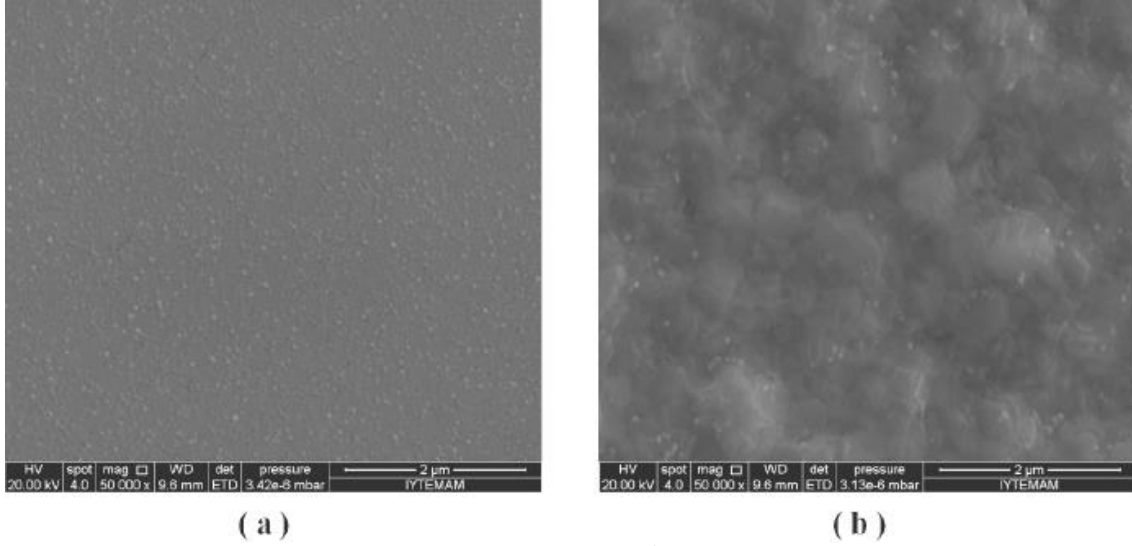
Ni1-18 filmlerine uygulanan tavlama sıcaklığı grafen büyütmesinde kullanılan hidrokarbon kaynağının metan olmasından dolayı 900 °C'de yapılmıştır. Ni18-36 filmlerine ise grafen büyütülmesinde hidrokarbon kaynağı metan yerine etilen olarak seçildiğinden uygulanan tavlama sıcaklıkları filmden filme farklılık göstermiş olup bu aralık 750 °C ile 1000 °C arasında tutulmuştur. Etilen, metana göre daha az kararlı olduğu için dekompozisyonu daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Bu nedenle, önceki çalışmalardan farklı olarak Ni ince filmlerin tavlama işlemleri öncekilere nazaran daha düşük sıcaklık olan 850 °C sıcaklığında

150 sccm Ar ve 100 sccm H₂ gazı akışı altında 90 dakika boyunca yapılmıştır. Grafen büyütmeleri de bu sıcaklıkta yapılmıştır. XRD ölçüm sonuçları düşük güçte büyütülen filmlerde, Ni (111) yöneliminin baskın olduğunu, 850 °C'de 90 dakika tavlamanın kristal kaliteyi arttırdığını göstermektedir. Tavlama süresinin yanında, daha önce bahsedildiği üzere, filmin kalınlığı da tavlama sonucu erişilen tanecik boyutlarını etkilemektedir. Ni20 filmi, Ni15 filmi ile yaklaşık olarak aynı kalınlığa sahiptir. Ni20 filmi Ni15 filminden ayıran en büyük özellik taban ile Ni film arasında tampon (Al₂O₃) ve adhesif (Cr) katman bulunmamasıdır. Oksit taban üzerine yapılan plazma oksidasyon çalışmasının, kaplanan Ni filmin yüzeyden ısı işleminden sonra buharlaşmaması ve oluşan tanecik büyüklüğü göz önüne alındığı zaman, Al₂O₃/Cr filmin yapıştırıcı özelliği ile film üzerinde aynı etkiyi gösterdiği söylenebilir. Ayrıca Ni20 filminin tavlansmadan önceki yüzey yapısı ile 20W güç uygulanarak kaplanan Ni25 filminin yüzey yapısı benzerdir. Tavlama işleminden sonra **Şekil 87**'de görüldüğü üzere kümeler meydana gelmiş ve tanecik boyutları büyümüştür.



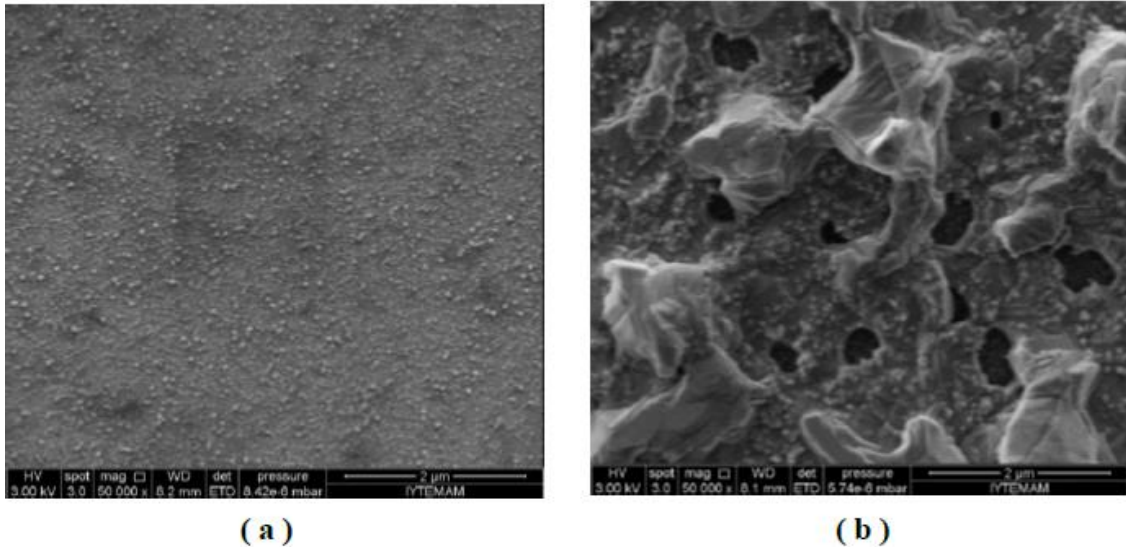
Şekil 87. Ni20 filmi, (a) tavlama öncesi ve (b) 850 °C 'de 90 dak. tavlama sonrası SEM mikrografları.

Ni 28 filmine ait tavlama öncesi ve sonrası SEM görüntüleri **Şekil 88**'de verilmiştir. Bu film Si/SiO₂ (doğal oksit katman)/Al₂O₃(oksit tampon)/Cr (yapışma katman) yapısı üzerine büyütülmüştür. Tavlama öncesi film tanecikli yapıya sahipken, tavlama sonrası taneciklerin boyutunun arttığı görülmüştür. Tavlama ile birlikte tane sınırı alanı azalmış ve malzemenin toplam enerjisinde bir azalma meydana gelmiştir. Bu da taneciklerin büyümesini sebep olmuştur. Sonuç olarak tanecik boyutundaki değişim tavlama sıcaklığı ve süresine bağlıdır.



Şekil 88. Ni28 filminin, tavlama öncesi (a) ve 850 °C' de 90 dak. tavlama sonrası (b) SEM mikrografları.

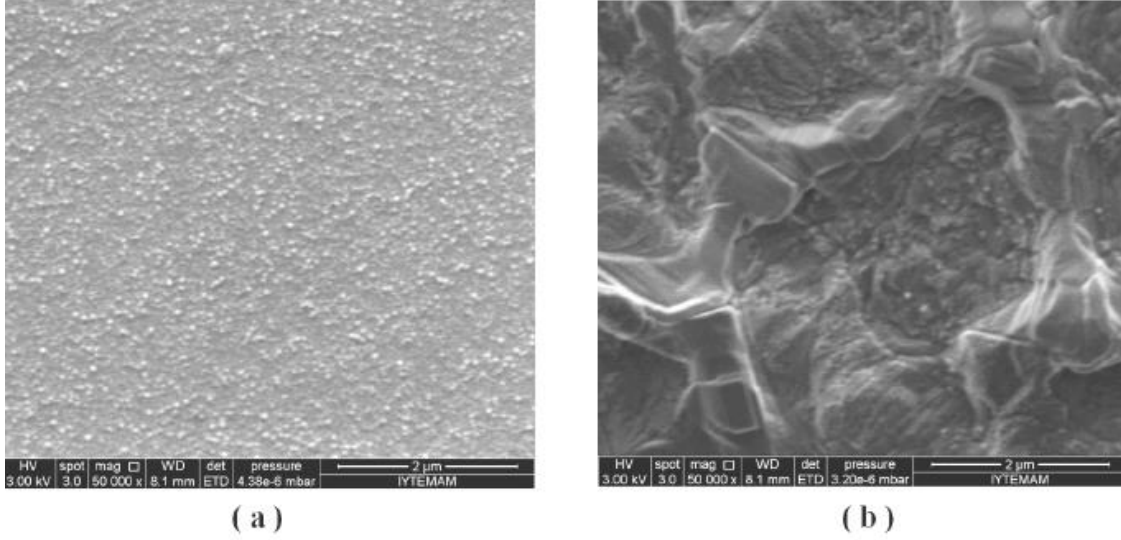
Ni29 örneğinde görüldüğü üzere Safir taban üzerine büyütülen Ni filmin arasında Al_2O_3 oksit tampon ve Cr yapışma katmanları olmasına rağmen tavlama işlemi sonrası filmin topaklaşmaya başladığı, kısmen buharlaştığı ve yüzeyde açılmaların oluştuğu görülmektedir (**Şekil 89**). Bunun sebebi ise safir taban ile Ni film arasındaki kuvvetlerin zayıflığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tavlama sonrası oluşan yüzey bozuklukları, Nikel tanecikleri içerisinde geniş alanlı grafenin oluşmasına engel olacağı için istenmeyen bir durumdur.



Şekil 89. Ni29 filminin, tavlama öncesi (a) ve 850 °C' de 90 dak. tavlama sonrası (b) SEM mikrografları.

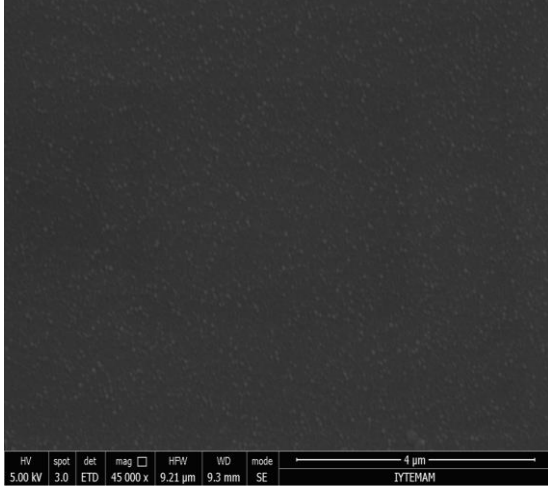
Şekil 90'de Ni30 filminin tavlama öncesi ve sonrası SEM görüntüleri verilmektedir. Ni30 filmi Si/SiO₂ üzerinde Al_2O_3 oksit tampon ve Cr yapışma katmanları üzerine büyütülmüştür. Bu film Ni29 filmiyle aynı parametrelerde büyütülmüştür ve aynı kalınlığa sahiptir. Ni29'la karşılaştırıldığında, bu filmde, film-taban arasında yüzey gerilim enerjisini az olduğu ve taban

yüzeyi ıslatmasının daha iyileştirilmiş bir film elde edildiği söylenebilir. Ayrıca, benzer taban yapısına sahip Ni₂₈'e göre taneciklerin daha da genişlediği görülmüştür. Bunun sebebi ise SiO₂ katmanın doğal oksit katmanına göre, Al₂O₃ oksit tamponuyla daha iyi bağ yapmasından ve nispeten kalın SiO₂ katmanın metal-silisit oluşumunu efektif bir şekilde engellemesinden olduğu düşünülmektedir.

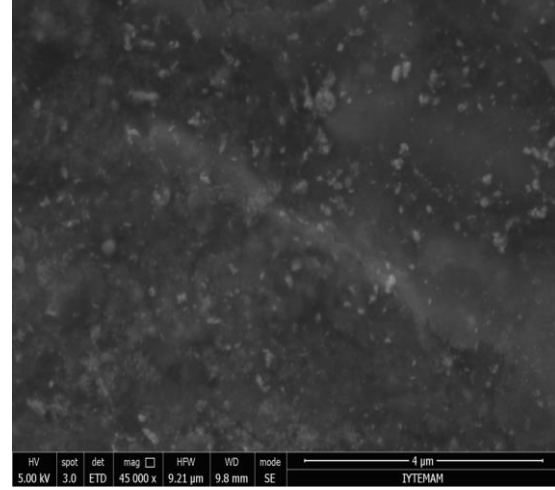


Şekil 90. Ni30 filminin, tavlama öncesi (a) ve 850 °C' de 90 dak. tavlama sonrası (b) SEM mikrografları.

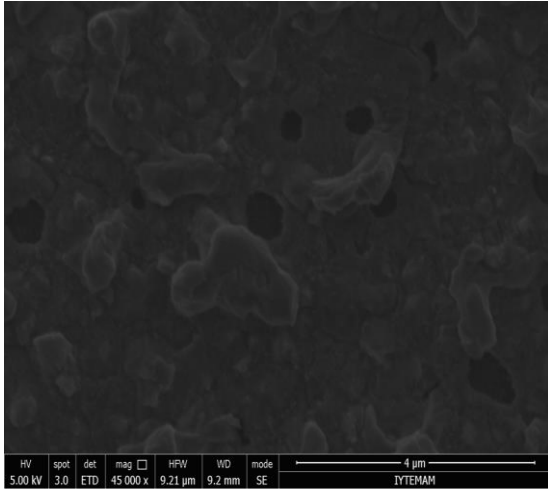
Tavlama işlemi ile filmdeki tanecik boyutlarının büyümesi ve istenilen kristal yönelim(ler)in baskın hale gelmesi sağlanır. Ancak bu ısıl işlem sonucunda tanecik boyutlarının değişmesinin yanı sıra film yüzeyinin topaklanması istenmeyen bir sonuçtur. Daha önce bahsedildiği gibi, tavlama süresi arttırıldıkça filmin tanecik boyutları da artmaktadır, fakat belirli bir zaman sonra tanecik boyutundaki artış doyuma ulaşır. Bu nedenle, önceki çalışmalardan farklı olarak Ni30 ince filmine tavlama işlemleri 750 °C, 800 °C, 900 °C ve 1000 °C sıcaklığında 150 sccm Ar ve 100 sccm H₂ gazı akışı altında 90 dakika boyunca yapılmıştır. Ni33, Ni34, Ni35 ve Ni36 filmleri önceki dönemde ısıl işlem sonrası yüzey kalitesinin grafen büyütmesine uygun olarak görüldüğü tavlama ve dekompozisyon sıcaklığı olan 850 °C'nin dışında 750 °C ve 900 °C'de de ısıl işlem yapılmış ve Ni30 filmine aynı sıcaklıkta yapılan ısıl işlem sonrası yüzey kaliteleri kıyaslanmıştır. Kaplama süresince iç stresi azaltmak ve kristalografik çatlakları engellemek için küçük tepelikler ve çukurlar oluşarak hacimsel yayılım meydana gelir. Ayrıca topaklanma film üzerinde boşlukların oluşmasına neden olur. Ni30 filmin 900 °C'de 90 dakika tavlama işleminden sonra **Şekil 91-e**'de görüldüğü üzere kümeler meydana gelmiş ve tanecik boyutları küçülmüştür. Aynı filmin 1000 °C'de tavlansından sonra yüzey yapısında boşlukların ve topaklanmaların arttığı görülmüştür. Bu nedenle grafen büyütme için tepe ve düzlüklerde oluşacağından geniş alan grafen büyümesi gerçekleşemez.



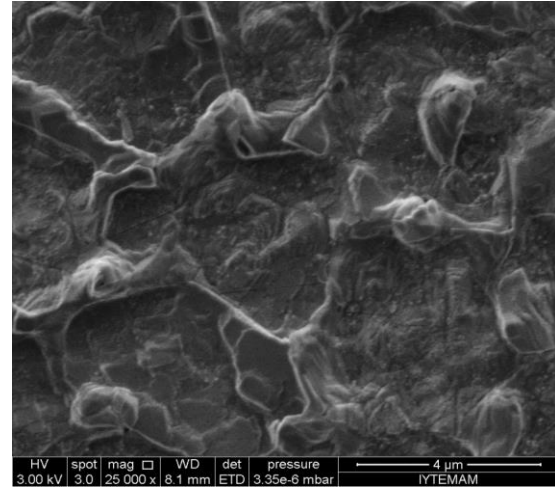
(a)



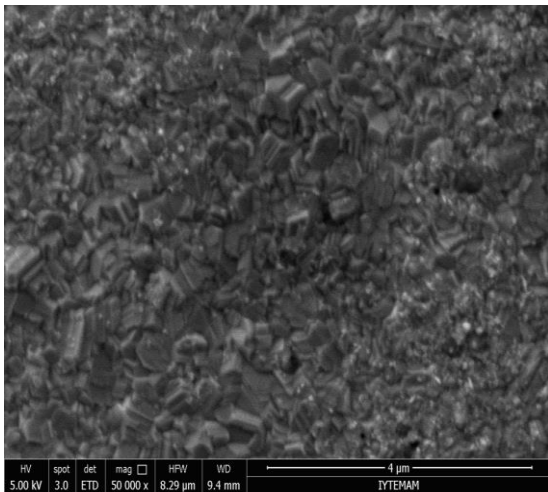
(b)



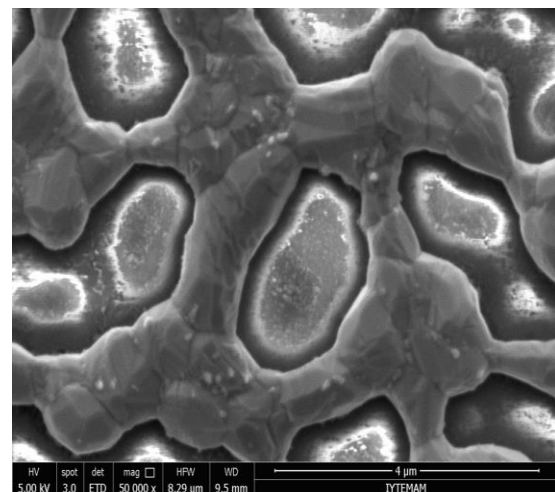
(c)



(d)



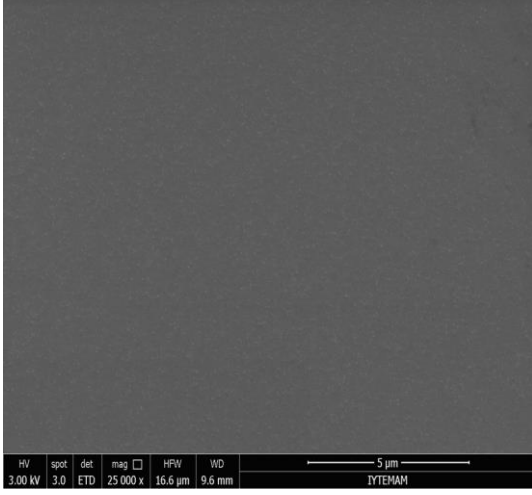
(e)



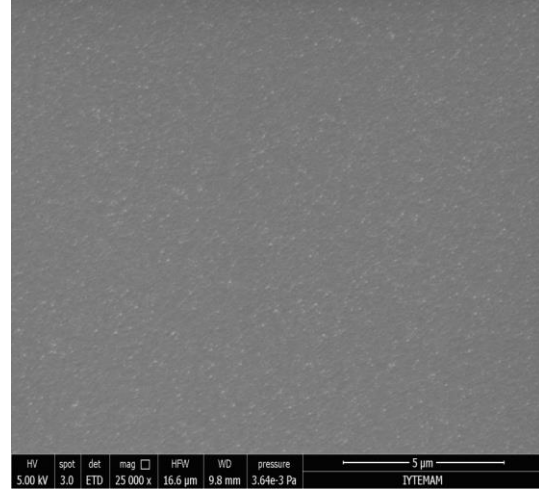
(f)

Şekil 91. Ni₃₀ filminin, (a) tavlama öncesi ve (b) 750 °C'de 90 dak. tavlama sonrası (c) 800 °C'de 90 dak. tavlama sonrası, (d) 850 °C'de 90 dak. tavlama sonrası, (e) 900 °C'de 90 dak. tavlama sonrası ve (f) 1000 °C'de 90 dak. tavlama sonrası SEM mikrografları.

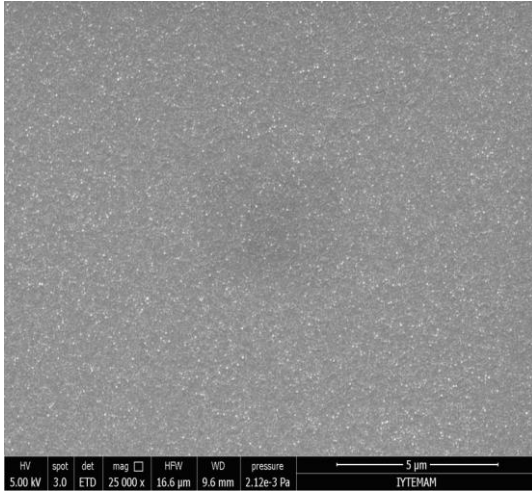
Ni33-36 filmlerin ısıtılma işlem uygulanmamış SEM görüntüleri **Şekil 92**'de verilmiştir. Örneklerin yüzey yapıları birbirlerine benzer olup, nikel tanecikleri görülmektedir.



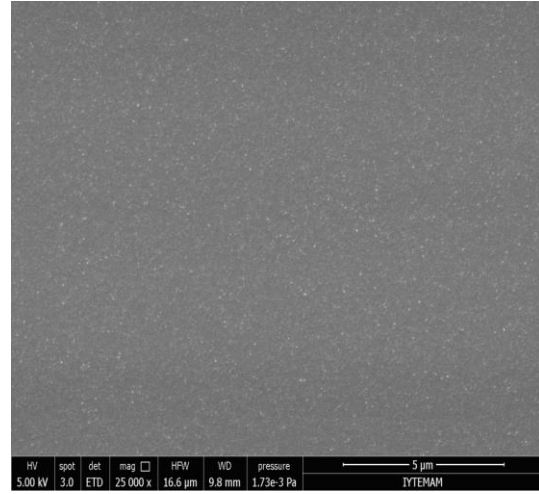
(a)



(b)



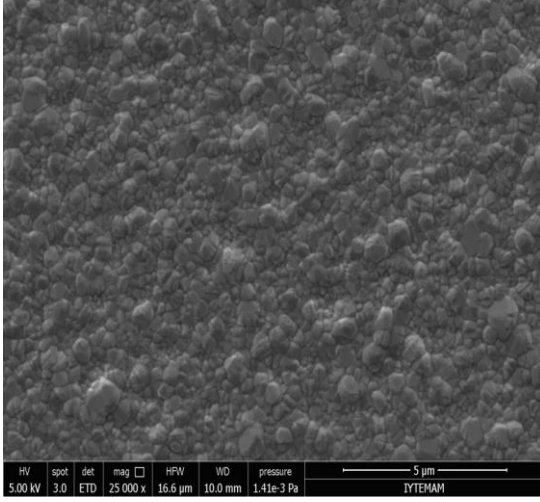
(c)



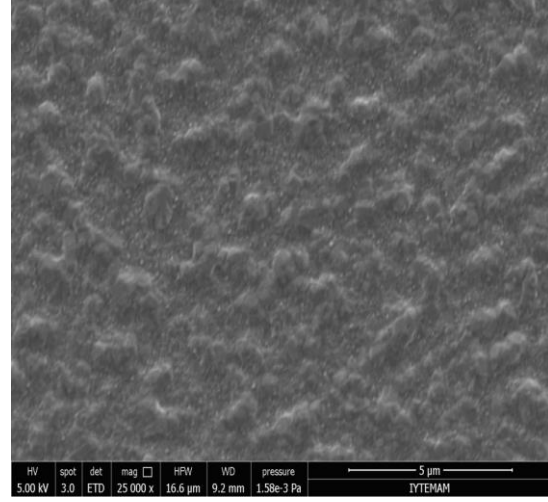
(d)

Şekil 92. Sırasıyla Ni33 (a) , Ni34 (b), Ni35 (c) ve Ni36 (d) örneklerinin tavlama öncesi SEM mikrografları.

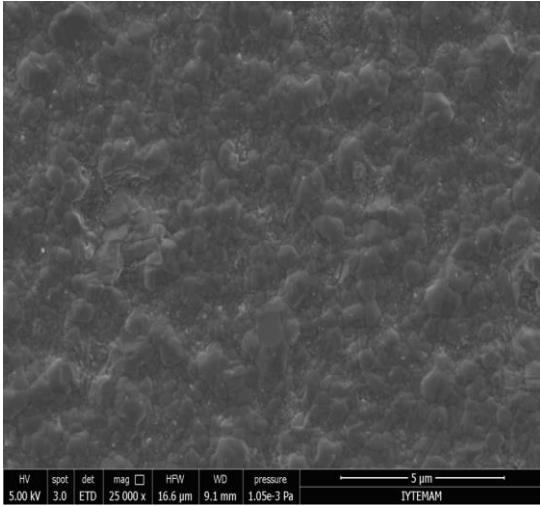
Ni33, Ni34, Ni35 ve Ni36 filmlerinin 750 °C'de yapılan tavlama sonrası alınan SEM görüntüleri **Şekil 93**'de verilmiştir. Örnekler aynı şartlar altında ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. **Şekil 93**'de de görüldüğü üzere tavlama sıcaklığı arttıkça filmlerin üzerinde difüzyondan kaynaklı meydana gelen topaklar artmış olup, kümeler meydana gelmiştir. Bu durum nikel tanecikleri büyümesinin henüz doyuma ulaşmadığını göstermektedir. Bu nedenle daha yüksek tavlama sıcaklıkları denenmiştir.



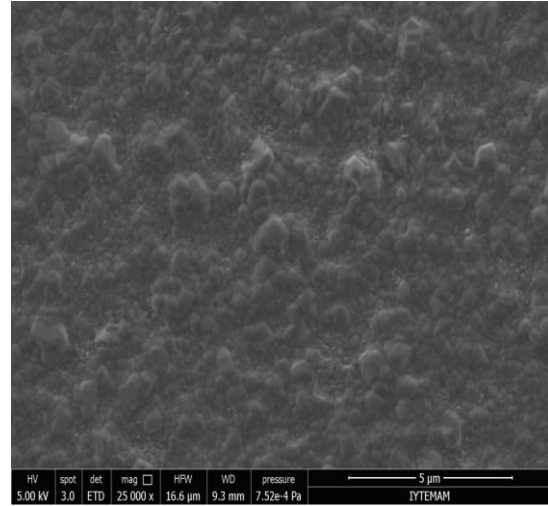
(a)



(b)



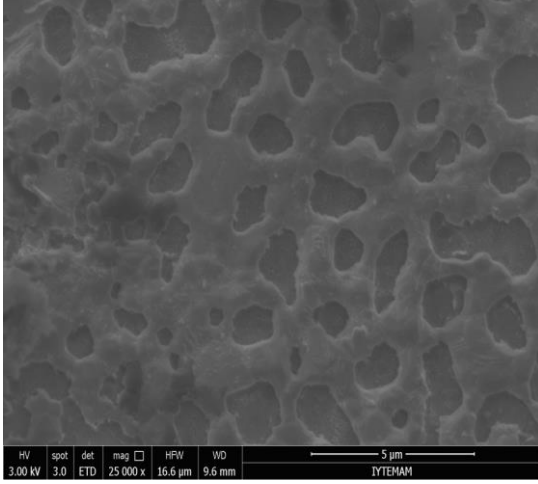
(c)



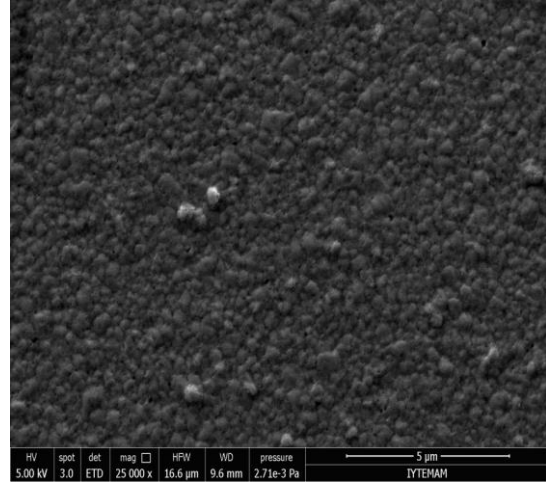
(d)

Şekil 93. Sırasıyla Ni33 (a) , Ni34 (b), Ni35 (c) ve Ni36 (d) örneklerinin 750 °C'de 90 dak. tavlama sonrası SEM mikrorafları.

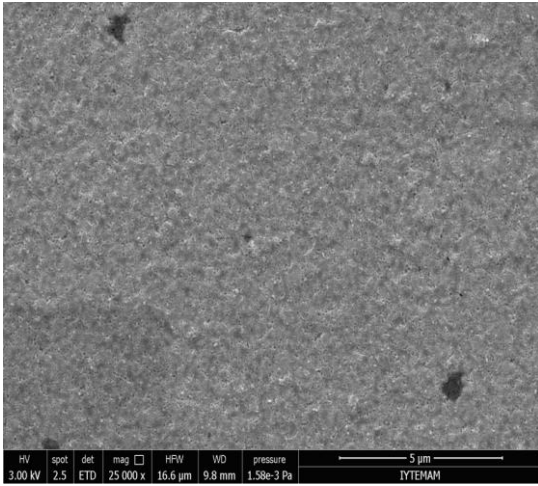
Şekil 94'de 4 farklı filme aynı şartlar altında 850 °C'de uygulanan ısı işlem sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Bu sonuçlara göre Ni33 filminin yüzeyinde kısmen açılmalar meydana gelmiştir. Ni35 ve Ni36 örneklerinde ise tanecik boyutlarında artış görülmediği gibi yüzey üzerinde ufak boşluklar oluşmuştur. Ni34 filminin tavlama işlemi sonrası yüzeyinde meydana gelen kümeler daha net bir şekilde görülmekte ve tanecik boyutlarındaki artış diğer örneklerle göre biraz daha fazladır. Ayrıca tüm filmlerde sıcaklık artışı ile filmin yükselti değişiminde azalma meydana gelmiştir. Bu iki boyutlu olan grafen büyütmesi için daha uygun bir yüzeydir.



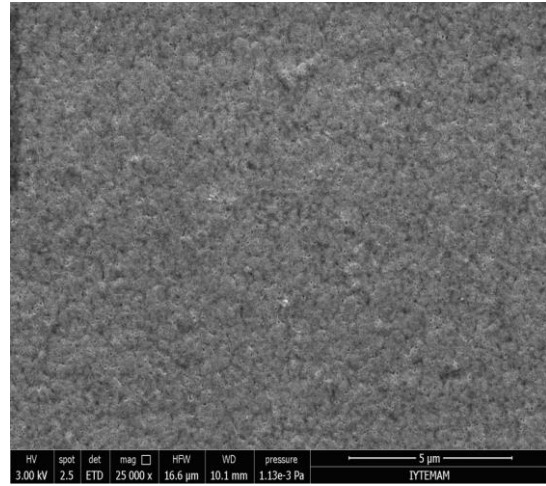
(a)



(b)



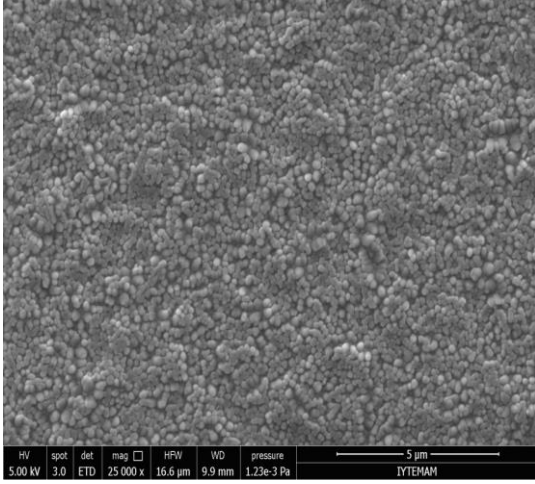
(c)



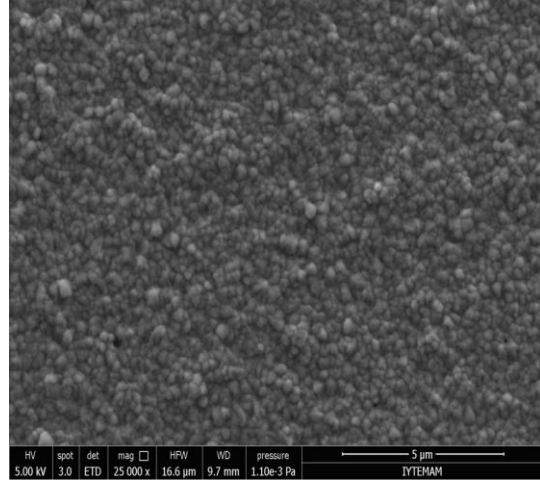
(d)

Şekil 94. Sırasıyla Ni33 (a) , Ni34 (b), Ni35 (c) ve Ni36 (d) örneklerinin 850 °C' de 90 dak. tavlama sonrası SEM mikrografları.

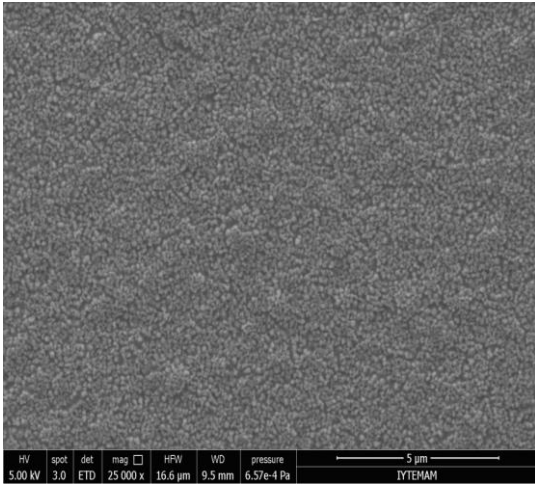
Filmlere son olarak 900 °C'de ısıtma işlemi uygulanmıştır (**Şekil 95**). Kaplanan tüm filmler arasında Al_2O_3 oksit tampon ve Cr yapışma katmanları olmasına rağmen tavlama sıcaklığı arttıkça filmin üzerinde difüzyondan kaynaklı meydana gelen topraklar artmış olup, kümeler meydana gelmiştir ancak tanecik boyutlarında fazla büyüme görülmemiştir. Tavlama sonrası yüzeyler üzerinde kümeler meydana gelmesi ve yüzeyde boşluklar az olsa da oluşan kümelerin küçük olması Nikel tanecikleri içerisinde geniş alanlı grafen büyümesini engelleyecektir. Bu sonuç, Ni30 filmi göz önünde bulundurulduğunda kaplama süresince uygulanan güç miktarının fazlalığının, film yüzeyinde oluşan topraklanma miktarı ile doğrudan ilişkili olduğu görüşünü desteklemektedir. Dönem içerisinde kaplanan filmlerin tavlama işlemi sonrası SEM mikrografları göz önünde bulundurulduğunda, geniş alanlı grafen büyümesi için en uygun Ni film büyütme parametresi Ni30 örneğine ait olduğu saptanmıştır.



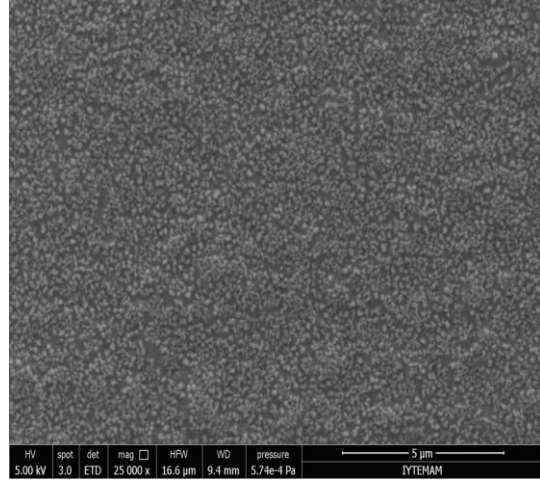
(a)



(b)



(c)

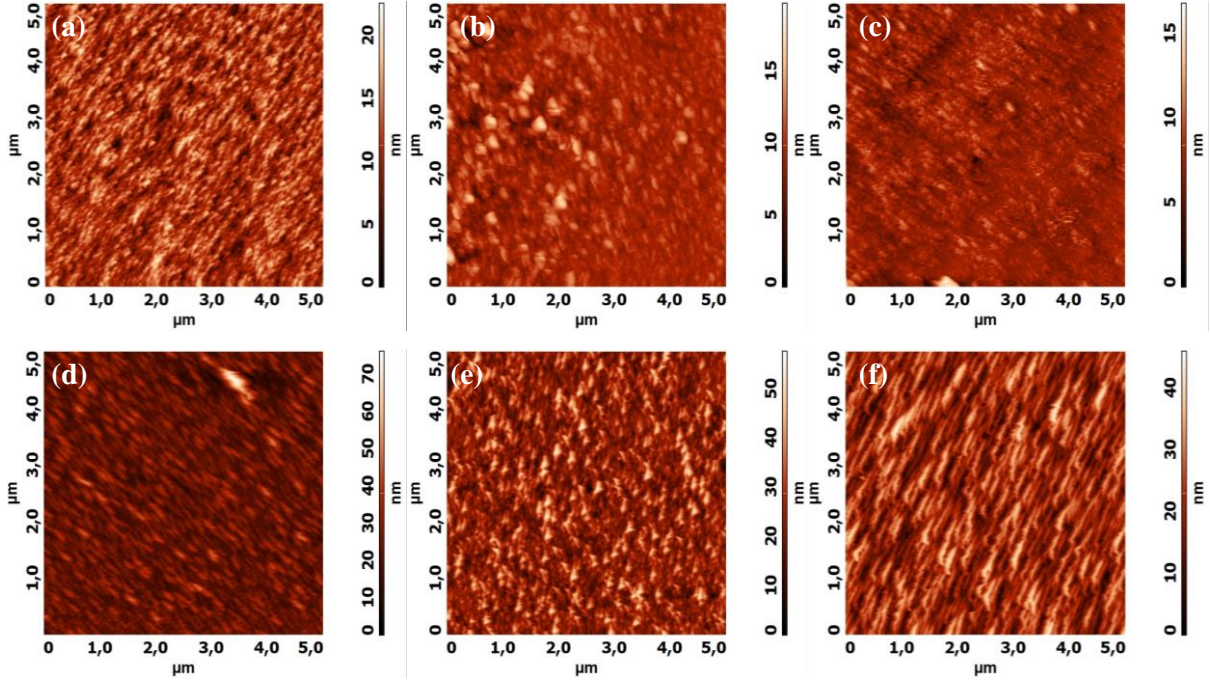


(d)

Şekil 95. Sırasıyla Ni33 (a) , Ni34 (b), Ni35 (c) ve Ni36 (d) örneklerinin 900°C' de 90 dak. tavlama sonrası SEM mikrografları.

4.1.3 Ni Filmlerin Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) ile Yüzey Karakterizasyonu

Bu çalışmada, Ni filmlerin granül boyutlarının AFM ucu açıklığından (curvature radius) daha küçük olmasından ve bunun ölçüm esnasında AFM uçlarına zarar verdiği için yüzey karakterizasyonu STM ile yapılmıştır. Ölçümler sabit akım modunda (120pA) ve iletken uç ile Ni filmler arasında 0.3Volt kadar bir öngerilim altında alınmıştır. Sıçratma tekniği ile farklı katmanlar üzerine büyütülen filmler genellikle farklı yüzey morfolojisi gösterir (**Şekil 96**). Safir alttaşlar üzerine direkt büyütülen (**Şekil 96 (a) ve (b)**) Ni filmler diğer örneklere göre tanecikli yapıya sahiptir ve ortalama yüzey pürüzlülük değerleri 1.66 ve 1.24 nm olarak ölçülmüştür. Büyütülen Ni 28 ve Ni 30 örnekleri Si alttaşına üzerine benzer konfigürasyona sahip olan filmlerdir ve ortalama pürüzlük değerleri birbirine çok yakındır (**Tablo 24**).

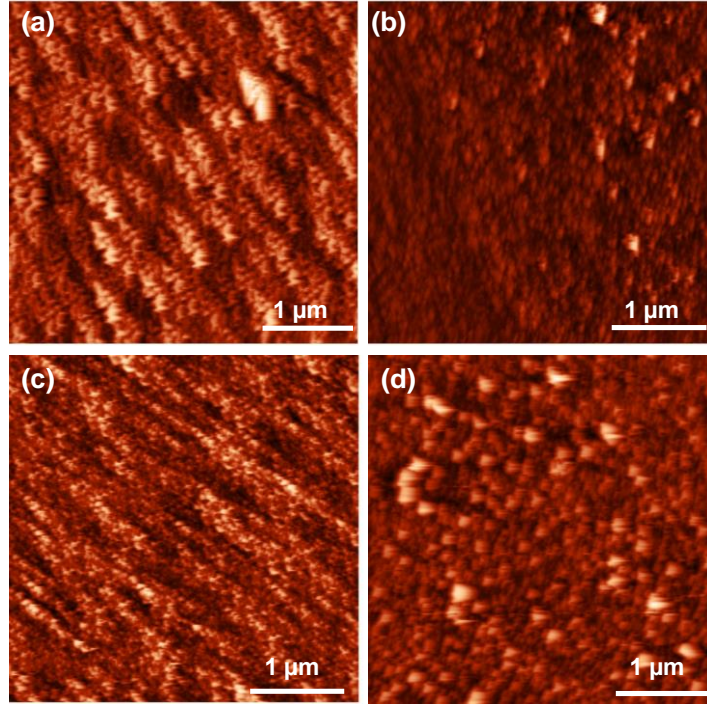


Şekil 96. (a) Ni 20, (b) Ni 21, (c) Ni 23, (d), Ni 28, (e) Ni 29 ve (f) Ni 30 örneklerinin STM görüntüleri.

Tablo 24. STM ölçümlerinden elde edilen ortalama yüzey pürüzlülük değerleri.

Örnek adı	Ort. Yüzey Pürüzlülüğü (nm)
Ni 20 (Si/SiO ₂ /Ni)	3.03
Ni 21 (Safir/Cr/Ni)	1.66
Ni 23 (Si/Ni)	1.24
Ni 28 (Si/Al ₂ O ₃ /Cr/Ni)	6.27
Ni 29 (Safir/Al ₂ O ₃ /Cr/Ni)	7.72
Ni 30 (Si/SiO ₂ /Al ₂ O ₃ /Cr/Ni)	6.61

Sıçratma tekniği ile Si/SiO₂/Al₂O₃/Cr/Ni konfigürasyonlarında büyütülen filmlerin farklı güçlerde STM görüntüleri Şekil 97’de verilmiştir. Sıçratma tekniği ile büyütülen filmler genellikle tanecikli yapıya sahiptir. STM görüntüleri de bunu doğrulamaktadır. Fakat uygulanan büyütme gücüne bağlı olarak tanecikli yapılar farklılık gösterir.



Şekil 97. Ni33 (a), Ni34 (b), Ni35 (c) ve Ni36 (d) örneklerinin STM görüntüleri.

Tablo 25. Ni filmlerin STM ölçümlerinden elde edilen ortalama RMS yüzey pürüzlülük değerlerini vermektedir. Farklı güçlerle büyütülmüş filmlerin RMS değerleri 5.11nm-6.44nm arasında değişmektedir. Fakat 40W ile büyütülmüş Ni 34 örneğinin RMS değeri 2.81 nm ve diğer örneklerle göre düşüktür. Çünkü Ni 34 örneği daha yoğun (dense) ve düzenli tanecikli yapıya sahiptir ve bu da RMS değerinin küçülmesine sebep olur.

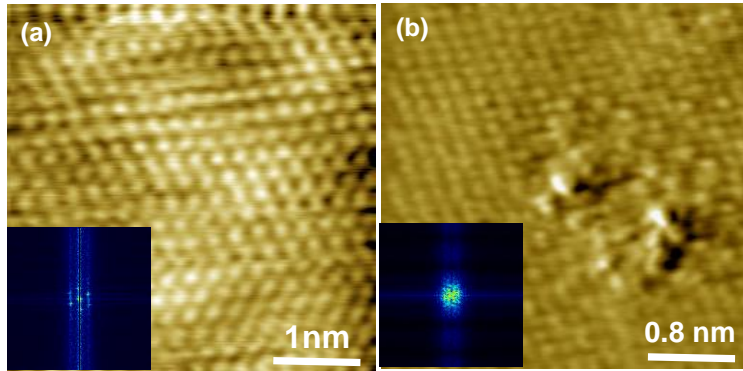
Tablo 25. STM ölçümlerinden elde edilen ortalama yüzey pürüzlülük değerleri.

Örnek Adı	Güç (Watt)	Ortalama RMS Yüzey Pürüzlülük Değeri (nm)
Ni 33	50	6.44
Ni 34	40	2.81
Ni 35	60	6.05
Ni 36	30	5.11

Grafenin N₂ ile katkılanmadan önce ve sonra alınmış STM/STS karakterizasyonu:

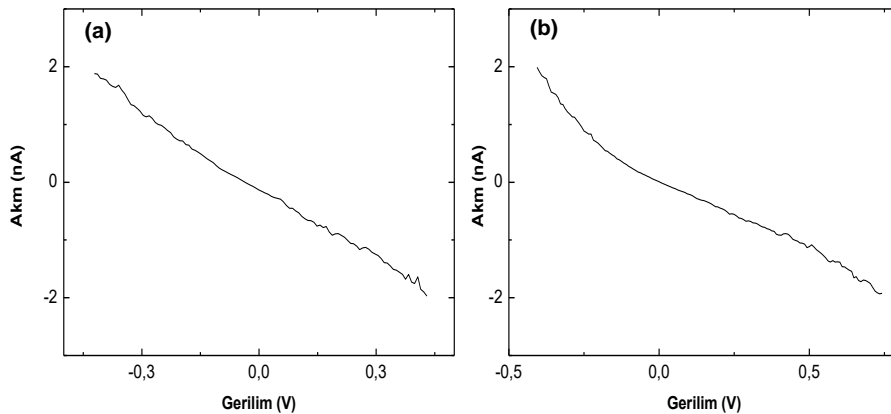
Taramalı Elektron Mikroskobu ölçümleri, Nanosurf EasyScan sistemi ile aynı ortam koşullarında alınmıştır. Ölçümlerde kullanılan uç, Pt/Ir (90%/10%) telin 0.25-0.2 mm ölçülerinde kesilerek hazırlanmıştır. Tüm görüntülerde sabit-akım modu kullanılmış olup, görüntülemeler 50 mV to 200 mV bias voltaj ve 1 nA tünelleme akımı kullanılarak alınmıştır. Taramalı Tünelleme Spektroskopisi (STS) ölçümleri geribildirim döngüsü kapalı durumda

iken sabit uç-örnek mesafesi altında katkılı ve katkısız grafen bölgelerinde uygulanmıştır. Spektroskopi ölçümleri için gerekli olan zaman 0.2 saniyenin altında tutulmuştur. GRP 432 örneğinin katkısız ve N₂ katkılı STM görüntüleri **Şekil 98**'de verilmiştir. Katkısız grafen'in STM görüntüsünde yüzey morfolojisi altıgen örgü'nün (honeycomb lattice) aksine üçgen örgü (triangular lattice) şeklinde gözükür (**Şekil 98-a**). Bunun sebebi ise, yüzeyde birden fazla grafen katman'ın olmasıdır. Ayrıca, hızlı fourier dönüşümünde grafen örgüsü'nün tipik altıgen simetrisi açıkça gösterilmektedir. **Şekil 98-b** ise parlak bölgelerde N₂ katkılı grafen'in STM görüntüsünü vermektedir. Yüzeyde N₂ nin kümeler (cluster) oluşturduğu ve grafen'in örgü yapısını bozduğu, bazı parlak bölgelerinde ise düzgün katkılandığı görülmektedir. Hızlı fourier dönüşümünde ise N₂ kaynaklı elektron saçılmalarının artması sebebiyle altıgen yapının bozulduğu açıkça görülmektedir (Lv et al., 2012).



Şekil 98. GRP 432 örneğinin (a) katkısız, (b) N₂ katkılı STM ve hızlı fourier dönüşümü görüntüleri (inset).

Şekil 99. katkısız ve N₂ katkılı grafen'in STS sonuçlarını vermektedir. Katkısız grafen sıfır band aralığına sahip olması sebebiyle akım-gerilim grafiği lineer (omik) davranış gösterir (**Şekil 99-a**). N₂ katkılı grafende ise grafen'in örgü yapısında N atomlarının varlığı ile grafen'in band aralığı açtırılıp yarı iletken davranış göstermesi düşünülmektedir (**Şekil 99-b**). Bu nedenle, akım-gerilim karakteristiğide tipik metal-yarıiletken davranışı gösterir.

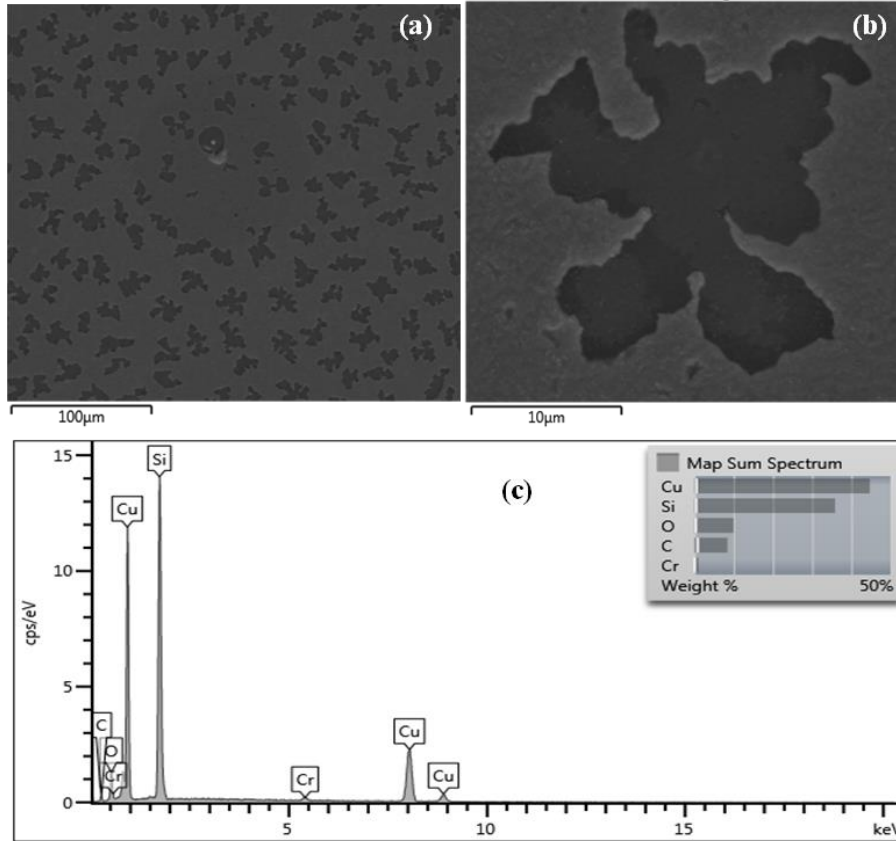


Şekil 99. (a) Katkısız ve (b) N₂ katkılı grafen'in STS sonuçları.

4.2 ÜRETİLEN GRAFENLERİN KARAKTERİZASYONU

4.2.1 Cu Film Üzerine Büyütülmüş Olan Grafenin EDX Analizi

Taramalı Elektron Mikroskopunda görüntüler, elektron demetinin malzeme ile etkileşiminden ortaya çıkan ışınlar veya geri yansıyan elektronlar sayılarak oluşturulur. EDX analizinde ise elementten elde edilen X ışınların enerji duyarlı detektör ile sayılmasıyla numune yüzeyindeki her bir nokta için o elementin göreceli oranı tespit edilir. Bu sayımların iki boyutlu dağılım gösterimi (haritası) o elementin yüzey üzerindeki miktarını verir. **Şekil 100 a, b ve c** GRP 260 örneğinin SEM görüntüsünü ve EDX analizini göstermektedir. SEM görüntüsünde, yüzeyde farklı şekle sahip yapılar mevcuttur. Bu yapılar, büyütme arttırıldığında net bir şekilde görülür. Bu tür yapıların literatürde grafen büyümeler olarak verildiği de vakidir. EDX analizinde yüzeyde beklenildiği gibi grafenden kaynaklı karbon (C), SiO₂/Si tabanından gelen Oksijen (O) ve Silikon (Si), yapışma katmanından gelen krom (Cr) ve geçiş metali olarak kullanılan Bakır (Cu) gözlenmiştir. Yüzde ağırlık ve atomik değerleri de **Tablo 26**'de verilmiştir.

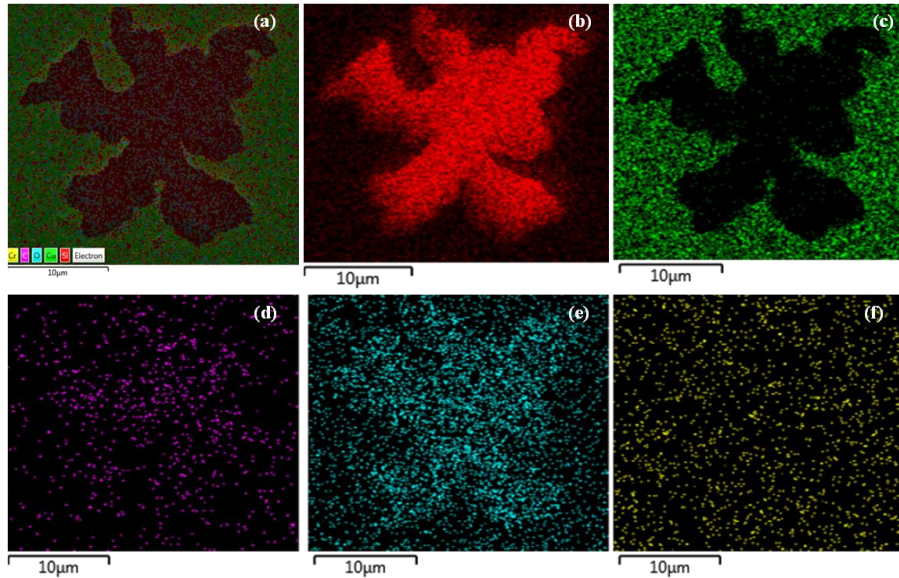


Şekil 100. GRP260 (a) ve (b) SEM görüntüsü, (c) EDX analizi.

Tablo 26. GRP260 örneğinin ağırlık ve atomik yüzdelik değerleri.

Element	Wt%	Atomik %
C	8.42	21.08
O	10.00	18.79
Si	35.87	38.40
Cr	1.01	0.59
Cu	44.69	21.14
Toplam:	100.00	100.00

Şekil 101 GRP260 örneğinin EDX elementel haritalamasını göstermektedir. Görüntüde kırmızı bölgeler silikon, yeşil bölgeler bakır, mor olan yerler karbon, turkuaz olan yerler oksijen ve sarı bölgeler de kromu temsil eder. EDX haritasından da anlaşılacağı gibi farklı şekillere sahip yapılar tamamen Si ve C'dan oluşmuştur. Bunun sebebi ise bağlanmanın zayıf olduğu yerlerde bakır atomlarının yüzeyden kalkması ve büyütme esnasında bakır buharıyla hidrokarbonların etkileşmesinden dolayı, SiO_2/Si tabanında grafen çekirdeklenmesinin (nucleation) gerçekleşmesi ve bunun sonucunda da yüzeyde çok katmanlı bir yapı oluşmasına sebep olmuştur. Bu yüzden Raman ölçümlerinde çok güçlü D ve G piki çıkmaktadır. Diğer bölgelerde ise Cr/Cu tabanı korunmuş ve yüzeyde C olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak, SEM ve EDX analizi sonuçları ile Raman sonuçlarının uyumlu olduğu görülmüştür.

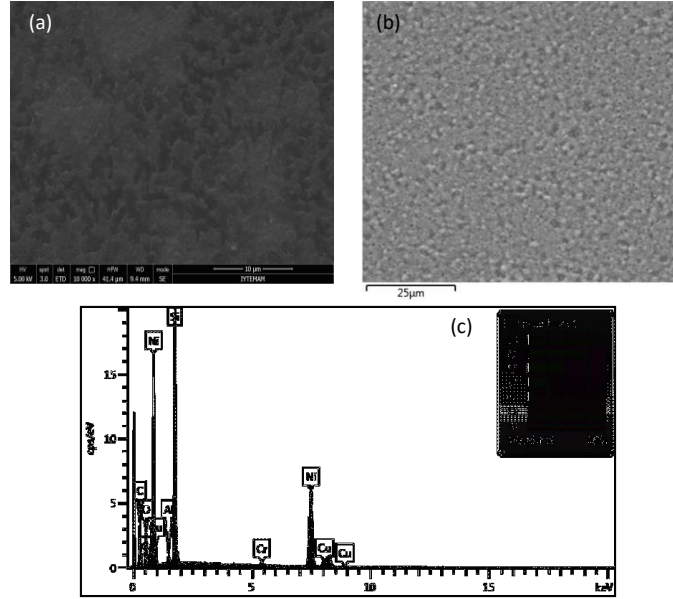


Şekil 101. GRP260 (a) EDX haritası , (b) Si K α 1, (c) Cu K α 1, (d) C K α 1, (e) O K α 1 ve (f) Cr K α 1 görüntüleri.

4.2.2 Ni Film Üzerine Büyütülmüş Olan Grafenin EDX Analizi

Şekil 102 (a), (b) ve (c)'de GRP583 örneğinin SEM görüntüsünü ve EDX analizini göstermektedir. GRP583 örneği Ni33 filmi üzerine büyütülmüş örnek olup daha önceki çalışmalarda yüzey üzerinde geniş alan grafen elde edilen büyütme parametreleri kullanılmıştır. EDX analizinde yüzeyde beklenildiği gibi grafenden kaynaklı karbon (C),

SiO₂/Si tabanından gelen Oksijen (O) ve Silikon (Si), yapışma katmanından gelen krom (Cr) ve geçiş metali olarak kullanılan Ni (Ni) gözlenmiştir. Yüzde ağırlık ve atomik değerleri de Tablo 27’de verilmiştir.



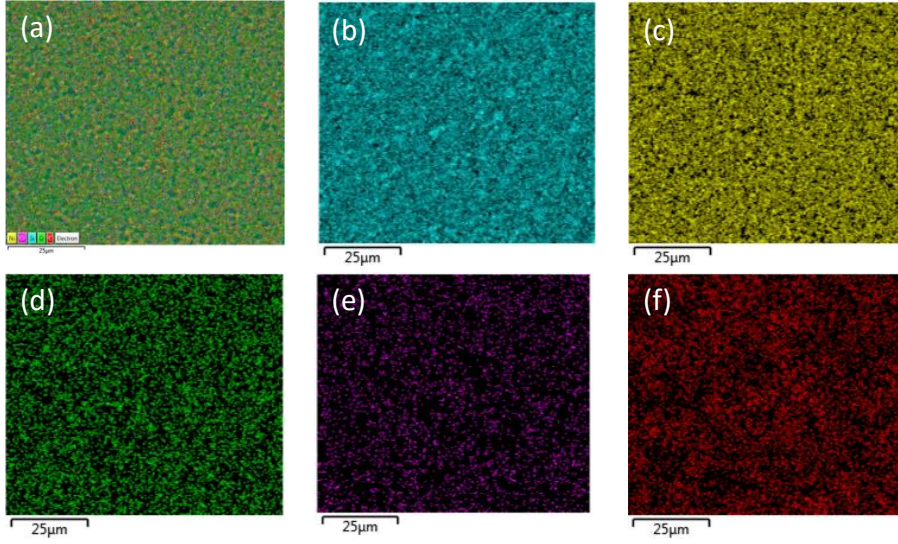
Şekil 102. GRP583 (a) ve (b) SEM görüntüsü, (c) gösterilen bölgeden alınan EDX analizi.

Tablo 27. GRP583 örneğinin ağırlık ve atomik yüzdelik değerleri.

Element	Ağırlık %	Atomik %
C	31.36	56.76
O	10.52	14.29
Al	0.48	0.39
Si	18.02	13.95
Cr	0.58	0.24
Ni	35.80	13.26
Cu	3.23	0.1
Toplam:	100.00	100.00

Şekil 103’de GRP583 örneğinin EDX elementel haritalamasını göstermektedir. Görüntüde kırmızı bölgeler karbon, yeşil bölgeler oksijen, mor olan yerler krom, turkuaz olan yerler silikon ve sarı bölgeler de nikeli temsil eder. EDX haritasından da anlaşılacağı gibi farklı şekillere sahip yapılar tamamen Si ve C’den oluşmuştur. Bunun sebebi ise bağlanmanın zayıf olduğu yerlerde nikel atomlarının yüzeyden kalkması ve büyütme esnasında SiO₂/Si tabanında grafen çekirdeklenmesinin (nucleation) gerçekleşmesi ve bunun sonucunda da yüzeyde çok katmanlı bir yapı oluşmasına sebep olmuştur. Bu yüzden Raman ölçümlerinde çok güçlü D ve G piki çıkmaktadır. Diğer bölgelerde ise Cr/Ni tabanı korunmuş ve yüzeyde C olduğu gözlenmiştir. Büyütme sonrası Ni filmin kısmen yüzeyden kalktığı, karbon atomlarının da yüzeyde geniş alanda bulunmaması Raman sonuçları ile de

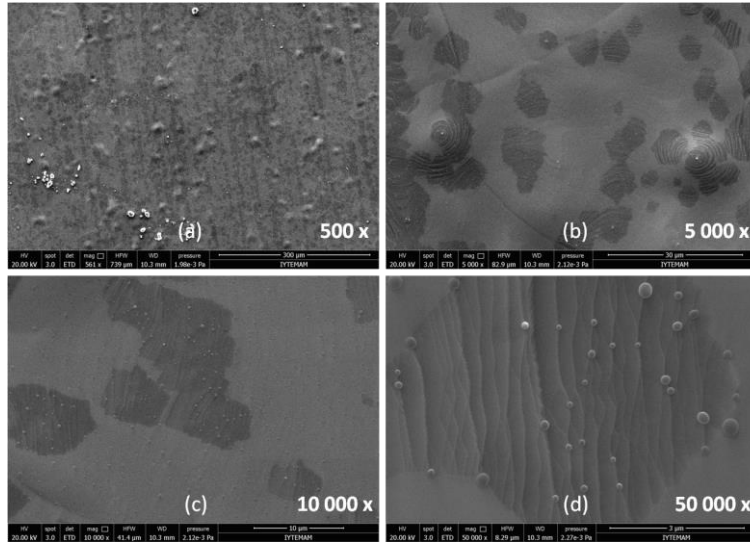
desteklenmiş, geniş alan grafen büyötmek için Ni33 filmi kaplamasında kullanılan yüksek gücün sonuçları olumsuz olarak etkilediği SEM ve EDX analizi sonuçları ile de görölmüştür.



Şekil 103. GRP583 (a) EDX haritası , (b) Si Kα1, (c)Ni Kα1, (d) O Kα1, (e) Cr Kα1 ve (f) C Kα1 görüntüleri.

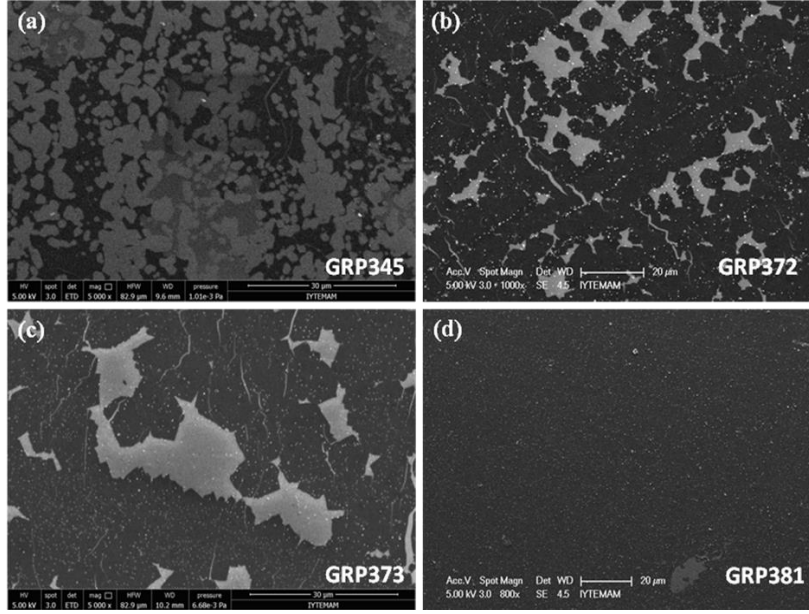
4.2.3 Aşındırılan Grafen Örneklerin SEM Görüntüleri

KBB yöntemi ile ters-reaksiyon uygulanarak aşındırılan GRP393 örneğine ait transfer öncesi bakır folyo üzerindeki SEM görüntüleri **Şekil 104**'de gösterilmektedir.



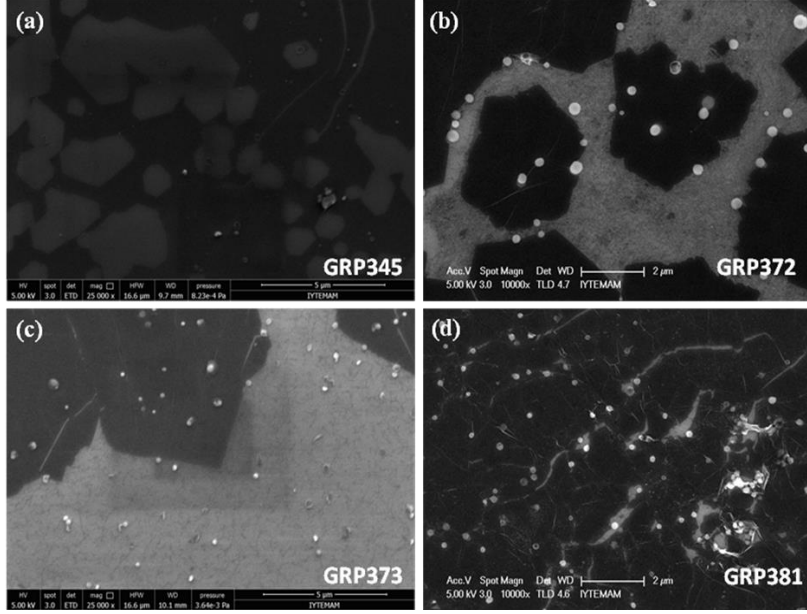
Şekil 104. GRP393 örneğine ait (a) 500x, (b) 5000x, (c) 10000x and (d) 50000x büyötmadaki görüntüleri.

SEM resimlerinden de göröldüğü gibi aşınan kısımlar daha açık renkte görölürken, grafen parçaları koyu, teraslı ve buruşuk yapıya sahipler. Farklı parametrelerle büyötülen ve aşındırılan daha sonra silikon oksit yüzey üzerine transfer edilen GRP345, GRP372, GRP373 ve GRP381 örneklerine ait SEM görüntüleri **Şekil 105**'de görölmektedir.



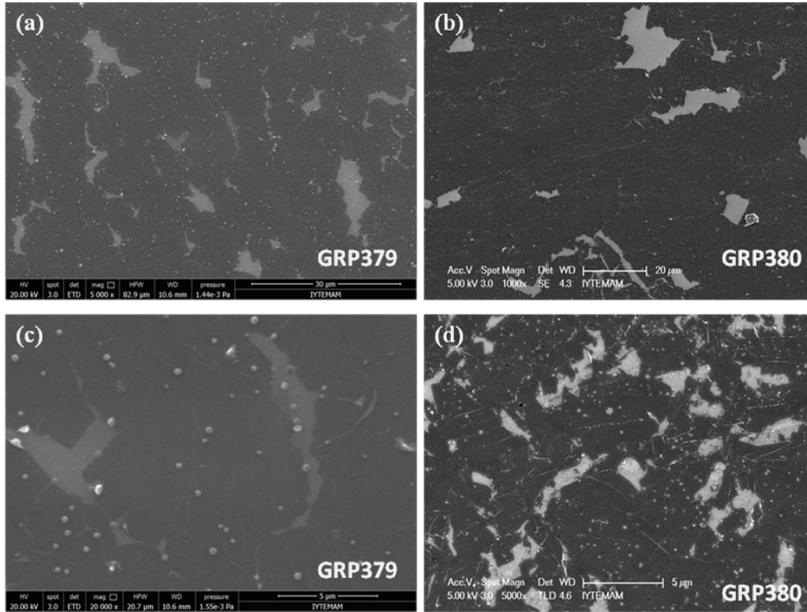
Şekil 105. (a) GRP345, (b) GRP372, (c) GRP373 ve (d) GRP381 örneklerine ait (a)-(c) 30 µm ve (b)-(d) 20 µm ölçeklere sahip SEM görüntüleri.

GRP345 ve GRP381 örnekleri karşılaştırıldığında GRP381 örneği GRP345 ile aynı şartlarda ama daha düşük metan akışı altında büyütüldüğü, dolayısıyla daha az grafen katmanına sahip olduğu görülüyor. Aynı şartlarda aşındırıldıklarında ise GRP345 örneğinin daha fazla aşındığı görülmektedir. Bu da katman sayısının artmasıyla aşındırma süresinin azaldığı ve kolaylaştığı görülmektedir. GRP372 ve GRP373 örnekleri ise yine aynı parametrelerle büyütülürken GRP373 örneği 5 dakika daha uzun süreyle aşındırıldı. SEM görüntülerinden bu 5 dakika aşındırma farkının fazla bir değişim yaratmadığı görülmektedir. Yine aynı örneklerle ait daha küçük ölçekli görüntüler **Şekil 106**'da sunulmaktadır. Özellikle GRP372 ve GRP373 örneklerinin çok düzgün şekilde aşındığı hatta bazı bölgelerde düzgün altıgen grafen parçalarının varlığı görülmektedir.



Şekil 106. (a) GRP345, (b) GRP372, (c) GRP373 ve (d) GRP381 örneklerine ait (a)-(c) 5 µm ve (b)-(d) 2 µm ölçeklere sahip SEM görüntüleri.

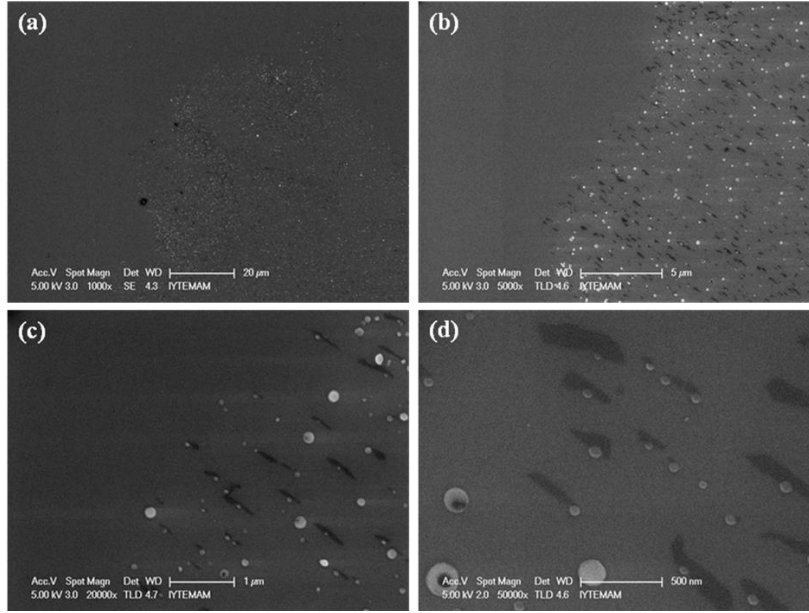
Daha önce de belirtildiği gibi bazı örnekler 800 °C sıcaklıkta aşındırılmıştı. Sıcaklığın aşındırma üzerindeki etkisinin anlaşılması adına 1070 °C sıcaklıkta aşındırılan GRP379 ve 800 °C sıcaklıkta aşındırılan GRP380 örneklerine ait SEM görüntüleri **Şekil 107**'de verilmektedir.



Şekil 107. (a) GRP379 örneğinin 30 µm, (b) GRP380 örneğinin 20 µm, (c) GRP379 ve (d) GRP380 örneklerinin 5 µm ölçek çubuklu SEM görüntüleri.

SEM görüntülerinde aşındırma sıcaklığının doğrudan bir etkisi görülmektedir. Ancak yüzeyde var olan yüzey kusurlarında sıcaklığın etkisinin Raman ölçümleriyle pekiştirilecektir.

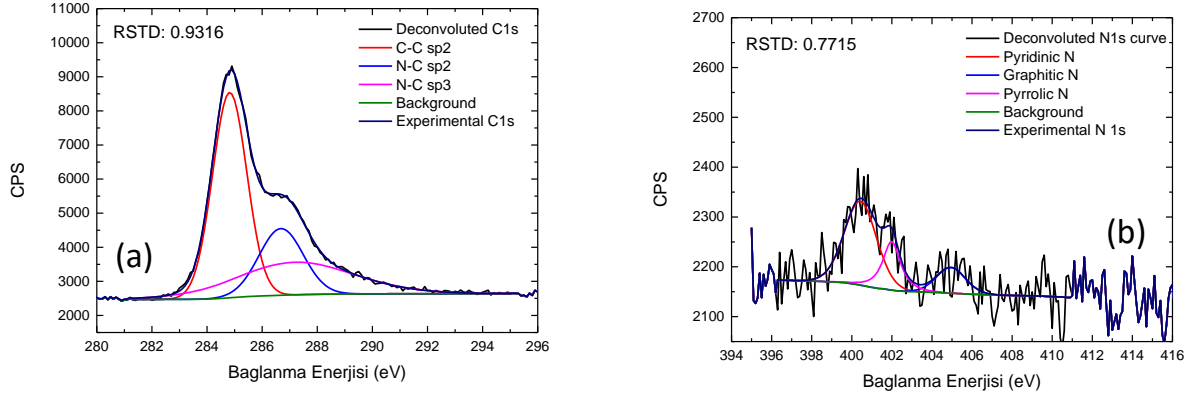
Hidrojen plazma ile 150 sccm H₂ gazı akışı altında 1 saat boyunca ~85W plazma gücü ile aşındırılan GRP450 örneğine ait SEM görüntüleri **Şekil 108**'de görülmektedir. Bu şartlar altında grafen örneğin oldukça fazla aşındığı gözlenirken, yüzeyde yüksek miktarda hidrojen etkisinden dolayı kirlilik ve kalıntılar gözlenmektedir.



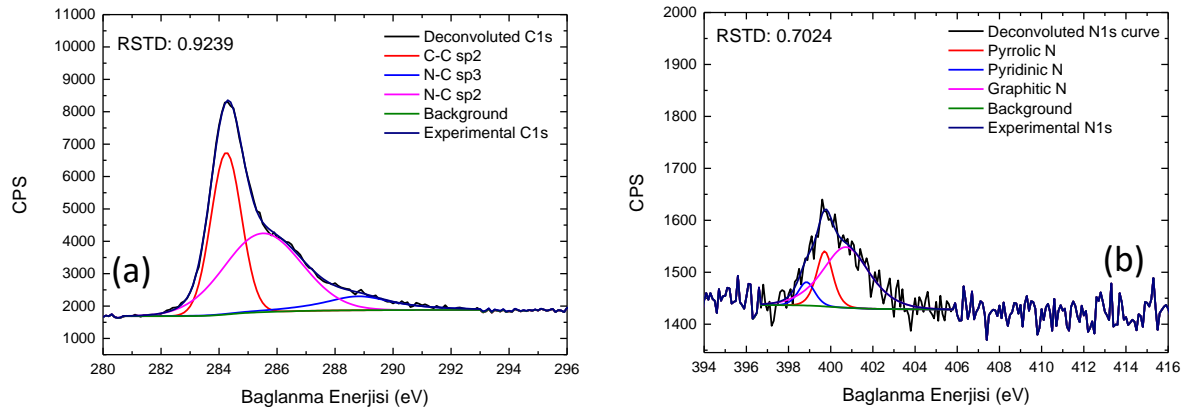
Şekil 108. H₂ plazma ile aşındırılan GRP450 örneğinin (a) 1000x, (b) 5000x, (c) 20000x ve (d) 50000x büyütmeyle elde edilen SEM görüntüleri.

4.2.4 XPS Sonuçları

Azot katkılı grafenlerin, XPS ölçümlerinde N1s ve C1s spektrumları analiz edilmektedir. **Tablo 17**'de ki parametreler kullanılarak kullanılan NGRP457 ve NGRP494 örneklerine XPS ölçümleri yapılmıştır. Yapılan XPS ölçümleri sonucunda örneklerin N1s pikleri ~400 eV ve C1s pikleri ~284 eV civarlarında belirlenmiştir (**Şekil 109** ve **Şekil 110**). C1s spektrumunda her iki örnek için de baskın olan pik (~284eV) C-C pikidir ve karbon atomları sp² hibritleşmesi yapmıştır. Bu sonuç sistem içerisinde grafit yerine grafenin var olduğunu göstermektedir (**Şekil 109a** ve **Şekil 110a**). Örneklerin C1s ve N1s spektrumlarından elde edilen ölçüm sonuçlarına göre, her iki örnek için de altıgen örgü sistemine azot atomlarının üç farklı konfigürasyonda da bağlandığı söylenebilir (Dias et al., 2016; Rybin et al., 2016).



Şekil 109. NGRP457 örneğinin sırasıyla XPS C1s (a) ve N1s (b) Spektrumu.



Şekil 110. NGRP494 örneğinin sırasıyla XPS C1s (a) ve N1s (b) Spektrumu.

4.2.5 Raman Spektroskopisi Sonuçları

Raman spektroskopisi, grafen araştırmaları için çok önemlidir. Grafen'in elektronik ve titreşimsel yapısı Raman analizi ile kolaylıkla elde edilebilir. Raman spektrumu, grafen katmanlarının kalitesi ve sayısı hakkında çok değerli bilgi taşır. Belli bir alanın Raman spektrası alınarak taranması ile grafen katmanlarının büyüklüğü ve o alandaki katman sayısının dağılımı hakkında bilgi edinilebilir. Ölçüm temassızdır ve genelde grafen'e zarar vermez. Ancak kullanıcı gereğinden yüksek lazer gücü ile kusurları tamir ederek veya amorf karbon yapıları yakarak (istemeden) kalite artışına gidebilir. Bu büyütme parametreleri ile ilgili yanıltıcı yorum yapılmasına neden olabilir. Raman tekniğinin AFM, STM ve SEM ile koordineli kullanılması ile lokasyona bağlı son derece önemli bilgi elde edilir.

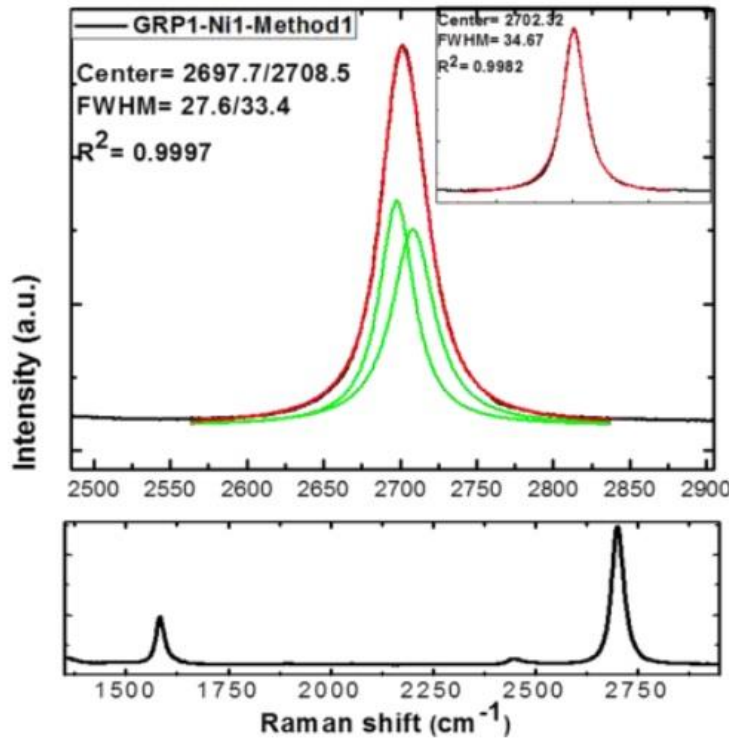
Ni filmlerin tavlama ile alt yüzeye iyi yapışmamasından dolayı tavlama sonrası topaklanmaları ile film yüzeyinde oluşan büyük yükseklik farklılıkları oluşmuştur. Bu nedenle Ni filmler üzerinde büyütülen grafen örneklerinde planlanan yüzey haritalama ile Raman

piklerinden grafen yapıların katman sayısındaki yüzey boyunca değişim uygulanamamıştır. Bunun yerine lokal tek spektrum alınmış, bir sonraki nokta için manuel z odaklama yapılmıştır. Yüzey haritalama Cu folyo ve Cu film üzerine büyütülen grafen örnekleri için uygulanmış olup yüzey boyunca meydana gelen grafen yapılarındaki katman sayısı değişimleri belirlenmiştir.

Raman Spektroskopisi tek başına, çok katmanlı grafen ile tek veya çok katmanlı grafeni ayırt etmede kullanılabilir, fakat tek katman ile çift katmanlı grafeni ayırt etmek hassasiyet gerektirir (Ferrari et al., 2006). Raman ölçümleri grafen büyütmesinin ardından, Ni tabanlar üzerinde (grafen'i farklı, SiO₂ gibi tabana aktarma yapmadan) gerçekleştirildi. Bu durumun Raman titreşim modlarına etkisinin olmadığı gözlemlendi. Raman analizleri 514 nm (2.41eV) ve 488 nm (2.54 eV) dalga boylu Ar⁺ iyon lazer kaynağı ile grafen için tanımlayıcı olan üç pik için yapıldı. Grafen büyütme denemeleri 400 nm kalınlığında Cu film, 25 µm kalınlığında Cu folyo ve kalınlıkları 162-390 nm aralığında değişen Ni filmler üzerinde C₂H₄ hidrokarbonu kullanılarak gerçekleştirildi. Termal (wet) oksidasyon yöntemiyle oksitlenen Si tabanların, 25 µm kalınlığında Cu folyo ve ilk 18 Ni film üzerinde CH₄ hidrokarbonu kullanılarak grafen büyütme parametreleri çalışıldı. Ayrıca yine aynı kalınlıktaki Cu folyo üzerine bir diğer hidrokarbon kaynağı olarak bilinen alkol türevleri (etanol ve metanol) kullanılarak grafen büyütme parametreleri çalışıldı.. Grafen için tanımlayıcı olan D (~1360 cm⁻¹), G (~1560 cm⁻¹) ve G' (~2700 cm⁻¹) piklerini aynı spektrum da görebilmek için her örneğin Raman Spektrumu sonuçları; GRP277 ve sonrası büyütülen örnekler 488 nm (2.54 eV) dalga boylu lazer kullanılarak uyarıldıktan sonra 600 gr/mm gratinge sahip 750 mm odak uzaklıklı bir monokromatörden geçirilerek 1600 piksel (yatay) x 200 piksel (dikey) çözünürlüklü bir CCD kamera tarafından toplanan sinyaller sistemi kontrol eden bir bilgisayar tarafından toplanarak spektrum analizi yapıldı. Ayrıca, uyarıcı lazer ışınıni örnek üzerine odaklayan bir mikroskop vasıtası ile 100x veya 50x' lik objektifler kullanılarak örneğin birkaç mikron çapındaki yüzey alanlarından Raman sinyalleri elde edilebildi. Diğer örnekler ise 514 nm (2.41 eV) dalga boylu lazer ile 600 gr/mm grating değerleri kullanılarak elde edildi. Geçiş metali olarak Cu kullanılan örneklerden alınan ölçümlerde Cu'dan kaynaklı yüksek floresans etkisi gözlemlendi. Bu sebeple grafen piklerini daha net görebilmek için her bir ölçümden floresans etkisi çıkartıldı. Bu uygulamalar sebebiyle Cu folyo/film üzerinde yapılan ölçümlerin, Ni film üzerinde yapılan ölçümlere göre daha gürültülüdür. Raman Spektroskopisi ölçüm sonuçlarına göre geniş alanda Cu folyo üzerinde büyütülen grafenler daha sonra farklı alttaşlar üzerine 2 farklı yöntem kullanılarak transfer edilmiştir.

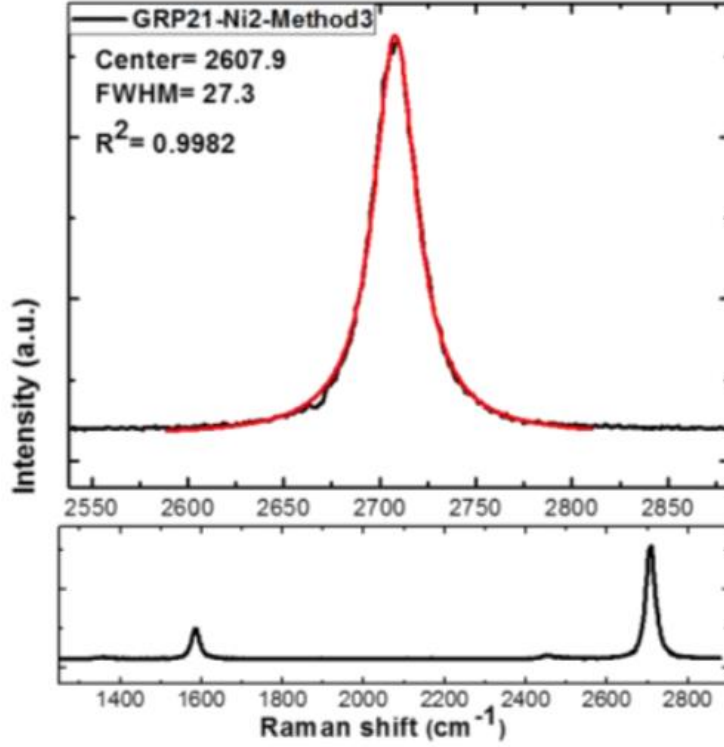
4.2.5.1 Metan Hidrokarbonu kullanılarak farklı malzemeler üzerinde büyütülen grafenlerin Raman Spektroskopisi sonuçları

Şekil 111'de Ni1 taban üzerine Metod1 ile büyütülen GRP1 örneğinin Raman spektrumundaki G' sinyali ve altta tüm Raman spektrumu görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi G' piki hem 1 hem de 2 Lorentziyan sinyal ile fit edilebilmekte ve şekilde FWHM değeri ile fitin kalitesini veren R^2 katsayıları görülmektedir. Bunların sonucunda, R^2 ve G ile G' sinyallerinin şiddetleri ($I_G/I_{G'}$) karşılaştırılmıştır. GRP1 örneğinin $I_G/I_{G'}$ oranı 0.30 (kabaca 3 katı) ve FWHM değeri 34 cm^{-1} olarak ölçülmüştür ve bu sonuçları literatürle kıyasladığımızda bu spektrumun tek katmanlı grafen'e ait olduğu söylenebilir (Gomez de Arco, 2010) .



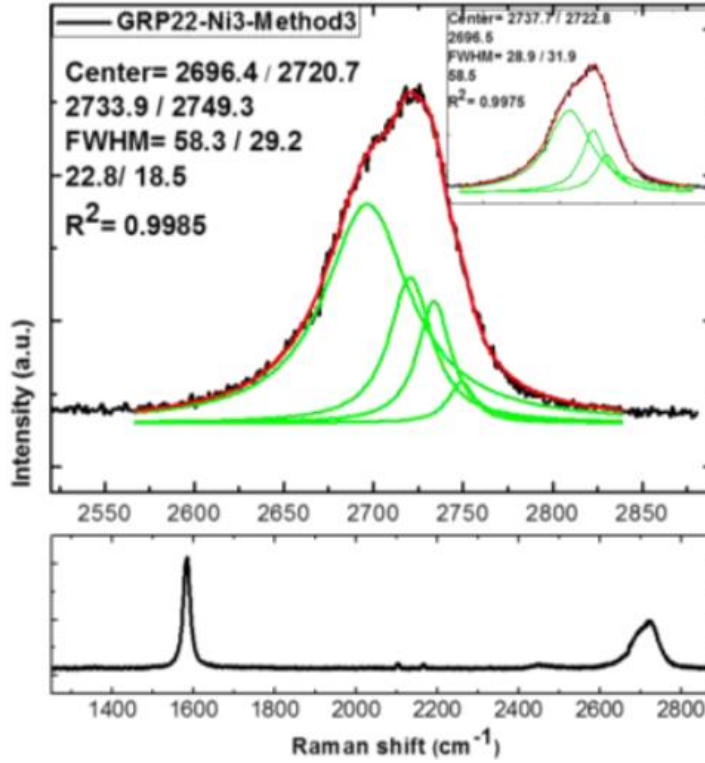
Şekil 111. Ni1 taban üzerine Metod1 ile büyütülen GRP1'in Raman Spektrumundaki G' sinyali. İçindeki grafik tek Lorentziyan fitini ve yeşil çizgiler ise kırmızı çizginin bileşenlerini göstermektedir. Alttaki grafik ise tüm Raman spektrumunu göstermektedir.

Ni2 filmi üzerine büyütülen GRP21'in Raman Spektrumundaki G' sinyalinin FWHM değeri 27 cm^{-1} ve $I_G/I_{G'}$ oranının değeri 0.25'tir (Şekil 112). Metod3 koşulları tek katman grafen yoğunluğu açısından en iyi sonucu vermiştir. Ayrıca Metod1 Raman spektrumundaki G' sinyali FWHM değerinde küçük bir genişleme vermiştir.



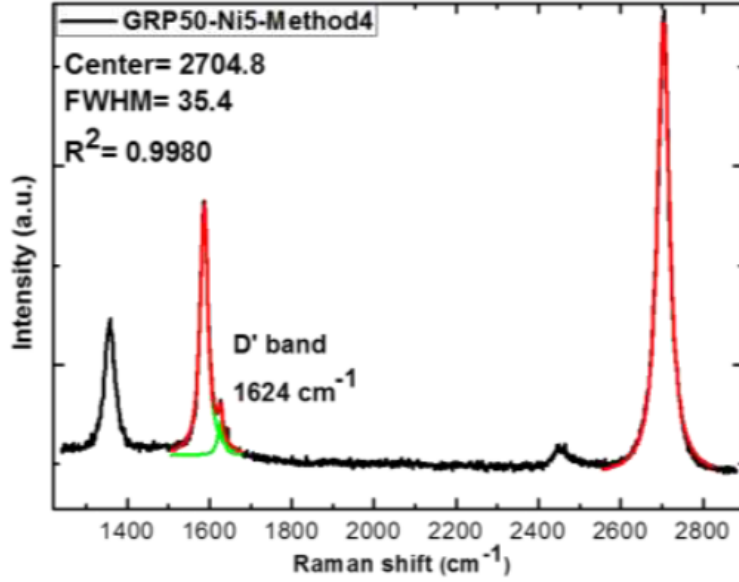
Şekil 112. Ni2 taban üzerine Metod3 ile büyütülen GRP21'in Raman spektrumundaki G' sinyali. Altta tüm Raman Spektrumu.

Şekil 113'de 3-bileşen fit içteki şekilde gösterilmektedir. Soldan sağa doğru gidildikçe bileşenlerin şiddetinin düştüğü görülmektedir. Ancak AB istifli 4-katman grafen Raman Spektrumuna bakıldığında bileşenlerin şiddetleri sağdan sola gidildikçe azalmaktadır. GRP22 için, 4- bileşenli fit en iyi R² değerini 0,9985 olarak vermektedir. GRP22'nin Raman spektrumuna ait FWHM değeri 78 cm⁻¹ ve I_{G'}/I_G oranı 2.4 bulunmuştur. Bu değerler iki ya da daha fazla katmanlı grafene karşılık gelmektedir. Ayrıca Ni üzerinde çok katmanlı grafene ait Raman spektrumunun Şekil 113'de görüldüğü gibi artan katman sayısı ile G' bandı şekli bozulmaktadır.



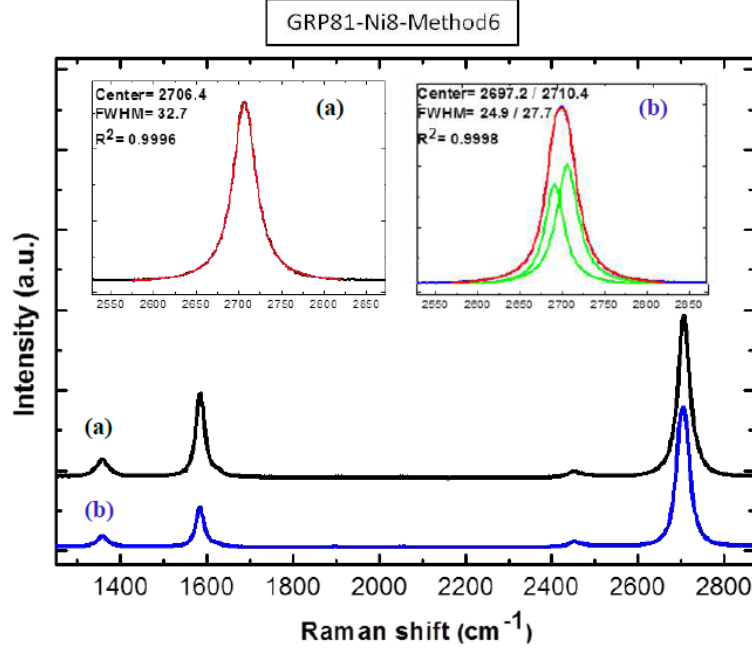
Şekil 113. Ni3 örneği üzerine Metod3 ile büyütülen GRP22 örneğine ait G' bandı Raman spektrumu. Yeşil çizgiler hesaplanan profilin (kırmızı eğri) bileşenlerini temsil etmektedir. Alt kısımda, spektruma ait tüm aralık gösterilmektedir.

Raman spektral analizleri yapıldığında; Ni4 ve Ni5 filmleri için daha çok Metod1 ve 3 kullanıldığında; 0,2-0,6 I_G/I_G' şiddet oranıyla ve ortalama 32-37 cm^{-1} FWHM değerleri ile 1-2 katman grafen elde edilmiştir. Ni5 filmi üzerine büyütülen GRP50 örneğinin Raman spektrumunda da D ve D' bantlarının şiddeti yine dikkat çekicidir (**Şekil 54**).



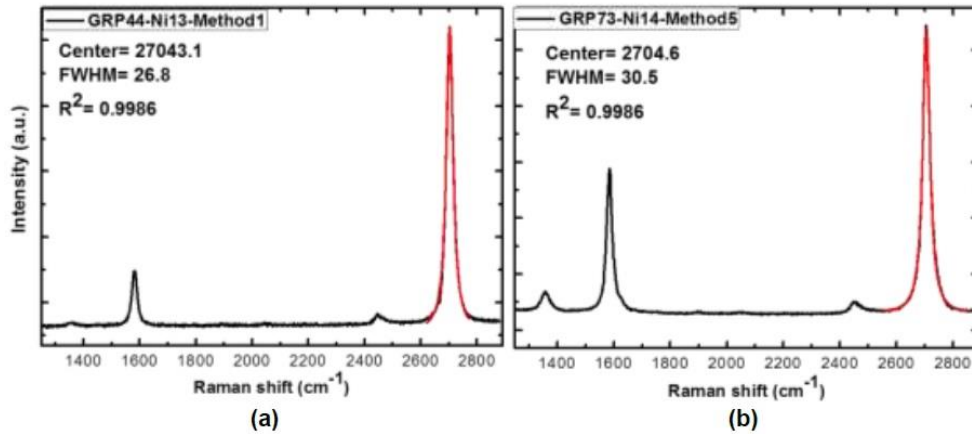
Şekil 114. Ni5 filmi üzerine Metod4 ile büyütülen GRP50 örneğine ait Raman spektrumu. Yeşil çizgiler hesaplanan profilin (kırmızı eğri) bileşenlerini temsil etmektedir.

Özetle, Ni1-5 filmleri için; 1-2 katman grafen elde etmede Metod4, 5 ve 7'ye göre Metod1 ve Metod3 daha başarılı olunmuştur. Bu sebeple, 3 °C/dk soğutma hızı 2,4 ve 15 °C/dk oranlarına göre daha uygun bulunmuştur. Çok hızlı ve çok yavaş soğutma hızları karbon atomlarının yüzeyde çökmesini engellemektedir. Tavlama ve büyütme sıcaklığı olan 800 °C çok düşük olduğundan, 1-2 katman grafen Metod2 yöntemiyle büyütülemedi. CH₄ akış hızını azaltmak ya da büyüme sıcaklığını 950 °C'ye çıkarmak D ve D' bandı şiddetlerini arttırmıştır. Ancak, kalın filmler üzerinde diğer parametreler aynı iken CH₄ akış hızını arttırarak, 1-2 katmanlı grafen oluşumunu sağlanmıştır. Ni7 ve Ni8 filmlerinde Metod3 kullanılarak oluşturulan örneklerin Raman spektrumunda, en dar FWHM (30-52 cm⁻¹) (şiddet oranı I_D/I_G<1 olan) değerleri ve en düşük I_D/I_G oranı gözlenmiştir. Ni7 filmlerinde eğer büyütme sıcaklığı 950 °C'ye çıkarılırsa (Metod6), D ve D' bantları daha şiddetli ve G' bandına ait FWHM değeri ~58 cm⁻¹'ye yükselirken, Ni8 filmi için G' bandına ait FWHM değeri 33-45 cm⁻¹ bulunmuştur. Ni7 ve Ni8 filmlerinde CH₄ akış hızı azaltıldığında (Metod4 ve 5) ya da CH₄ akış hızı azaltıldığında ve büyütme sıcaklığı artırıldığında (Metod7) 1-2 katman grafen gözlenememiştir. Ayrıca, Ni7 ve Ni8 örnekleri üzerinde CH₄ akış hızı ve soğutma oranı azaltıldığında da 1-2 katman grafen oluşmamıştır. Eğer CH₄ akış hızı azaltılırsa, 1-2 katman grafen gözlemek için örnekler daha hızlı soğutulmalıdır (Metod10). Böylelikle gözlenen 1-2 katman grafenlere ait şiddet oranı I_D/I_G<1 iken FWHM değeri ~ 44 cm⁻¹ bulunmuştur.



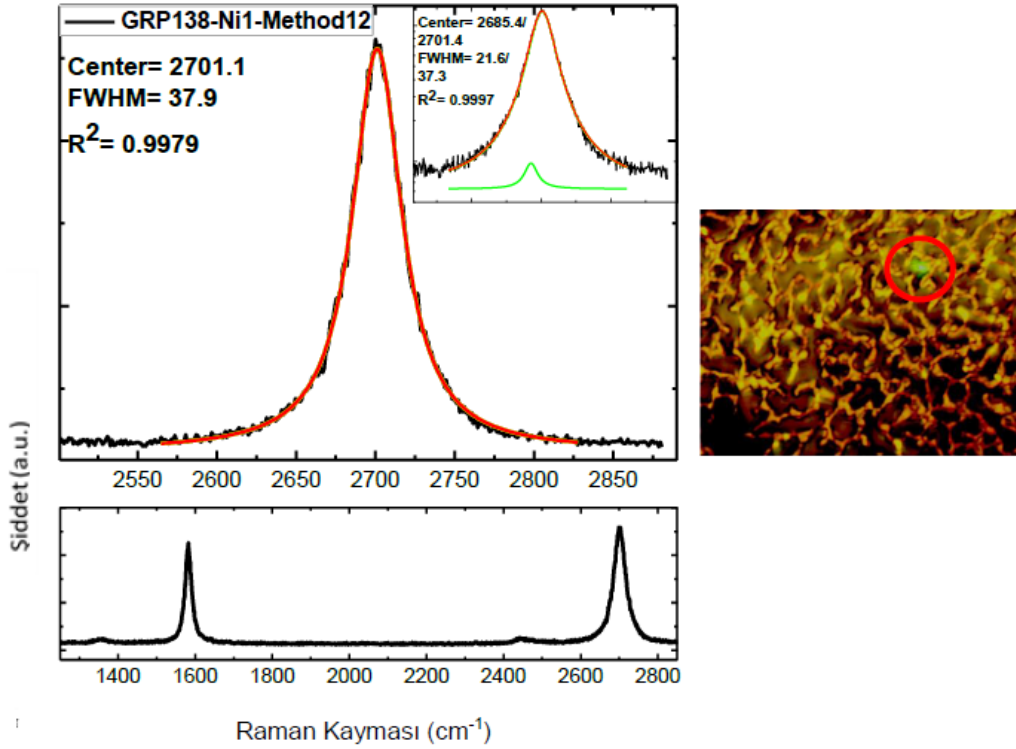
Şekil 115. Ni8 filmi üzerine Metod6 ile büyütülen GRP81 örneğine ait iki farklı Raman spektrumu. İç resimlerde yeşil çizgiler hesaplanan profilin (kırmızı eğri) bileşenlerini temsil etmektedir. Küçük resim (a) siyah spektrumun G' bandının fitini ve (b) mavi spektrumun G' bandının fitini temsil etmektedir.

Bütün Raman spektrumu ele alındığında, Ni9 ve Ni10 filmleri üzerinde uygulanan Metodlar arasında önemli farklılıklar bulunmamaktadır. **Şekil 116 a'**da gözlenen G' bandının FWHM değerleri küçük değildir. Metod4 ile büyütülen GRP55 ve GRP54 örnekleri en şiddetli D ve D' bantlarına sahiptir. Ayrıca, Raman spektrumları karşılaştırıldığında Ni11 ve Ni12 filmleri üzerinde uygulanan metodlar arasında kayda değer farklılıklar gözlenmemiştir. Ancak, Ni9 ve Ni10 filmleriyle karşılaştırıldığında, bu filmler üzerinde 1-2 katman grafen bulmak çok kolay olmamıştır.



Şekil 116. (a) Ni13 filmi üzerine Metod1 ile büyütülen GRP44 ve (b) Ni14 filmi üzerine Metod5 ile büyütülen GRP73 örneklerinin G' bandı Raman spektrumu. Kırmızı eğriler hesaplanan profile göstermektedir.

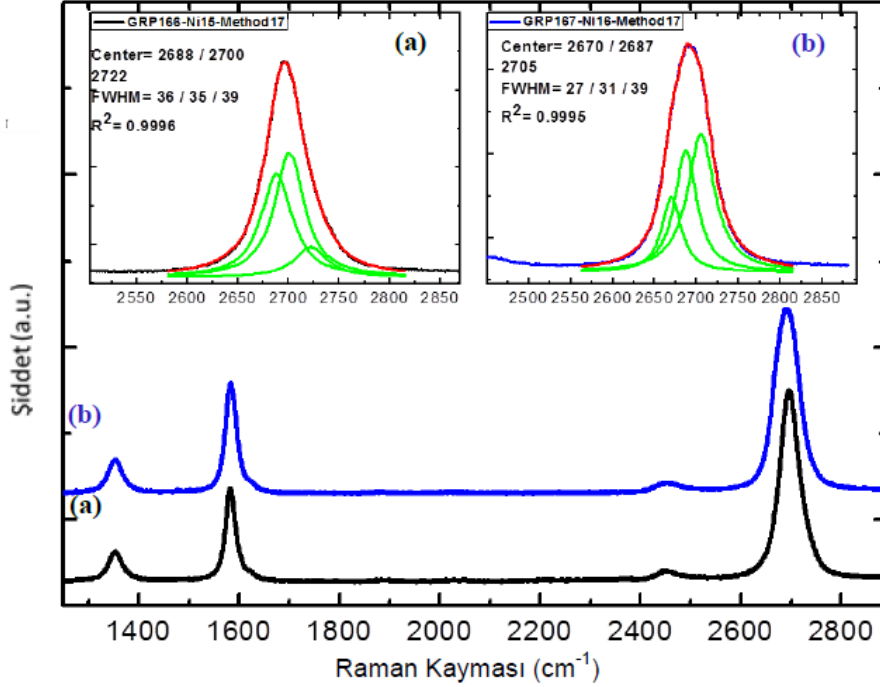
Metod-12 kullanılarak büyütülen GRP138 örneğinde diğer örnekler göre CH_4 akış oranı artarken aynı zamanda soğutma oranı da $15\text{ }^\circ\text{C/dk}$ 'ya çıkartılınca FWHM değeri $\sim 37\text{ cm}^{-1}$ değerine yükselmiştir. $I_G/I_{G'}$ şiddet oranı ise 0.87 dir. Bu değerlere göre film üzerinde 2 katman grafen büyütüldüğü söylenebilir (**Şekil 117**). G' piki 2 pik ile fit edildiğinde piklerden biri çok küçük şiddete sahipken diğerinin FWHM değeri $\sim 37\text{ cm}^{-1}$ 'dir. **Şekil 117** içerisindeki küçük şekilde iki pik ile fit edildiğinde bu 2. piki daha iyi görebilmek için grafik logaritmik olarak çizdirilmiştir. Sonuç olarak yüksek hızla soğutma yapıldığında kusurlarla ilgili olarak ortaya çıkan D ve D' pikleri, H_2 gazı büyütmenin her evresinde sağlandığında çok düşük şiddetlere indirilebilmiştir.



Şekil 117. Solda Ni1 taban üzerine 12. Metod ile büyütülen GRP138 örneğinin Raman Saçılmasının G' sinyali. İçerideki grafik: iki Lorentziyan fonksiyonu kullanılarak yapılan fitin sonucu. Yeşil çizgiler kırmızı çizgini bileşenleridir. Altta ki grafik ise tüm Raman spektrumunu göstermektedir. Sağda ise spektrumun alındığı yerin optik mikroskop görüntüsü ve yeşil dalgalı lazer (kırmızı daire ile işaretli) görülmektedir.

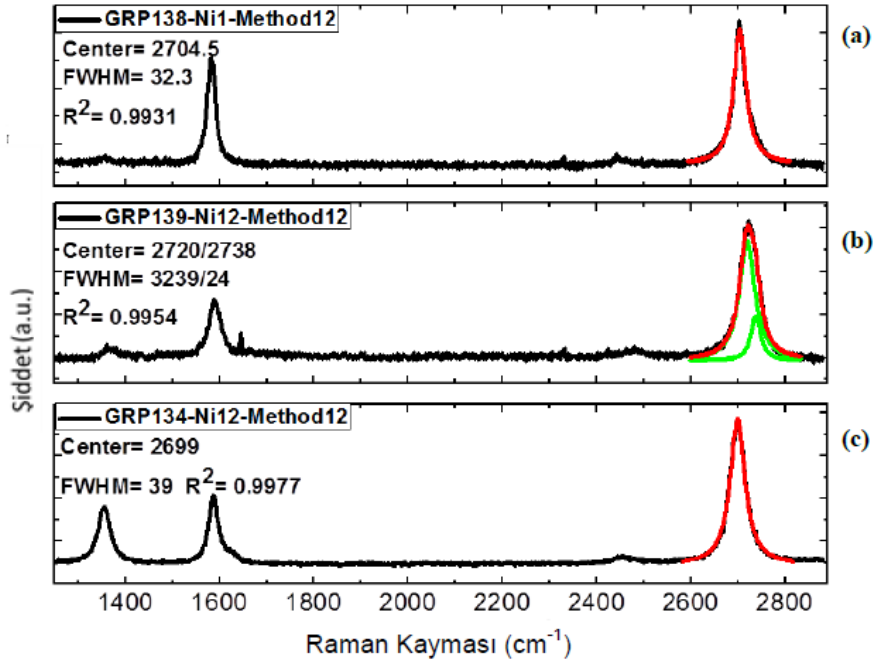
Ni15 ve Ni16 filmleri üzerine Metod17 yöntemi ile büyütülen GRP166 ve GRP167 örneklerinin Raman Spektrumu **Şekil 118**'de gösterilmektedir. Bu örnekler için, bir ya da iki bileşen ile yapılan fit yeterli kalitede olmadığından ($R^2 < 0.98$), G' bandının fitinde en az üç bileşen kullanılmıştır. Şiddet oranı $I_G/I_{G'} < 1$ olduğunda Al_2O_3 tampon katman ve/veya Cr adhesif katman büyütülmemiş filmlere göre FWHM değerleri $45\text{-}60\text{ cm}^{-1}$ aralığına genişlemiştir. Ni17 ve Ni18 filmleri üzerine Metod17 ile büyütülen GRP164 ve GRP165 örnekleri için $I_G/I_{G'} < 1$ olduğunda FWHM değerleri maksimum 42 cm^{-1} bulunmuştur ve G'

bandı en fazla bir ya da iki bileşen ile fit edilmiştir. Ni15-18 filmleri üzerine Metod18 ile grafen büyütüldüğünde, 1-2 katman grafen Metod17 ile elde edildiğinden daha az miktarda gözlenmiştir. Tavlama süresi yarım saate düşürüldüğünde ve Ni15-18 filmleri üzerine Metod15 ve Metod16 kullanılarak 1-2 katman grafen büyütüldüğünde, $I_G/I_G < 1$ oranında G' bandının FWHM değerinin azaldığı (35 cm^{-1}) görülmüştür. Dakikada $5 \text{ }^\circ\text{C}$ soğuma hızıyla üretilen GRP148-151 örneklerinde yapılan Raman ölçümlerinde ise 1-2 katman grafen ya da çok katmanlı grafen gözlenememiştir.



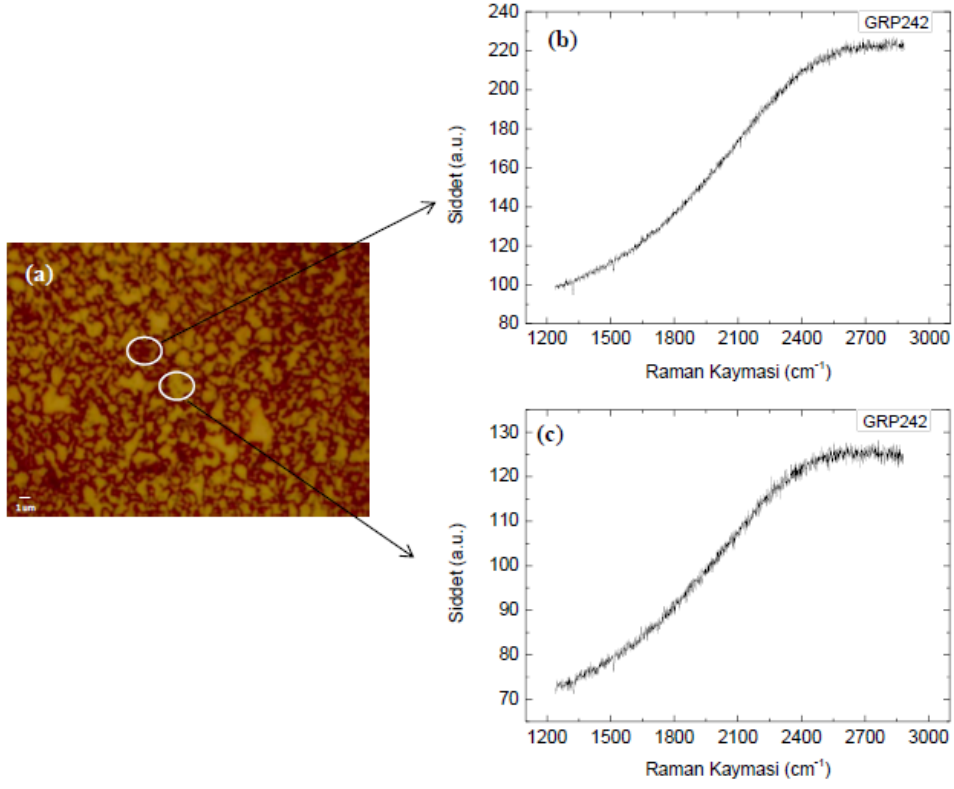
Şekil 118. Ni15 ve Ni16 filmleri üzerine Metod17 ile büyütülen GRP166 ve GRP167 örneklerine ait iki Raman Spektrumu. Yeşil çizgiler hesaplanan profilin (kırmızı eğri) bileşenlerini temsil etmektedir. Küçük resim (a) G' bandın Siyah saçılma fitini ve (b) G' bandının mavi saçılma fitini temsil etmektedir.

1-2 katman grafen elde etmek için uygun soğutma hızını belirleyebilmek için farklı soğuma hızları da denenmiştir. Dakika da $15 \text{ }^\circ\text{C}$ kadar yüksek soğutma hızlarında dahi en ince film olan Ni1 filmi üzerinde 1-2 katman grafen oluşumu gözlenmiştir (**Şekil 118**). Üstelik G' bandına ait FWHM değerleri oldukça azdır ($\sim 30 \text{ cm}^{-1}$). Aynı soğuma hızında (Metod12), Ni1 filminden daha kalın olan Ni12 filmi üzerinde de 1-2 katman grafen büyümüştür (**Şekil 119**). Ancak Ni15-18 filmleri üzerinde bu soğuma hızı uygulandığında 1-2 katman grafen büyümesi gözlenmemiştir. Soğuma hızı yavaşlatıldığında Ni15-18 filmleri üzerinde de grafen oluşumu meydana gelmiştir.



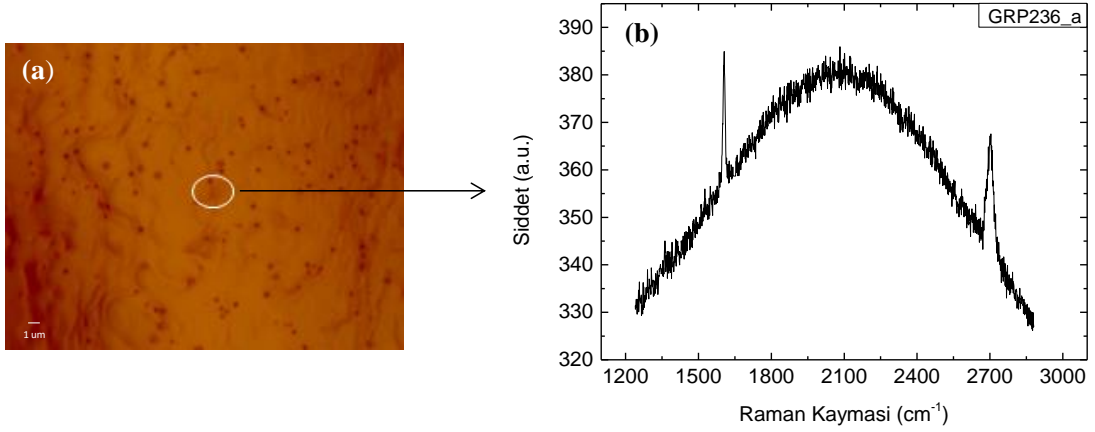
Şekil 119. Sırasıyla Ni1, Ni12 ve Ni12 filmlerinin üzerine Metod12, 12 ve 11 ile büyütülen GRP138, GRP139 ve GRP134 örneklerine ait Raman Spektrumu. Yeşil çizgiler hesaplanan profilin (kırmızı eğri) bileşenlerini temsil etmektedir.

Yapılan Raman Spektroskopi ölçümleri sonucunda hidrokarbon kaynağı olarak CH₄ kullanılan **Tablo 7**'de gösterilen GRP232, GRP233, GRP257, GRP237, GRP242 ve GRP256 örneklerinde Grafen piki gözlemlenmemiştir. Ayrıca, **Tablo 7**'de görülen büyütme parametreleri ile Cu filmin bir kısmının SiO₂ katmanı üzerinden buharlaştığı gözlemlenmiştir. Cu film örneklerinin hiç birinde grafen pikinin gözlemlenmemesinin büyütme sıcaklığının yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (**Şekil 120**).

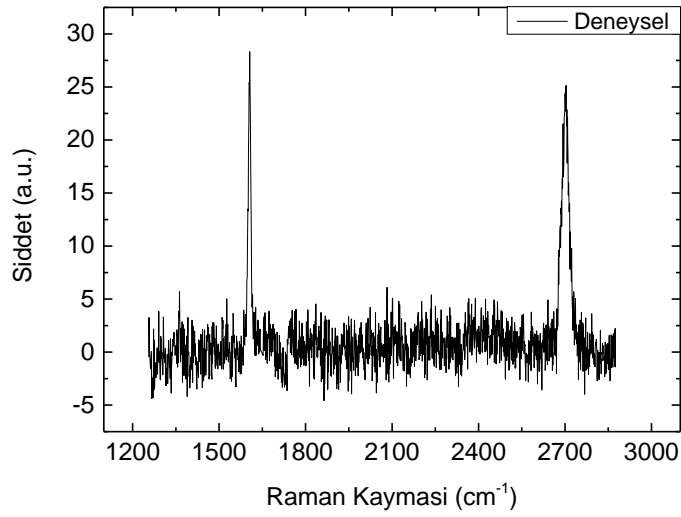


Şekil 120. GRP242 örneğinin, (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) ve (c) işaretlerle gösterilen bölgeden alınan Raman Saçılmaları.

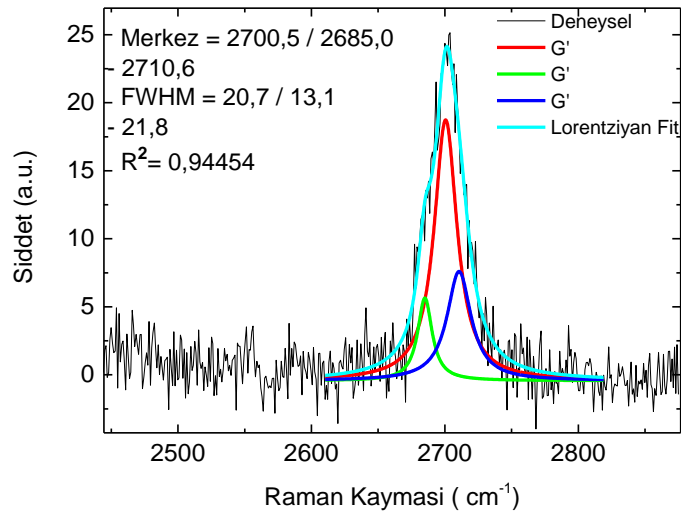
GRP236 örneği 25 µm kalınlığında Cu folyo üzerinde CH₄ gazı kullanılarak büyütülmüştür (**Şekil 121**). Raman Spektroskopisi ölçümlerinde Cu elementinden kaynaklanan floresans giderilmiş (**Şekil 122**) ve GRP236 örneğinin a ve b bölgesinden 2 farklı ölçüm alınmıştır. Bu ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla D piki pozisyonları 1362.4 cm⁻¹, 1365.8 cm⁻¹; G piki pozisyonları 1606.3 cm⁻¹, 1589.8 cm⁻¹ ve G' piki pozisyonları 2701.3 cm⁻¹, 2709.1 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir (**Şekil 123** ve **Şekil 126**). Şiddet oranları (I_G/I_{G'}) 1.1 ve 0.3; FWHM değerleri ise sırasıyla 30.7 cm⁻¹ ve 24.5 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. G' piki tek ve üç Lorentziyan piki ile fit edilmiştir. Literatür baz alınarak Cu folyo üzerine yapılan bu büyütmede farklı bölgelerde tek veya çok katmanlı grafen elde edildiği söylenebilir (Li et al., 2009b).



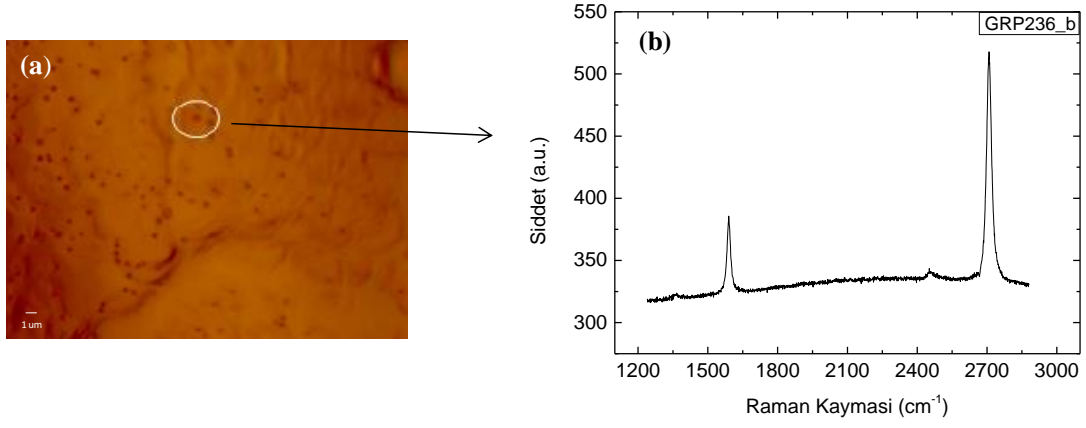
Şekil 121. GRP236_a örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) işaretli bölgeden alınan Raman Spektrumu.



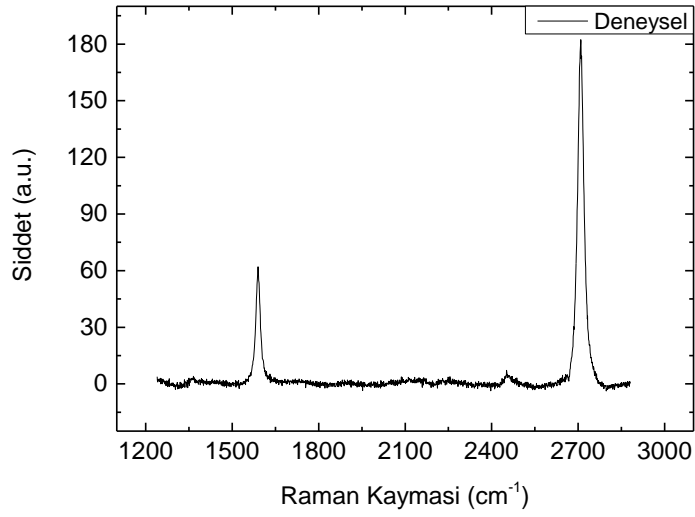
Şekil 122. GRP236_a örneğinin floresans temizlemesi sonrası Raman Spektrumu.



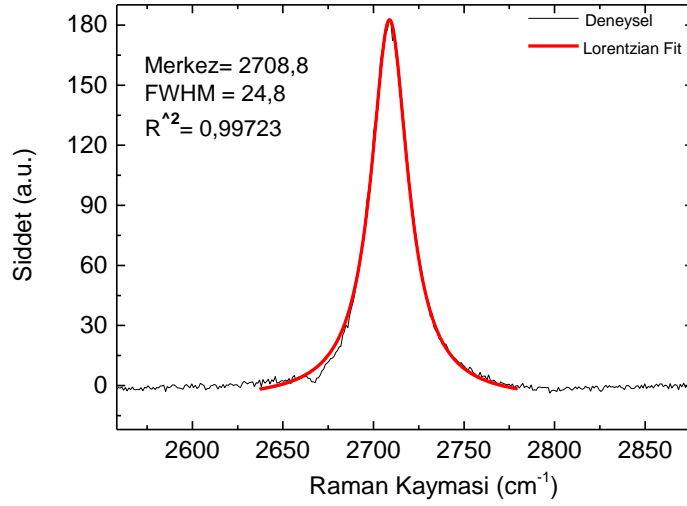
Şekil 123. GRP236_a örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.



Şekil 124. GRP236_b örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.

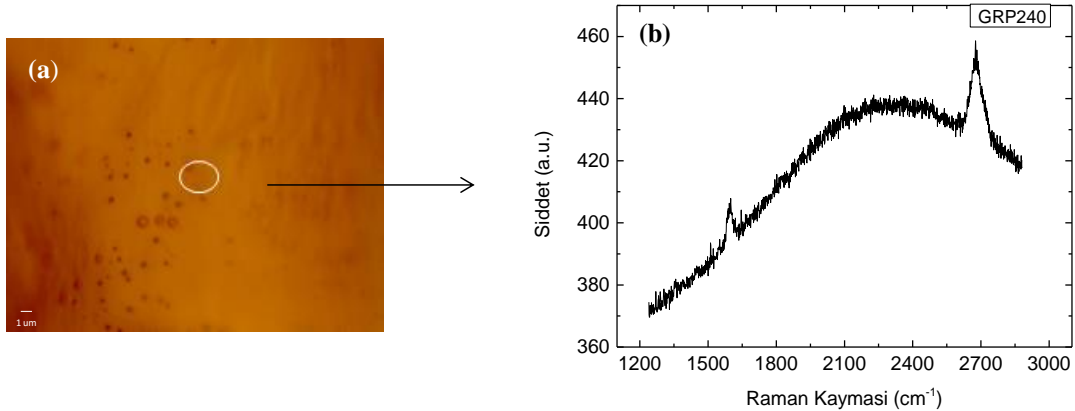


Şekil 125. GRP236_b örneğinin Raman Spektrumu.

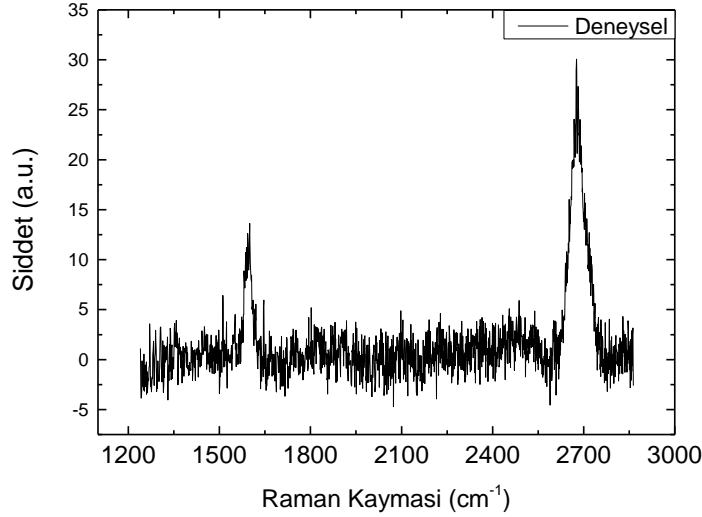


Şekil 126. GRP236_b örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

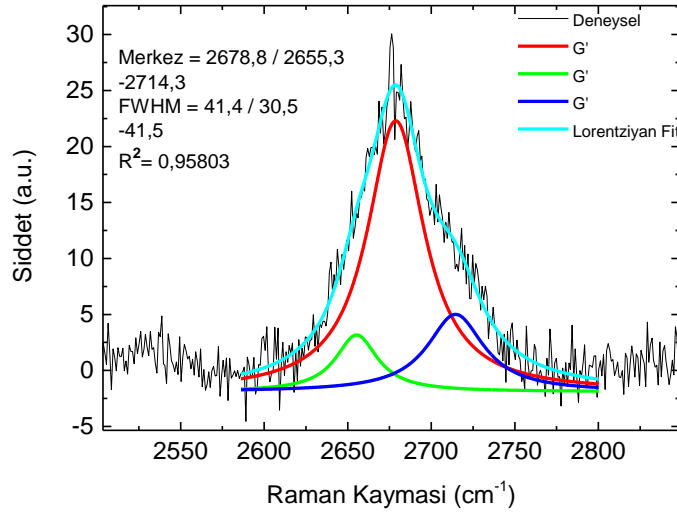
GRP240 örneği 25 µm kalınlığının da Cu folyo üzerinde'de **Tablo 8**'de ki parametreler kullanılarak büyütülmüştür (**Şekil 127**). Bu örnekte CH₄ gaz akış oranı (25 sccm) GRP240'a göre biraz daha artırılmış olup, Raman Spektroskopisi ölçümlerinde Cu elementinden kaynaklanan floresans da giderilmiştir (**Şekil 128**). Raman Spektrumu ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla D pik pozisyonu 1357,01 cm⁻¹, G pik pozisyonu 1595,750 cm⁻¹ ve G' pik pozisyonu 2678,520 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir (**Şekil 129**). Şiddet oranları ($I_G/I_{G'}$) 0,378 ve FWHM 59,9 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. G' piki üç Lorentziyan piki ile fit edilmiştir. Literatürle karşılaştırıldığında Cu folyo üzerinde tek katman grafen elde edildiği söylenebilir (Li et al., 2009b).



Şekil 127. GRP240 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.



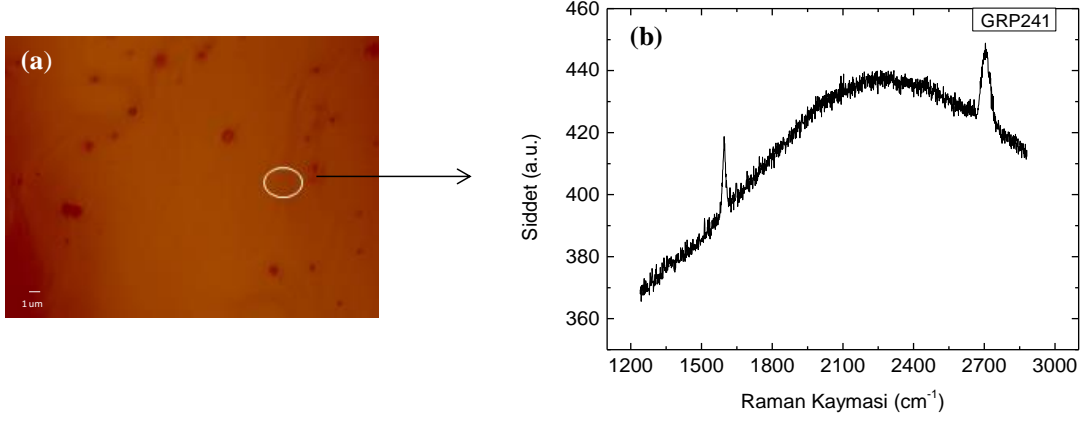
Şekil 128. GRP240 örneğinin Raman Spektrumu.



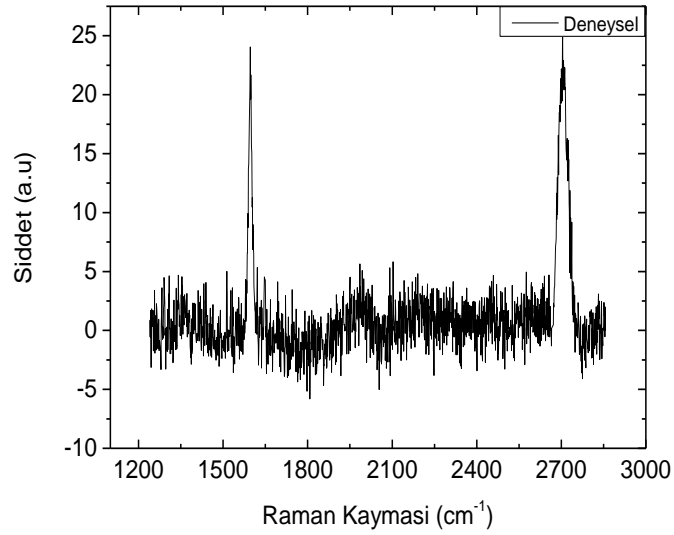
Şekil 129. GRP240 örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

GRP241 örneğinin Raman Spektrumu ve Cu elementinden kaynaklanan floresans giderildikten sonra alınan Raman Spektrumu sırasıyla **Şekil 130b** ve **Şekil 131**'de gösterilmiştir. Bu örnekte her bölgede grafen büyümesi tespit edilmiştir. Burada CH₄:H₂ oranı kritik öneme sahiptir. Çünkü yüksek CH₄ akış oranı Cu yüzeyinde grafenle birlikte amorf karbon büyümesine sebep olabilirken, H₂ akış oranı CH₄ ayrışmasında önemli rol oynar. 998 °C deki sıcaklık için optimum oran 1,5:1 olarak bulunmuştur. Bu parametre sistemden sisteme veya büyütme basıncına bağlı olarak değişebilir. Alınan ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla D piki pozisyonu 1358,51 cm⁻¹ (**Şekil 131**), G piki pozisyonu 1595,75 cm⁻¹ (**Şekil 131**) ve G' piki pozisyonu 2706,19 cm⁻¹ (**Şekil 132**) olarak belirlenmiştir. Şiddet oranları (I_G/I_{G'}) 1,012, FWHM 38,80 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. G' piki tek Lorentziyan piki ile fit

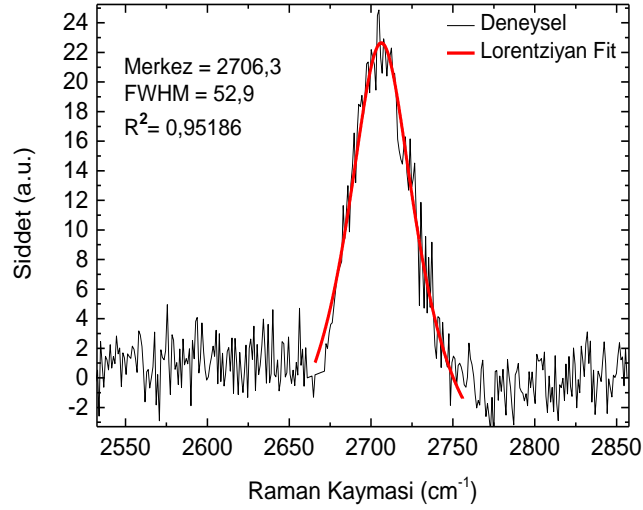
edilmiştir. Literatür baz alındığında Cu folyo üzerinde iki katman grafen elde edildiği söylenebilir (Li et al., 2009b).



Şekil 130. GRP241 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.



Şekil 131. GRP241 örneğinin Raman Spektrumu.



Şekil 132. GRP241 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

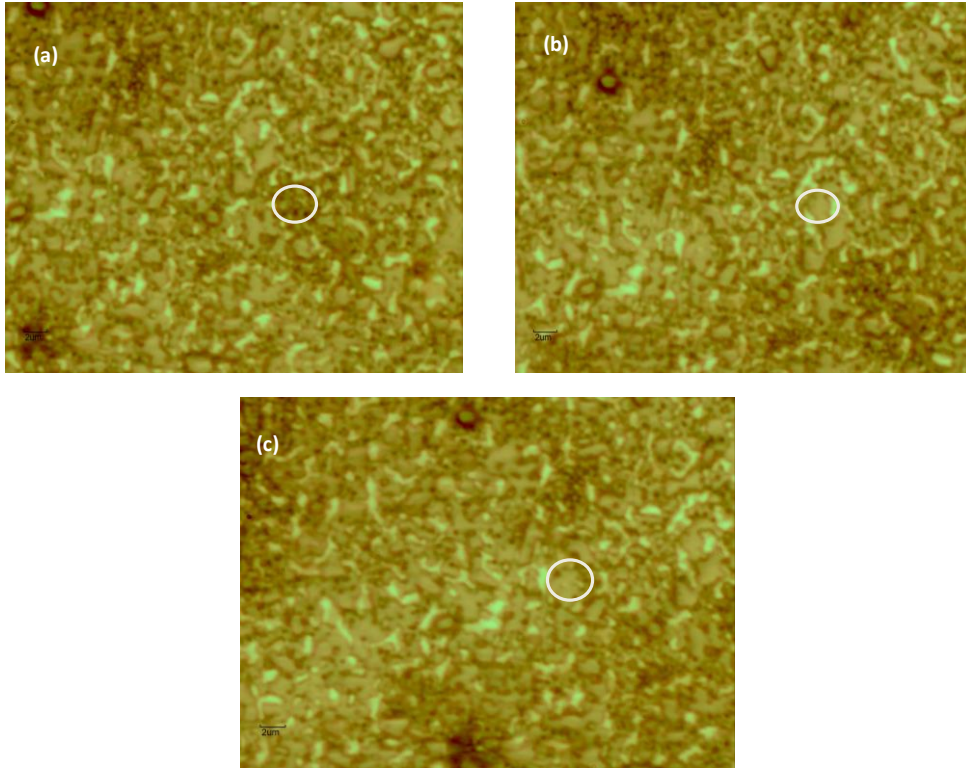
Tablo 28. metan kullanılarak farklı geçiş metalleri üzerinde büyütülen grafenlerin G, G', $I_G/I_{G'}$, FWHM ve Grafen Katman sayı değerlerini özetlemektedir.

Tablo 28. Metan hidrokarbon kullanılarak farklı geçiş metalleri üzerinde büyütülen grafenlerin, G, G', $I_G/I_{G'}$, FWHM ve Grafen Katman sayı değerleri.

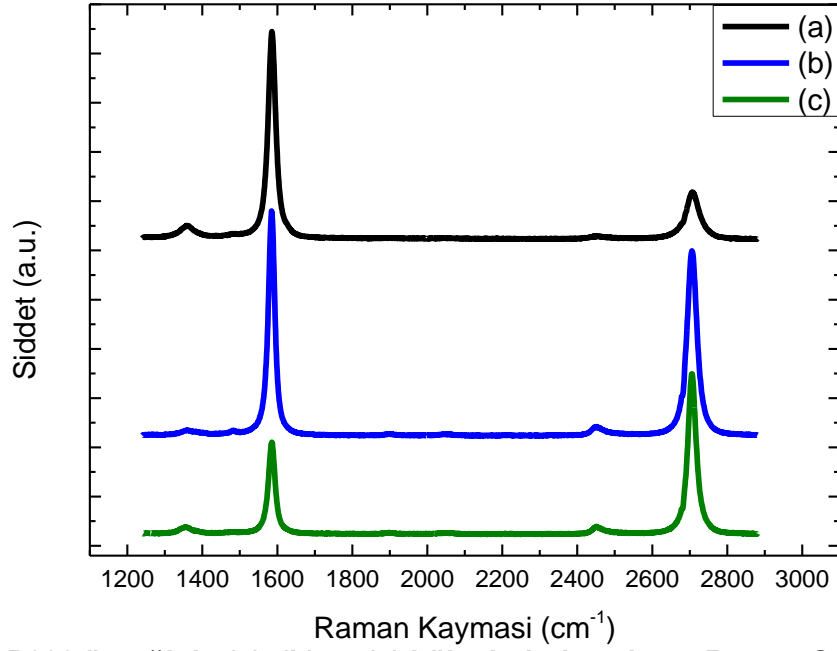
Örnek	Geçiş Metali	D (cm ⁻¹)	G (cm ⁻¹)	G' (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	$I_G/I_{G'}$	Grafen Sayısı
GRP1	Ni Film	-	~1590	~2704	~34	~0.3	Tek Katman
GRP21	Ni Film	-	~1596	~2703	~27	~0.25	Tek Katman
GRP22	Ni Film	-	~1593	~2720	~78	~2.4	Çok Katman
GRP50	Ni Film	~1360	~1592	~2705	~37	~0.6	Tek-İki Katman
GRP81	Ni Film	~1370	~1598	~2706	~44	~0.8	Tek-İki Katman
GRP44	Ni Film	~1368	~1594	~2704	~27	~0.3	Tek Katman
GRP73	Ni Film	~1366	~1598	~2705	~31	~0.4	Tek Katman
GRP138	Ni Film	~1365	~1593	~2701	~38	~1	İki Katman
GRP166	Ni Film	~1363	~1596	~2700	~45	~0.8	Tek-İki Katman
GRP167	Ni Film	~1367	~1593	~2702	~60	~0.9	Tek-İki Katman
GRP139	Ni Film	~1362	~1592	~2720	~31	~0.7	Tek-İki Katman
GRP134	Ni Film	~1364	~1598	~2699	~30	~0.8	Tek-İki Katman
GRP236_a	Cu Folyo	~1363	~1606	~2701	~30	~1	Tek-İki Katman
GRP236_b	Cu Folyo	~1365	~1589	~2709	~25	~0.3	Tek Katman
GRP240	Cu Folyo	~1357	~1595	~2678	~59	~0.4	Tek-İki Katman
GRP241	Cu Folyo	~1358	~1595	~2706	~38	~1	Tek-İki Katman

4.2.5.2 Etilen Hidrokarbonu kullanılarak farklı malzemeler üzerinde büyütülen grafenlerin Raman Spektroskopisi sonuçları

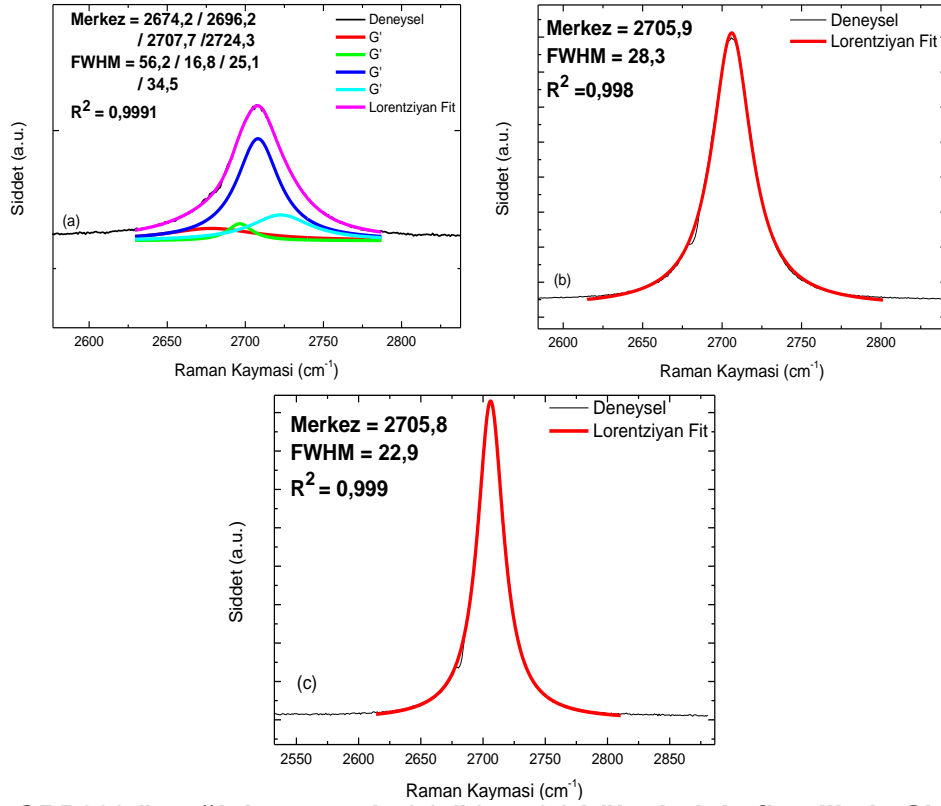
GRP288, örneği plazma oksidasyon çalışması yapılarak büyütülen 350 nm Ni film (Ni₂O) üzerine **Tablo 12**'de verilen parametreler kullanılarak büyütülmüştür. Örneğin a, b ve c olmak üzere 3 farklı bölgesinden ölçüm alınmıştır (**Şekil 133**). Bu ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla; D pik pozisyonları $1356,2\text{ cm}^{-1}$, $1363,5\text{ cm}^{-1}$ ve $1356,2\text{ cm}^{-1}$ ' dir. G pik pozisyonları $1587,2\text{ cm}^{-1}$, $1587,2\text{ cm}^{-1}$ $1585,5\text{ cm}^{-1}$ ve G' pik pozisyonları $2709,2\text{ cm}^{-1}$, $2707,1\text{ cm}^{-1}$ ve $2705,4\text{ cm}^{-1}$ 'dir (**Şekil 134**). Ayrıca, şiddet oranları (I_G/I_G') sırasıyla 2,5, 1,2 ve 0,7, FWHM $41,8\text{ cm}^{-1}$, $28,3\text{ cm}^{-1}$ ve $22,9\text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (**Şekil 135**). Her üç bölgeden alınan G' pikleri dört (a) ve tek (b ve c) Lorentziyan piki ile fit edilmiştir. Literatür baz alındığında film üzerinde tek ve/veya çok katmanlı grafen elde edildiği söylenebilir (Yu et al., 2008). Optik resimlerden de görüldüğü gibi örnek yüzeyinde yoğun grafen büyümesi gerçekleşmiştir.



Şekil 133. GRP288 örneğinin (a), (b) ve (c) bölgelerinin 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü.



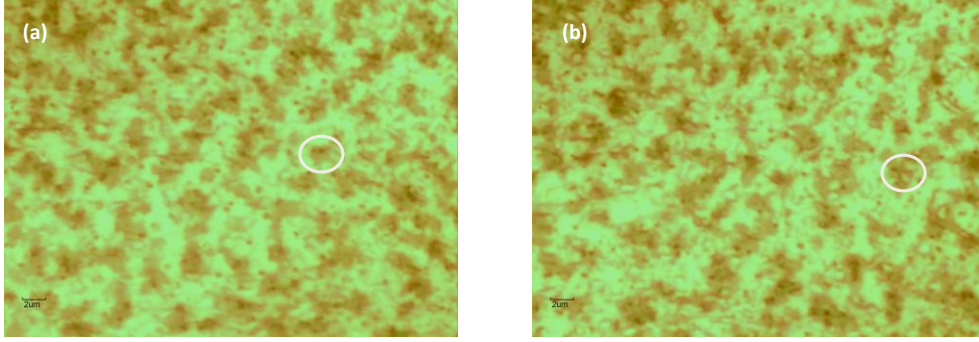
Şekil 134. GRP288 örneğinin (a), (b) ve (c) bölgelerinden alınan Raman Saçılmaları.



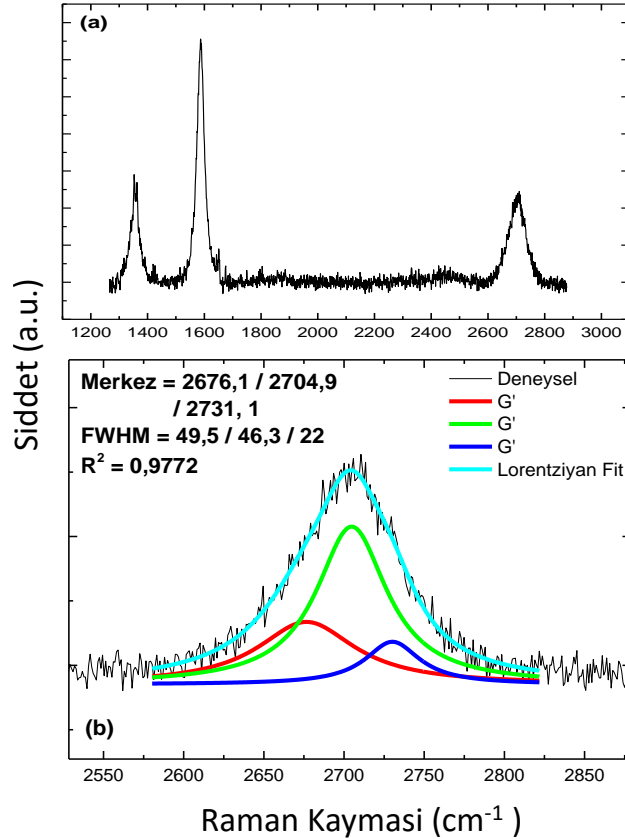
Şekil 135. GRP288 örneğinin sırasıyla (a),(b) ve (c) bölgelerinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

GRP289 örneği, GRP288 gibi Ni20 filmi üzerine, daha az hidrokarbon (C₂H₄) kaynağı kullanılarak büyütülmüştür. Örneğin a ve b bölgesinden iki farklı ölçüm alınmıştır (**Şekil 136**). Ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla D pik pozisyonları 1356,2 cm⁻¹, 1350,5 cm⁻¹, G pik pozisyonları cm⁻¹, 1585,5 cm⁻¹, 1583,7 cm⁻¹ ve G' pik pozisyonları 2705,4 cm⁻¹, 2710,9 cm⁻¹

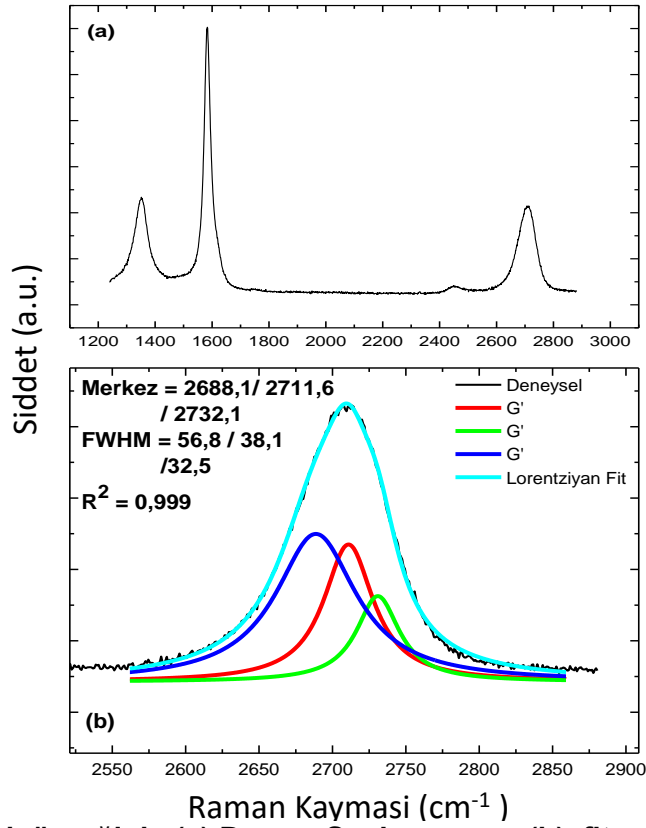
olarak belirlenmiştir (**Şekil 137**). Şiddet oranları ($I_{G'}/I_G$) sırasıyla 1,2, 1,8 ve FWHM $66,3 \text{ cm}^{-1}$ ve $71,9 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (**Şekil 138**). G' pikleri üç ve tek Lorentziyan piki ile fit edilmiştir. **Tablo 12**'de belirtilen parametreler kullandığında Ni20 filmi üzerinde 2 veya çok katmanlı grafen büyümesi gözlemlenmiştir. Bu KBB parametreleri ile bir önce analiz edilen örneğe nazaran daha az yoğunlukta grafen büyümesi gerçekleşmiştir.



Şekil 136. GRP289 örneğinin (a) ve (b) bölgelerinden alınan 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüleri.

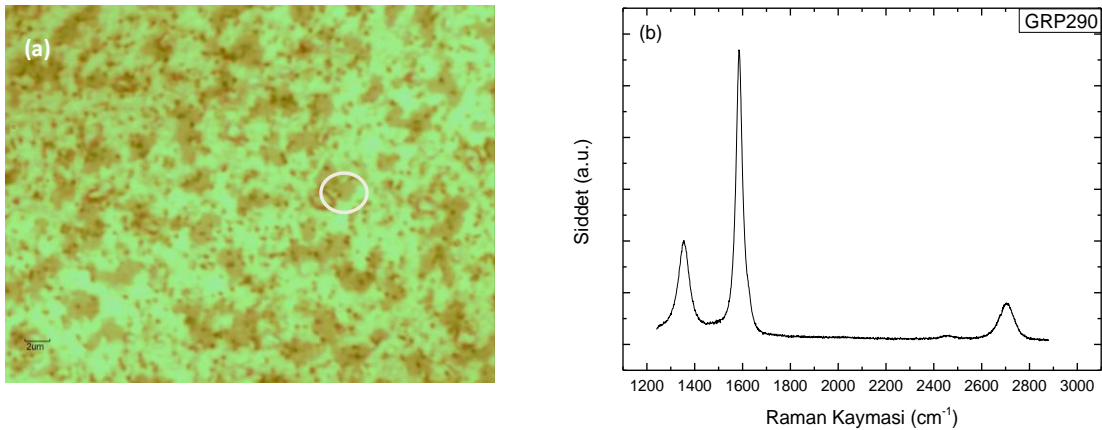


Şekil 137. GRP289_a örneğinin (a) Raman Spektrumu ve (b) fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.



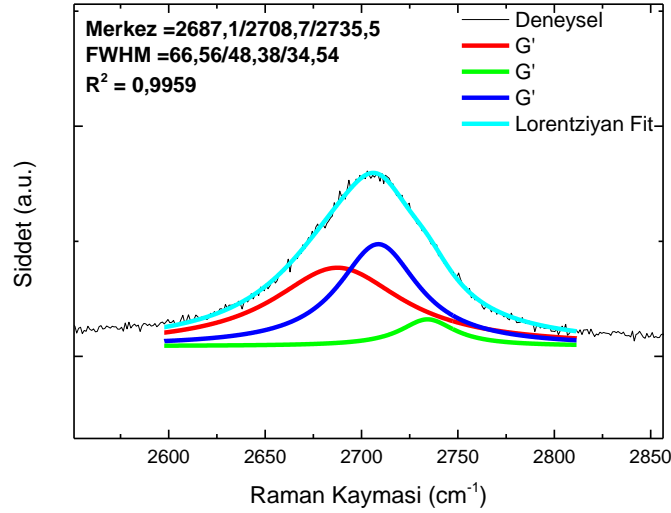
Şekil 138. GRP289_b örneğinin (a) Raman Spektrumu ve (b) fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

Tablo 12'de yer alan diğer örnekler gibi GRP290 örneği de soğuma hızı 5°C/dak. olacak şekilde Ni20 filmi üzerine büyütülmüştür. Hidrokarbon miktarının diğer Ni20 filmi kullanılarak büyütülen örnekler göre azaltılmasına rağmen grafen piklerine rastlanılmıştır. Gösterilen bölgeden alınan ölçüm sonuçlarına göre D pik pozisyonu 1354,4 cm⁻¹, G pik pozisyonu 1587,2 cm⁻¹ ve G' pik pozisyonu 2704,7 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir (**Şekil 139**). Şiddet oranları (I_G/I_{G'}) sırasıyla 2,25 ve FWHM 69,1 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır (**Şekil 140**). G' piki üç Lorentziyan piki ile fit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre,GRP290 örneğinde 2 veya daha fazla katman grafen elde edildiği söylenebilir.



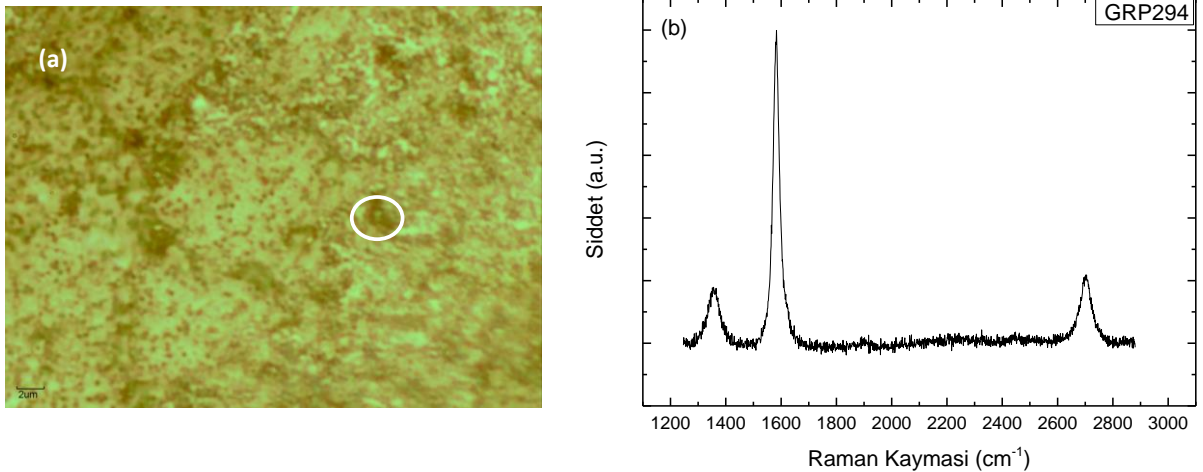
Şekil 139. GRP290 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen

bölgeden alınan Raman spektrumu.

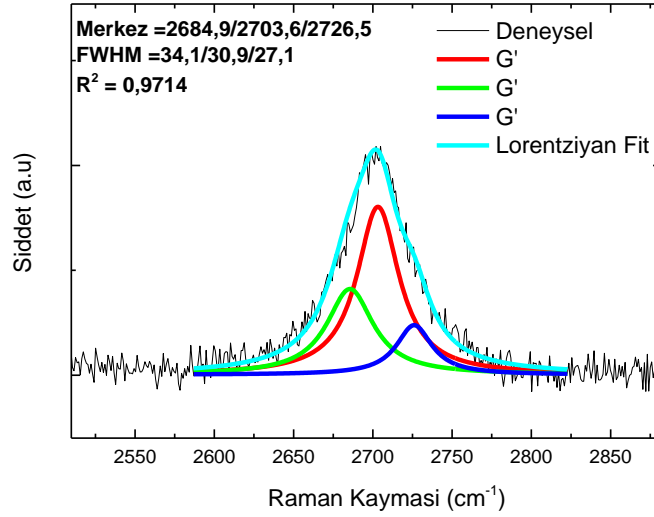


Şekil 140. GRP290 örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

GRP294 örneği, deney sonucu iyi çıkan GRP289 örneği ile aynı parametreler kullanılarak aynı şekilde Ni20 filmi üzerinde büyütülmüştür. Gösterilen bölgeden alınan ölçüm sonuçlarına göre D pik pozisyonu 1358,3 cm⁻¹, G pik pozisyonu 1583,7 cm⁻¹ ve G' pik pozisyonu 2699,7 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir (**Şekil 141**). Şiddet oranları ($I_G/I_{G'}$) 4,8 ve FWHM 46,7 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır (**Şekil 142**). G' piki üç Lorentziyan piki ile fit edilmiştir. Alınan sonuçlar, GRP289 örneği ile çok yakın değerlerde olup, yüzey üzerinde çok katman grafen olduğu söylenebilir. Böylece deneylerin tekrar edilebilir olması yapılacak uygulamalar için de önemlidir.

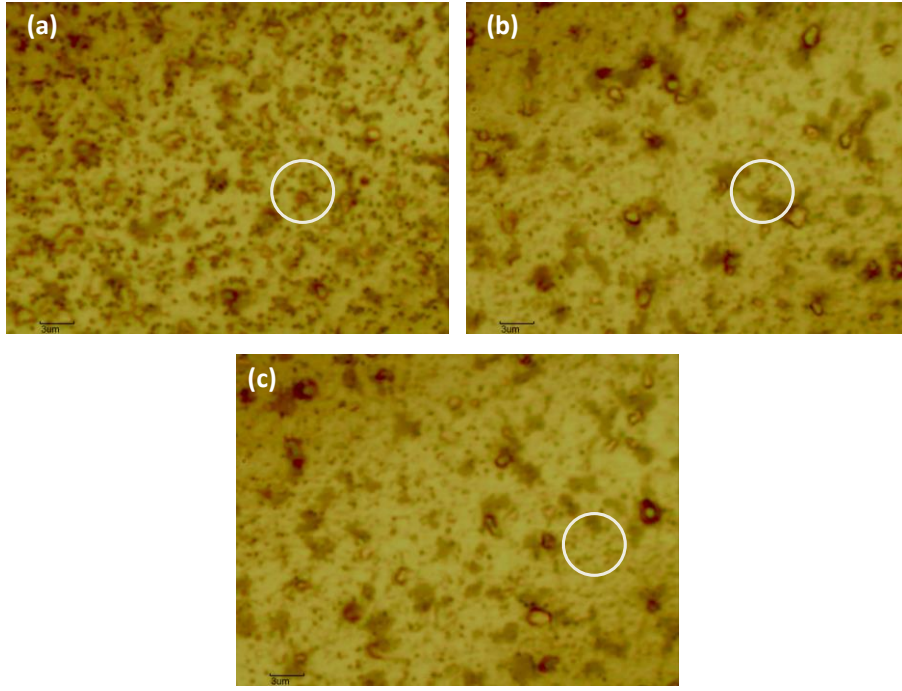


Şekil 141. GRP294 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.

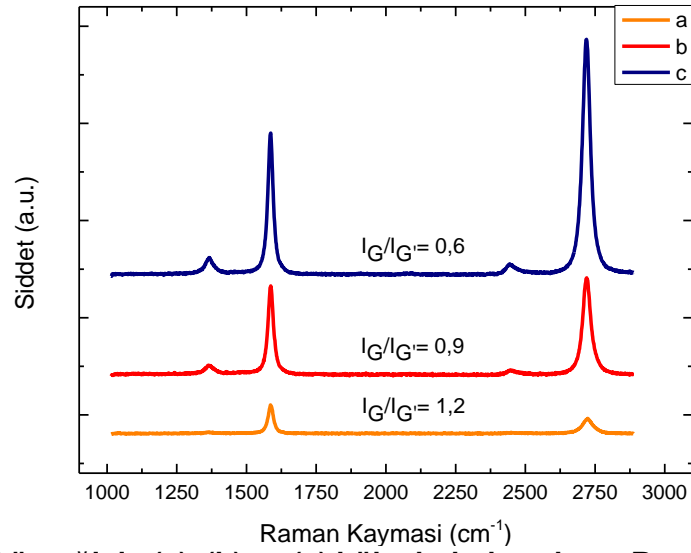


Şekil 142. GRP294 örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

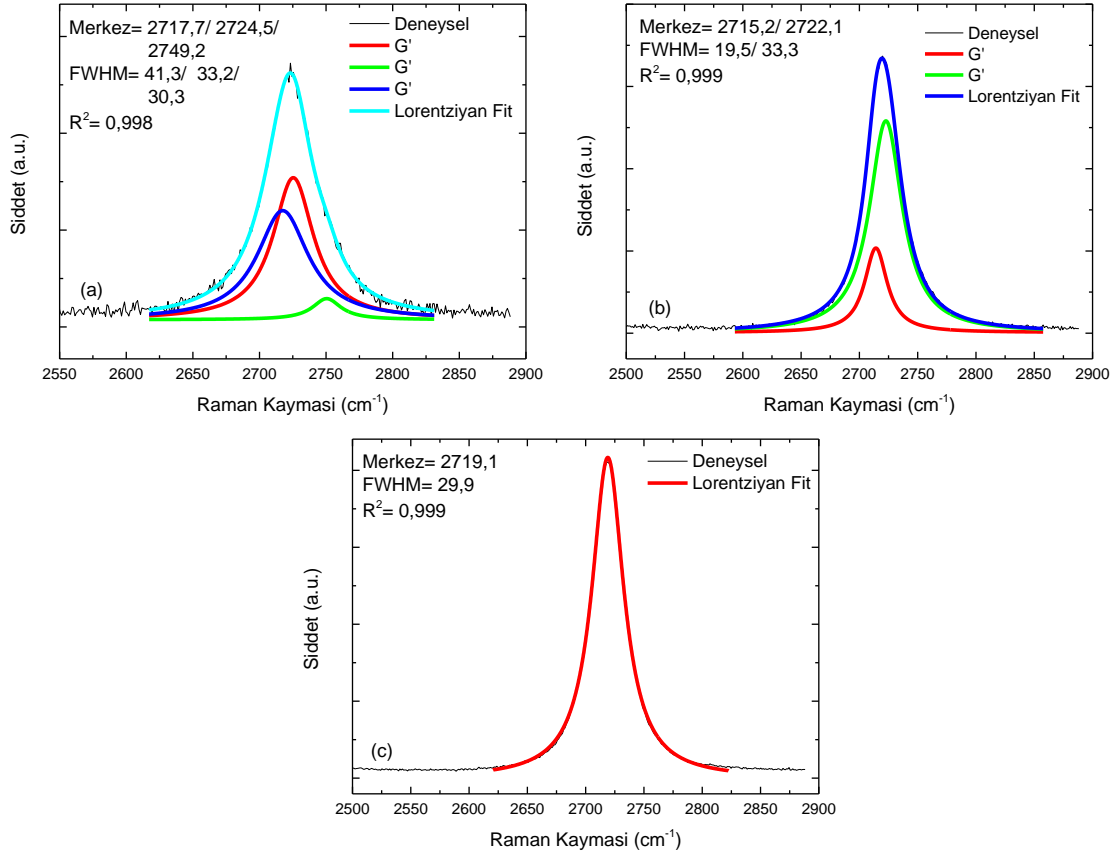
GRP325 örneği 20Watt güç uygulanarak kaplanan ~390 nm Ni film (Ni30) üzerine **Tablo 12**'de verilen parametreler kullanılarak büyütülmüştür. Örneğin a, b ve c olmak üzere 3 farklı bölgeden ölçüm alınmıştır (**Şekil 143**). Bu ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla; D pik pozisyonları 1356,2 cm⁻¹, 1360,1 cm⁻¹ ve 1364,7 cm⁻¹, G pik pozisyonları 1584,5 cm⁻¹, 1586,1 cm⁻¹ 1586,7 cm⁻¹ ve G' pik pozisyonları 2721,5 cm⁻¹, 2718,2 cm⁻¹ ve 2719,3 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir (**Şekil 144**). Ayrıca, şiddet oranları ($I_G/I_{G'}$) sırasıyla 1,4, 0,9 ve 0,6, FWHM 46,2 cm⁻¹, 32,1 cm⁻¹ ve 29,1 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır (**Şekil 145**). Her üç bölgeden alınan G' pikleri üç (a), iki (b) ve tek (c) Lorentziyan piki ile fit edilmiştir. Literatür baz alındığında film üzerinde tek ve/veya çok katmanlı grafen elde edildiği söylenebilir (Yu et al., 2008). Optik resimlerden de görüldüğü gibi örnek yüzeyinde yoğun grafen büyümesi gerçekleşmiştir.



Şekil 143. GRP325 örneğinin (a), (b) ve (c) bölgelerinin 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü.

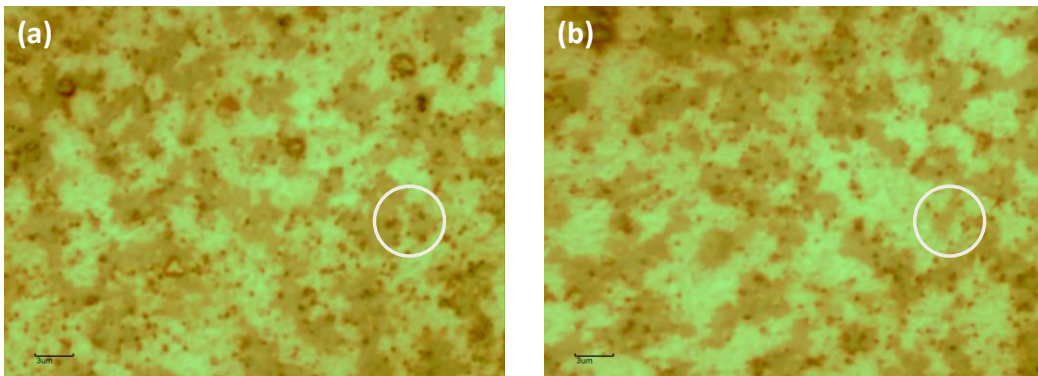


Şekil 144. GRP325 örneğinin (a), (b) ve (c) bölgelerinden alınan Raman Saçılmaları.

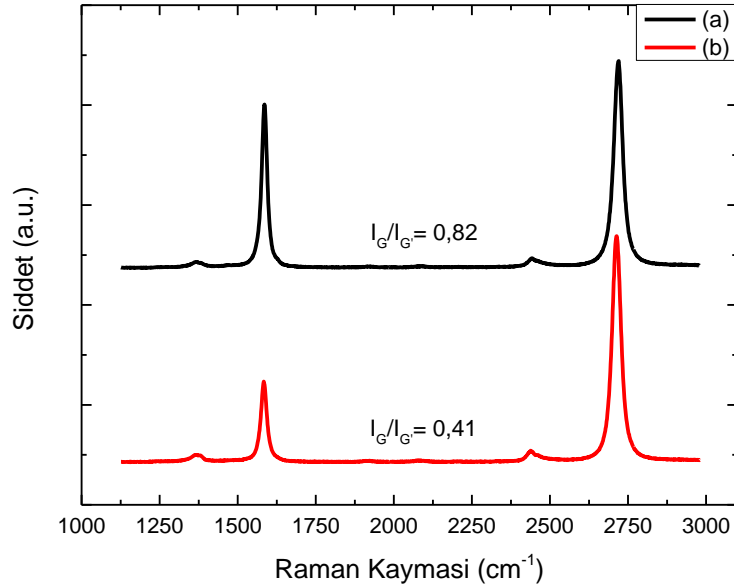


Şekil 145. GRP325 örneğinin sırasıyla (a),(b) ve (c) bölgelerinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

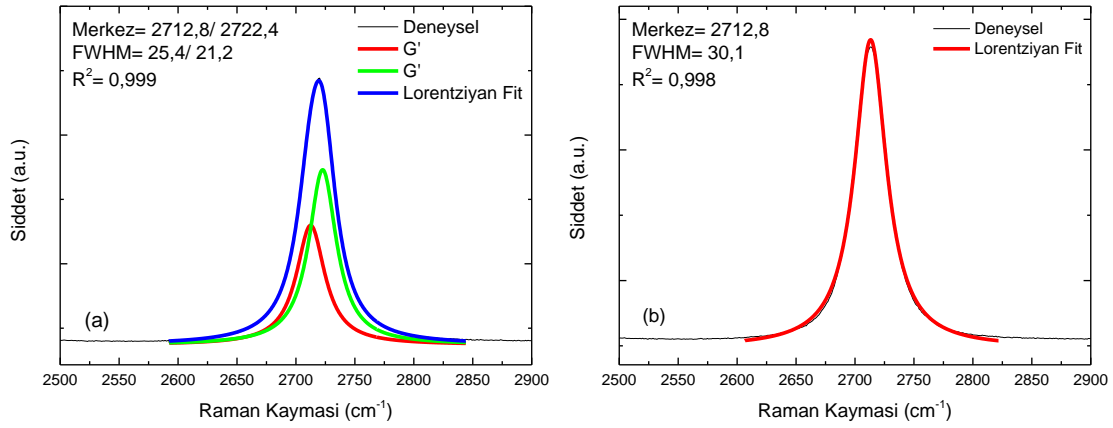
GRP341 örneği de GRP325 örneği gibi Ni30 film üzerinde büyütülmüştür. Bu örnekte C₂H₄ gaz akış oranı (5 sccm) ve örneğin soğuma hızı (3°C/dak) GRP325' e göre biraz daha azaltılmış olup, örneğin a ve b bölgesinden 2 farklı ölçüm alınmıştır (**Şekil 146**). Raman Spektrumu ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla D pik pozisyonları 1366,7 cm⁻¹, 1364,3 cm⁻¹, G pik pozisyonları 1585,9 cm⁻¹, 1583,3 cm⁻¹ ve G' pik pozisyonları 2719,3 cm⁻¹, 2713,7 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir (**Şekil 147**). Şiddet oranları (I_G/I_{G'}) sırasıyla 0,8 ve 0,4, FWHM 31,4 cm⁻¹ ve 30,1 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır (**Şekil 148**). G' piki iki (a) ve tek (b) Lorentzian piki ile fit edilmiştir. Bu sonuçlara göre GRP341 örneğinin parametreleri kullanılarak yoğun olarak tek/iki katman grafen elde edildiği söylenebilir (Reina et al., 2009).



Şekil 146. GRP341 örneğinin (a) ve (b) bölgelerinden alınan 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüleri.



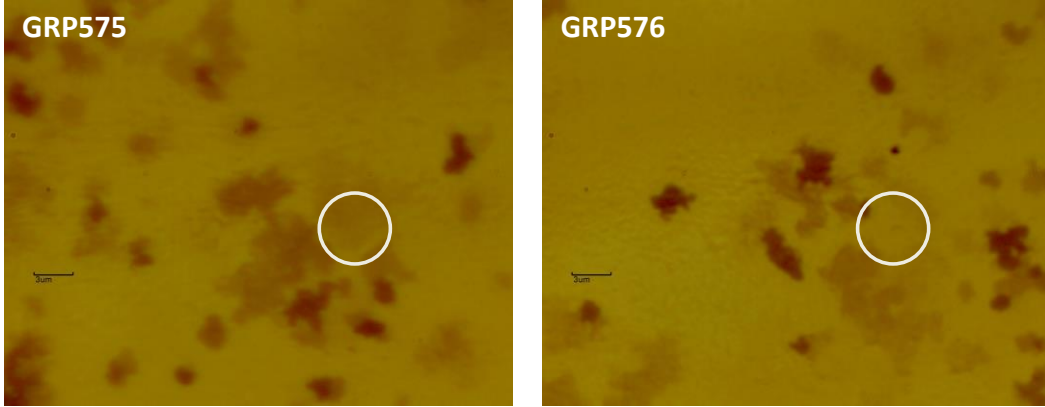
Şekil 147. GRP341 örneğinin (a) ve (b) bölgelerinden alınan Raman Saçılmaları.



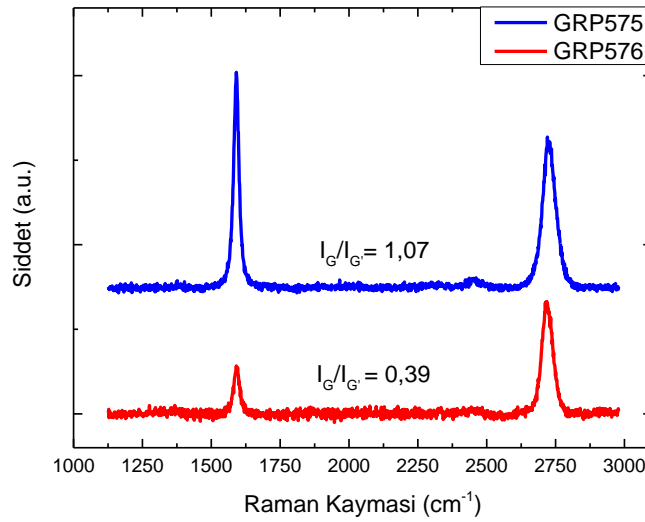
Şekil 148. GRP341 örneğinin sırasıyla (a) ve (b) bölgelerinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

GRP575, GRP576 ve GRP577 örnekleri 800°C'de büyütülmüş örneklerdir. Örneklerde büyütme zamanı (15 dak.) ve soğuma zamanı (3°C/dak.) sabit tutulmuş olup, C₂H₄ akış oranları sırasıyla 10 sccm, 5 sccm ve 3 sccm olarak azaltılmıştır. GRP575 ve GRP576 örneklerinin gösterilen bölgelerden ölçümler alınmış (**Şekil 149**), Raman Spektrumu ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla D pik pozisyonları 1367,5 cm⁻¹, 1360,3 cm⁻¹, G pik pozisyonları 1590,8 cm⁻¹, 1594,5 cm⁻¹ ve G' pik pozisyonları 2718,7 cm⁻¹, 2715,1 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir (**Şekil 150**) ve şiddet oranları (I_G/I_{G'}) sırasıyla 1,07 ve 0,39, FWHM 54,8 cm⁻¹ ve 38,9 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. G' pikleri sırasıyla üç ve tek Lorentziyan piki ile fit edilmiştir (**Şekil 151**). GRP577 örneğinin herhangi bir bölgesinde grafen pikine rastlanılmadığından dolayı,

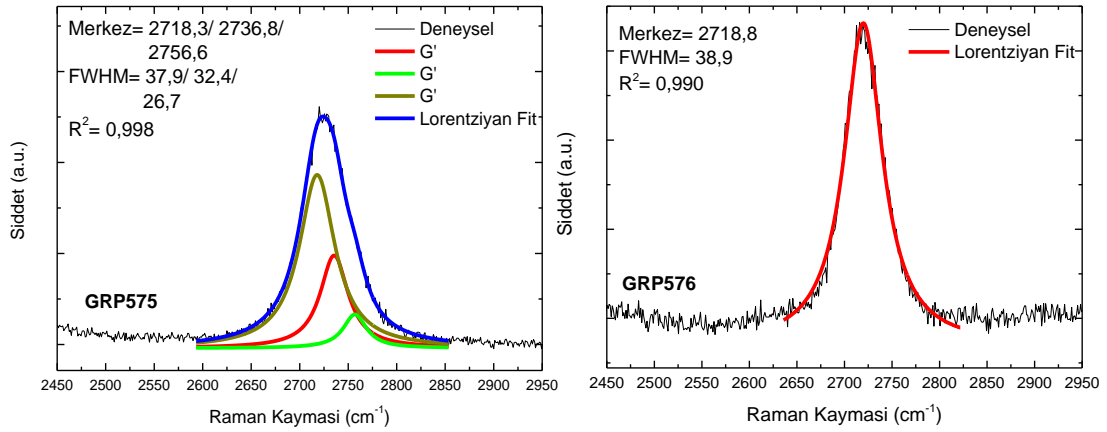
Raman Spektroskopisi ölçüm sonuçlarına göre, nikel film üzerinde 800 °C'de yoğun olarak grafen büyütülmüş örnek GRP576 örneği olmuştur.



Şekil 149. GRP575 ve GRP576 örneklerinin 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüleri.

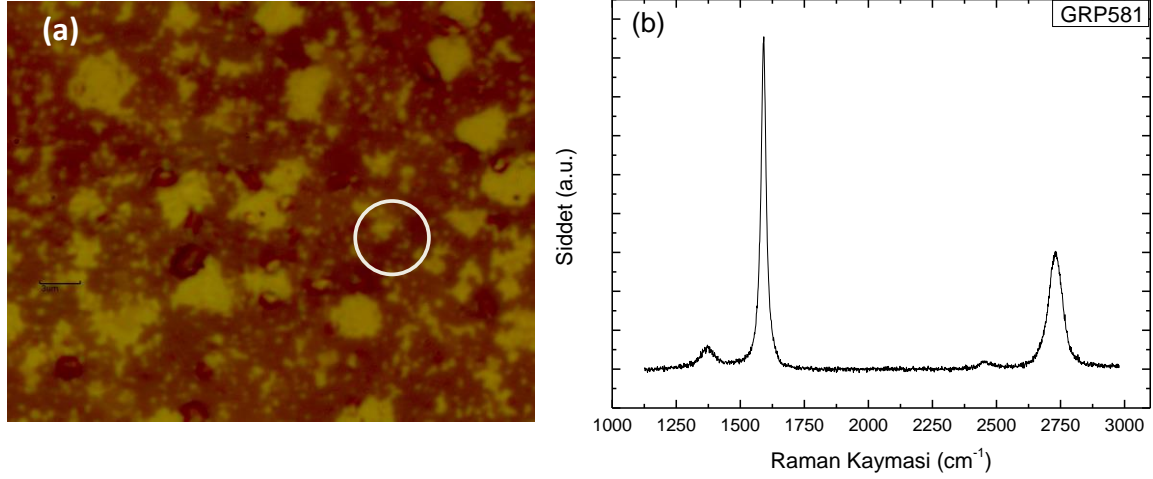


Şekil 150. GRP575 ve GRP576 örneklerinin gösterilen bölgelerinden alınan Raman Saçılmaları.

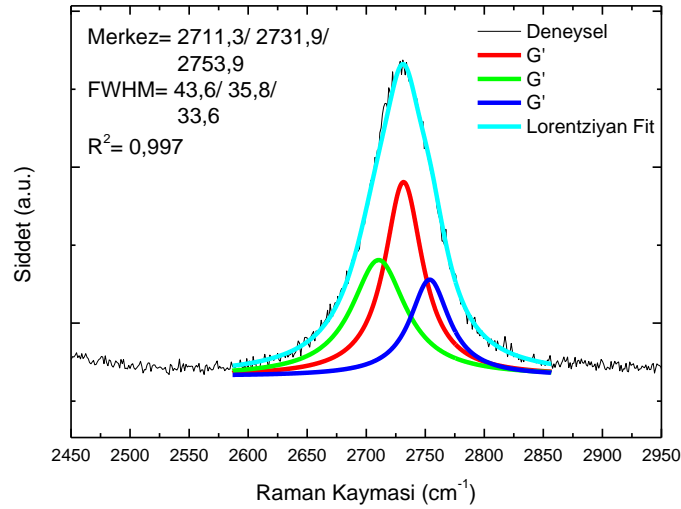


Şekil 151. GRP575 ve GRP576 örneklerinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

GRP581 örneği **Tablo 12**'de verilen parametreler ile 780 °C' de büyütülmüştür. Gösterilen bölgeden alınan ölçüm sonuçlarına göre D pik pozisyonu 1370,1 cm⁻¹, G pik pozisyonu 1591,5 cm⁻¹ ve G' pik pozisyonu 2728,7 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir (**Şekil 152**). Şiddet oranları (I_G/I_{G'}) 1,61 ve FWHM 63,2 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır (**Şekil 153**). G' piki üç Lorentziyan piki ile fit edilmiştir. Alınan sonuçlar, GRP575 örneği ile çok yakın değerde olup, yüzey üzerinde çok katman grafen olduğu söylenebilir (Thiele et al., 2009).



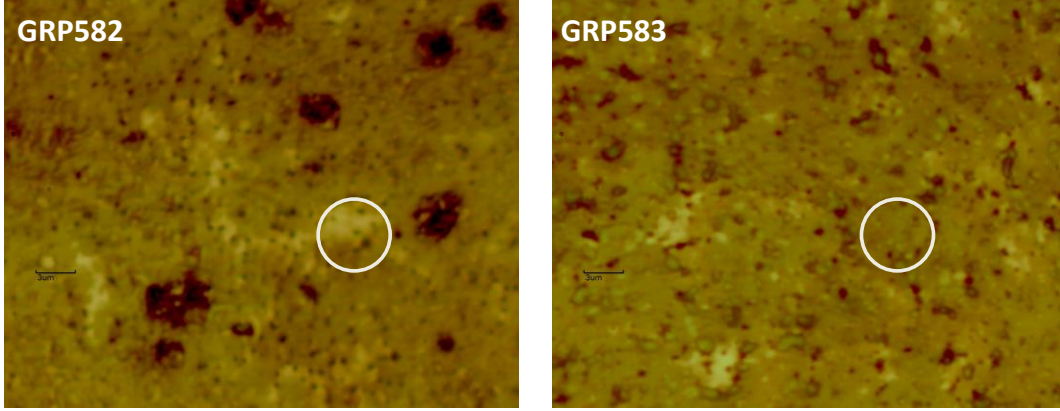
Şekil 152. GRP581 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.



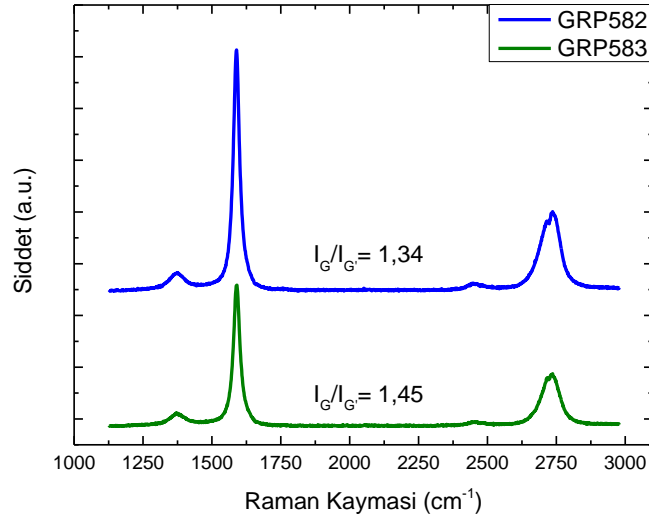
Şekil 153. GRP581 örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

GRP582 ve GRP583 örnekleri 50Watt güç uygulanarak kaplanan ~400 nm Ni film (Ni33) üzerine büyütülmüştür. Örneklerde gaz akış oranları ve soğuma zamanı (3°C/dak.) sabit tutulmuş olup, büyütme zamanları sırasıyla 15 dak. ve 10 dak. olarak azaltılmıştır (**Tablo 12**) Örneklerinin gösterilen bölgelerden ölçümler alınmış (**Şekil 154**), Raman Spektrumu ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla D pik pozisyonları 1370,5 cm⁻¹, 1374,1 cm⁻¹, G pik pozisyonları 1588,5 cm⁻¹, 1586,6 cm⁻¹ ve G' pik pozisyonları 2736,3 cm⁻¹, 2734,5 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir

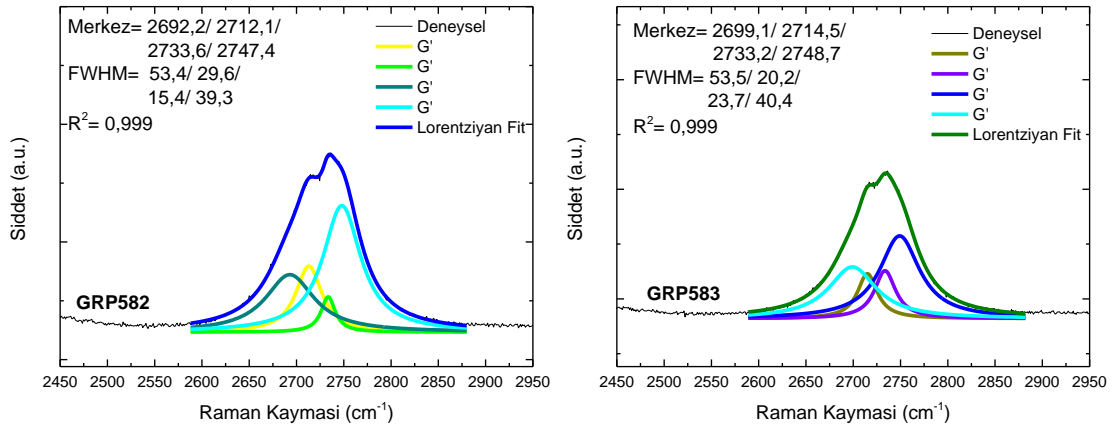
(Şekil 155) ve şiddet oranları ($I_{G'}/I_G$) sırasıyla 1,34 ve 1,45, FWHM $81,8 \text{ cm}^{-1}$ ve $71,9 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır, G' pikleri her iki örnek için de dört Lorentziyan piki ile fit edilmiştir (Şekil 156).



Şekil 154. GRP582ve GRP583 örneklerinin 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüleri.

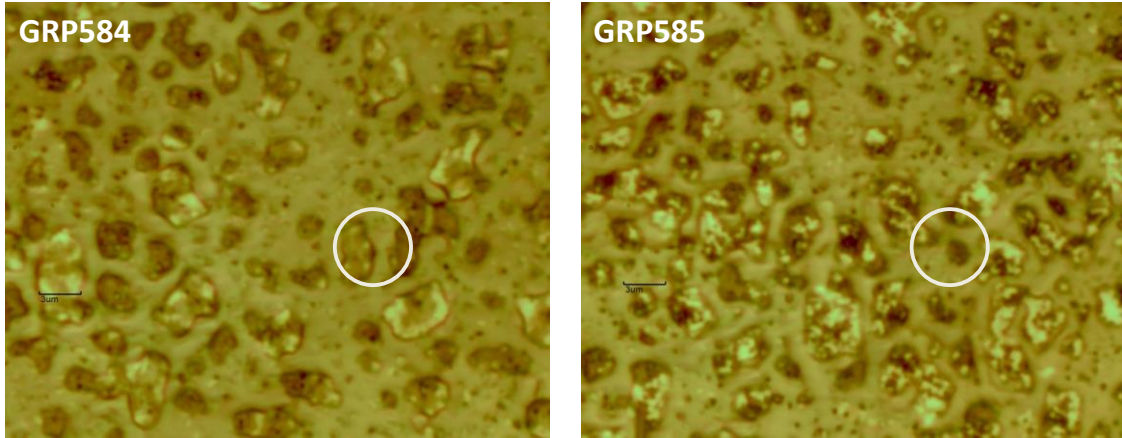


Şekil 155. GRP582 ve GRP583 örneklerinin gösterilen bölgelerinden alınan Raman Saçılmaları.

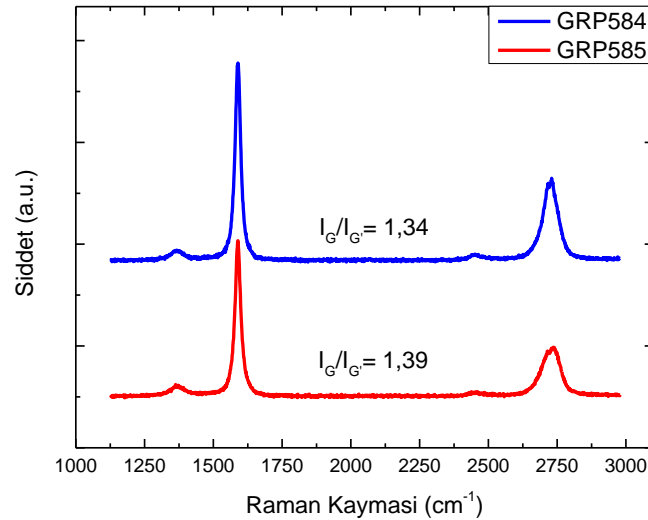


Şekil 156. GRP582 ve GRP583 örneklerinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

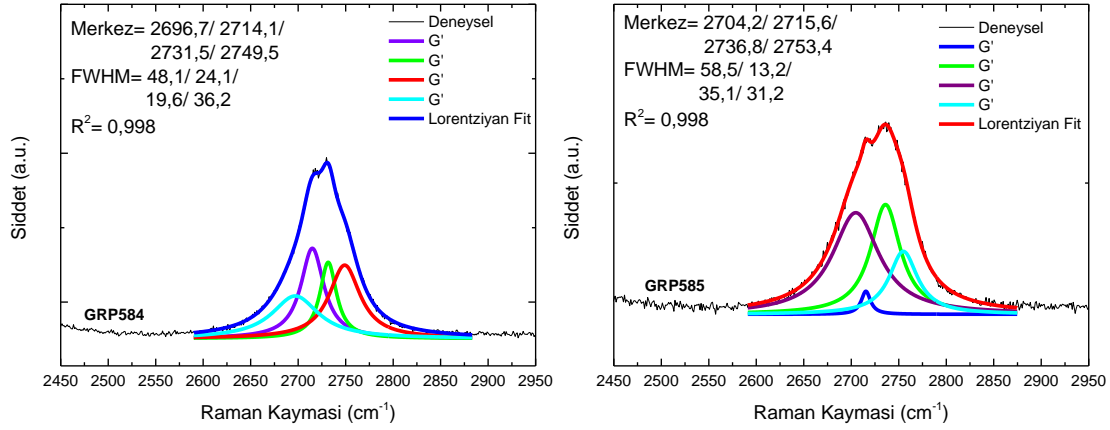
GRP584, GRP585 ve GRP586' de GRP582 ve GRP583 örnekleri gibi Ni33 filmi üzerine büyütülmüş örneklerdir. Örneklerde büyütme sıcaklığı diğer örneklerle göre biraz daha azaltılmış (780°C) olup, örneklerin büyütme zamanı, soğutma zamanı ve hidrokarbon gaz akışı parametrelerinde değişiklikler yapılmıştır. Büyütme parametreleri **Tablo 12**'de verilen GRP586 örneğinde Raman Spektroskopisi sonucu grafen piki elde edilmemiş olup, GRP584 ve GRP585 örneklerinde soğuma zamanı sırasıyla $5^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$ 'den $10^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$ 'ya arttırılmıştır. Örneklerinin gösterilen bölgelerden ölçümler alınmış (**Şekil 157**), Raman Spektrumu ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla D pik pozisyonları $1370,5\text{ cm}^{-1}$, $1366,3\text{ cm}^{-1}$, G pik pozisyonları $1588,5\text{ cm}^{-1}$, $1584,8\text{ cm}^{-1}$ ve G' pik pozisyonları $2728,5\text{ cm}^{-1}$, $2734,6\text{ cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (**Şekil 158**) ve şiddet oranları (I_G/I_G') sırasıyla 1,34 ve 1,39, FWHM $60,1\text{ cm}^{-1}$ ve $71,1\text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır, G' pikleri her iki örnek için de dört Lorentziyan piki ile fit edilmiştir (**Şekil 159**).



Şekil 157. GRP584 ve GRP585 örneklerinin 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüleri.

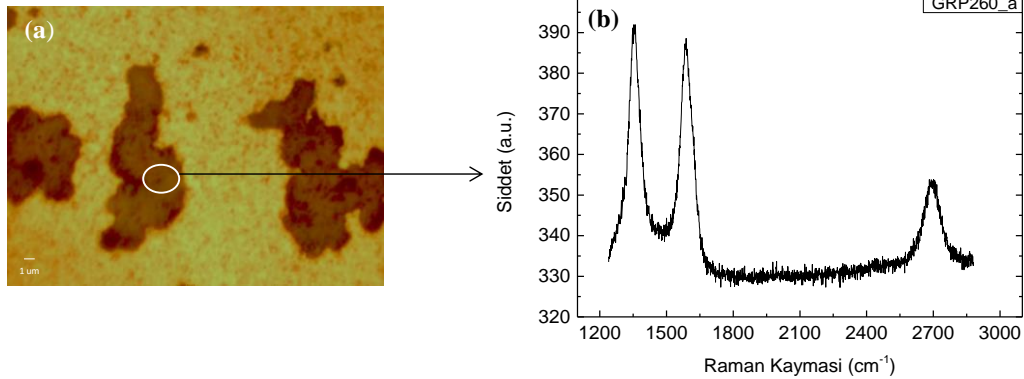


Şekil 158. GRP584 ve GRP585 örneklerinin gösterilen bölgelerinden alınan Raman Saçılmaları.

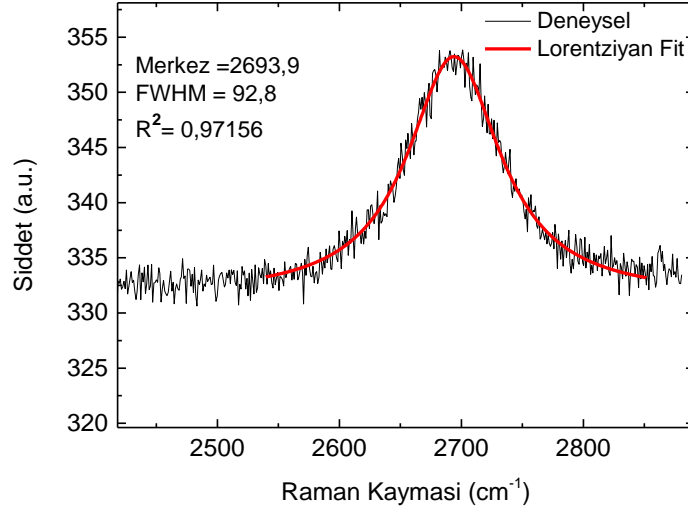


Şekil 159. GRP584 ve GRP585 örneklerinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

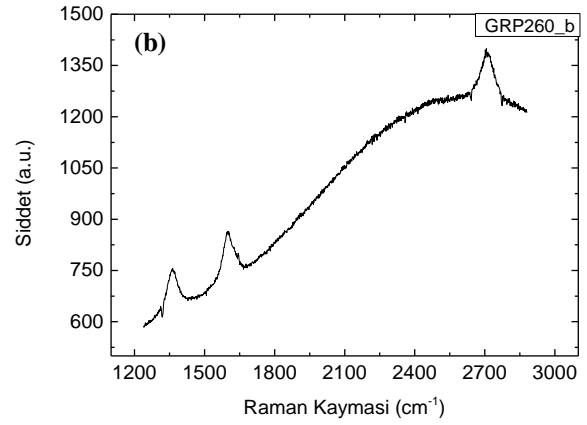
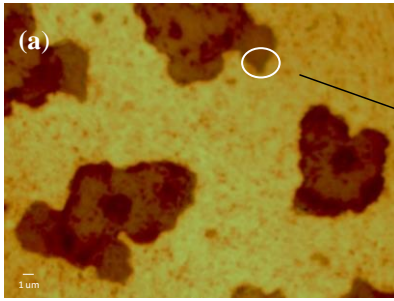
GRP260 örneği 300 nm kalınlığında Cu film üzerinde C₂H₄ hidrokarbonu kullanılarak büyütülmüştür (Şekil 160 ve Şekil 162). Raman Spektroskopisi ölçümlerinde Cu elementinden kaynaklanan floresans giderilmiş, örneğin a ve b bölgesinden 2 farklı ölçüm alınmıştır. Bu ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla D pik pozisyonları 1355,24 cm⁻¹, 1358,79 cm⁻¹, G pik pozisyonları 1587,371 cm⁻¹, 1600,165 cm⁻¹ ve G' pik pozisyonları 2693,84 cm⁻¹, 2709,389 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir (Şekil 161, Şekil 163 ve Şekil 164). Burada çok güçlü D ve G piki çıkmaktadır bu da grafinin oldukça kusurlu olduğunu ve düşük kristal kalitesine sahip olduğunu gösterir. Ayrıca, Şiddet oranları (I_G/I_{G'}) 2,335 ve 1,000, FWHM 83,4 cm⁻¹ ve 62,7 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. G' pikleri tek Lorentziyan şekli ile fit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Cu film üzerinde yüksek kusurlu iki veya çoklu katman grafen elde edildiği söylenebilir.



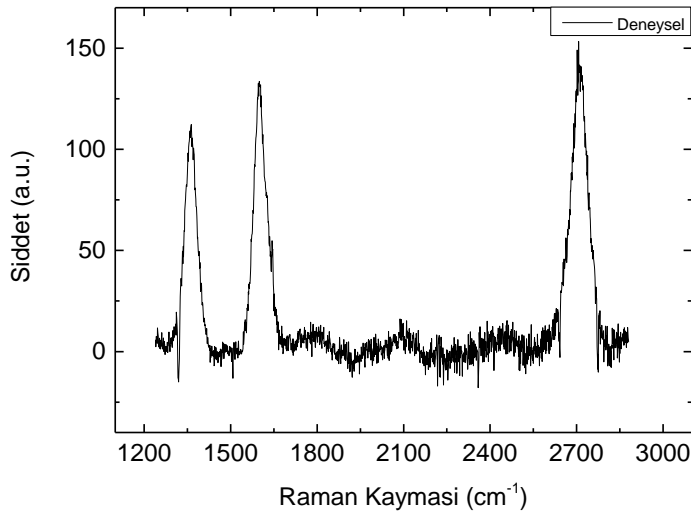
Şekil 160. GRP260_a örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.



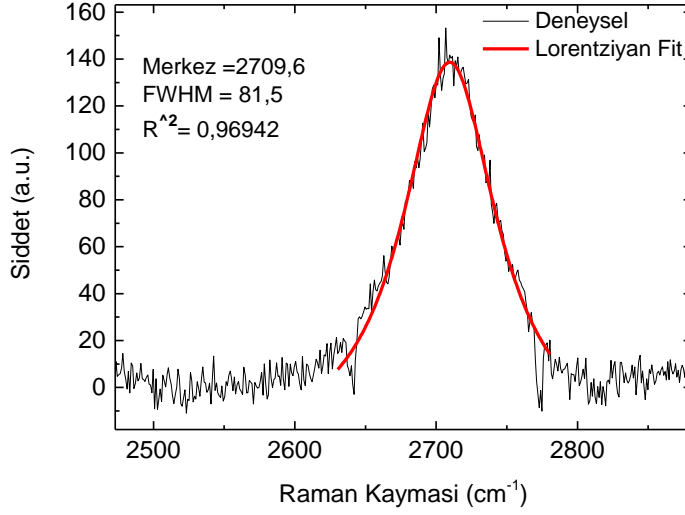
Şekil 161. GRP260_a örneğinin fit edilen G' pikinin merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.



Şekil 162. GRP260_b örneğinin (a)100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.

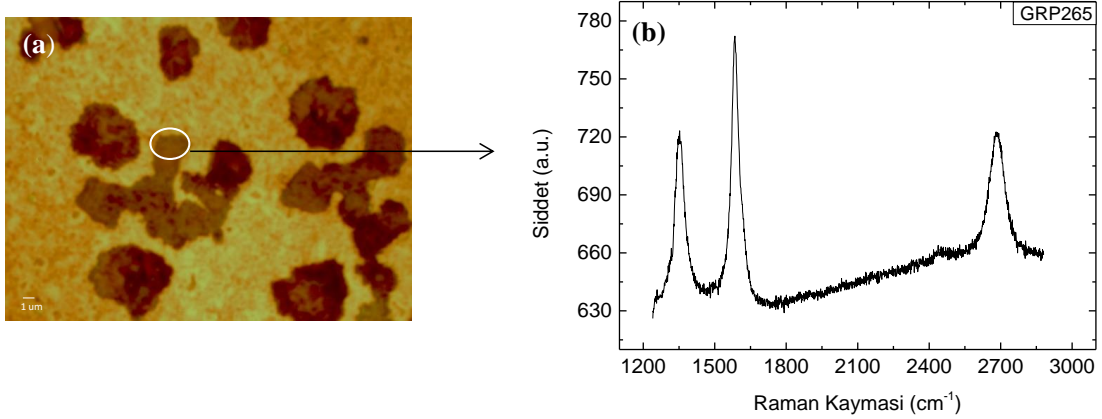


Şekil 163. GRP260_b örneğinin Raman Spektrumu.

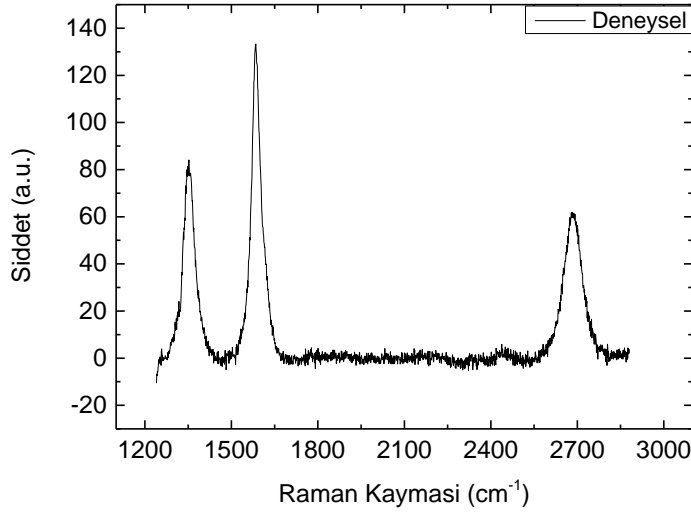


Şekil 164. GRP260_b fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

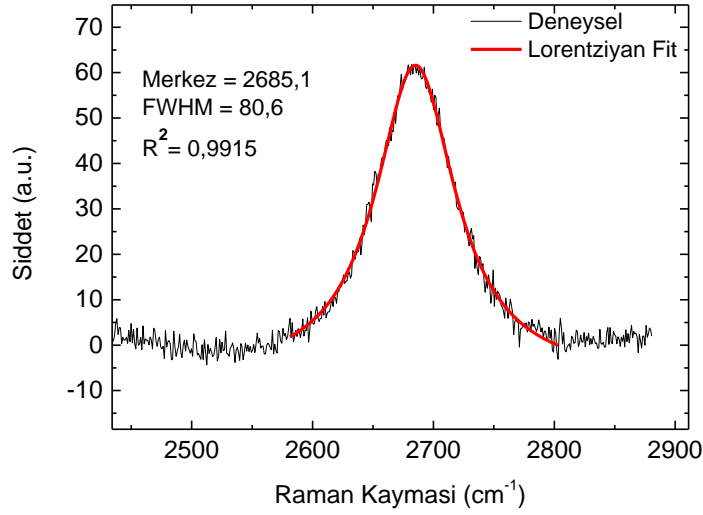
GRP265 örneği 300 nm kalınlığında Cu film üzerinde C₂H₄ hidrokarbonu kullanılarak büyütülmüş (**Şekil 165**) ve Raman saçılma ölçümlerinde Cu elementinden kaynaklanan floresans giderilmiştir (**Şekil 166**). Sarı bölgeden alınan Raman spektrumundan herhangi bir grafen varlığına rastlanmamıştır. Fakat okla gösterilen bölgede alınan Raman spektrumu hidrokarbonun büyütme esnasında eksik ayrıştığını ve çok güçlü D ve G piki oluştuğunu söyler. Bu da elde edilen grafenin düzensiz olduğunu gösterir. Raman saçılma sonuçlarına göre sırasıyla D piki pozisyonu 1354,78 cm⁻¹ (**Şekil 166**), G piki pozisyonu 1582,462 cm⁻¹ (**Şekil 166**), G' piki pozisyonları 2683,24 cm⁻¹ (**Şekil 167**) olarak belirlenmiştir. Şiddet oranları (I_G/I_{G'}) 1,820, FWHM 69,4 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. G' pikleri tek Lorentziyan şekli ile fit edilmiştir. Raman spektroskopisi ölçümleri analizine göre burada iki veya çoklu katman grafen elde edildiği söylenebilir.



Şekil 165. GRP265 örneğinin (a)100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.

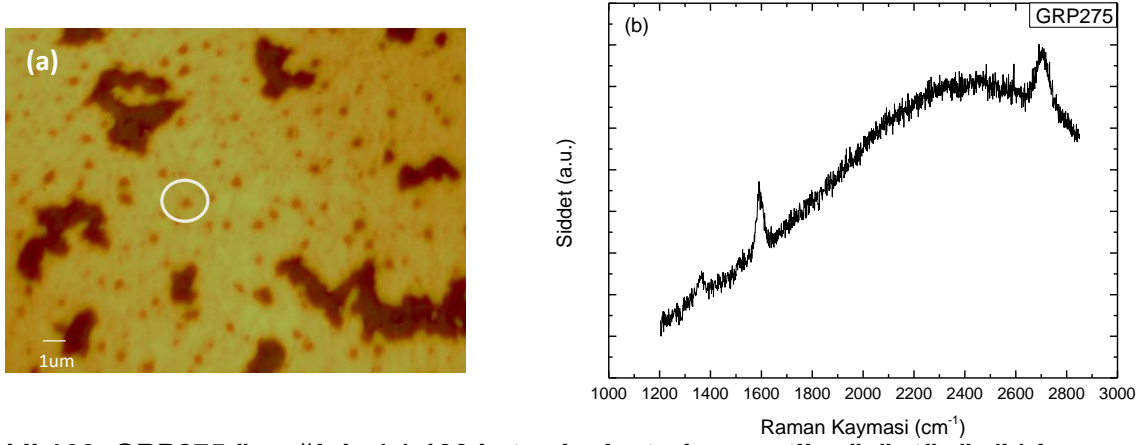


Şekil 166. GRP265 örneğinin Raman Spektrumu.

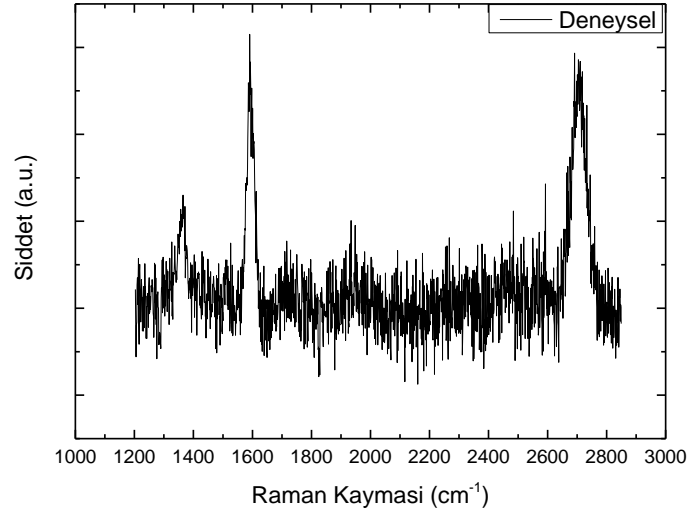


Şekil 167. GRP265 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

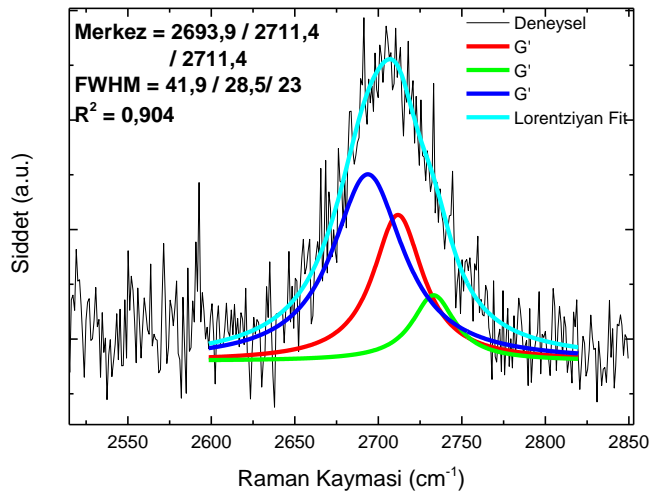
GRP275 örneği 400 nm kalınlığındaki Cu film üzerinde **Tablo 10**'da ki parametreler kullanılarak büyütülmüştür (**Şekil 168**). Bu örnekte C₂H₄ gaz akış oranı (15 sccm) GRP270' e göre biraz daha artırılmış olup, Raman Spektroskopisi ölçümlerinde Cu elementinden kaynaklanan floresans da giderilmiştir (**Şekil 169**). Raman Spektrumu ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla D pik pozisyonu 1362,18 cm⁻¹, G pik pozisyonu 1590,65 cm⁻¹ ve G' pik pozisyonu 2705,75 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir. Şiddet oranları (I_G/I_{G'}) 1,082 ve FWHM 47,2 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır (**Şekil 170**). G' piki üç Lorentziyan piki ile fit edilmiştir. Bu sonuçlara göre bu bölgede iki/çoklu katman grafen elde edildiği söylenebilir (Celebi et al., 2011).



Şekil 168. GRP275 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) beyaz çember ile gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.



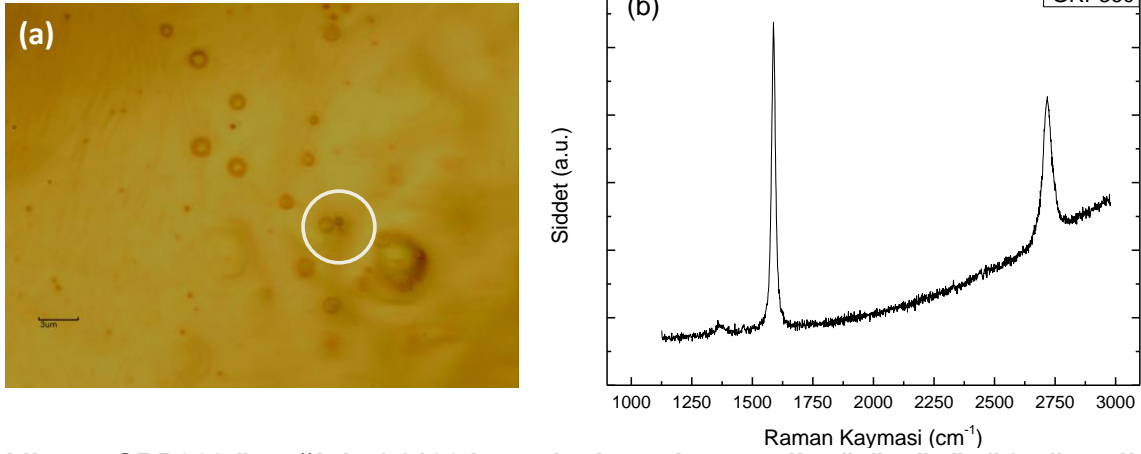
Şekil 169. GRP275 örneğinin Raman Spektrumu.



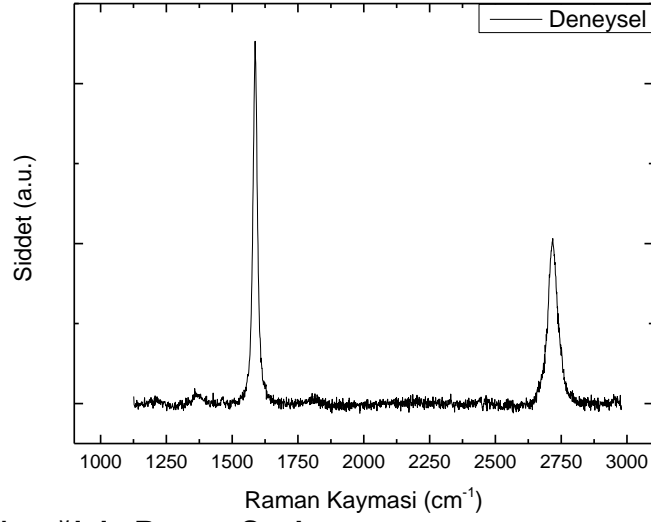
Şekil 170. GRP275 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

Raman Spektroskopisi Ölçümleri sonucunda Cu folyo kullanılarak büyütülen GRP284, GRP285, GRP287 örneklerinde grafen piklerine rastlanılmamıştır. Cu folyo üzerinde

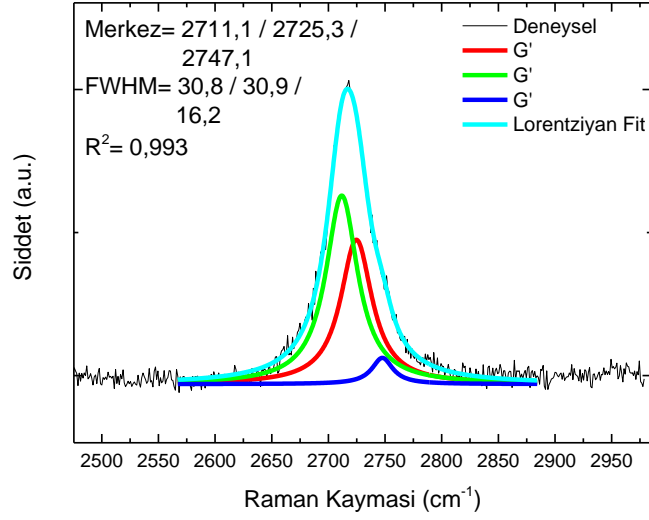
gerçekleştirilen büyütme çalışmalarının amacı metandan farklı hidrokarbon kaynağı (C_2H_4) kullanılarak düşük sıcaklıkta ve geniş alanda üretilebilen grafen ve tekrarlanabilirliği olan bir parametre elde edebilmektir. Geçiş metali olarak Cu folyo kullanılan GRP360 ve GRP363 örnekleri **Tablo 13**'de verilen parametreler kullanılarak büyütülmüştür. Örnekler için büyütme sıcaklığı ve gaz akış oranları aynı olup, katman sayısını kontrol etme amaçlı GRP363 örneğinin büyütme zamanı 5 dakika olarak ayarlanmıştır. Her iki örnek için, Raman Spektroskopisi ölçümlerinde Cu elementinden kaynaklanan floresans da giderilmiştir. **Şekil 171** ve **Şekil 174**'de gösterilen bölgelerden alınan ölçüm sonuçlarına göre, D pik pozisyonları sırasıyla $1357,6\text{ cm}^{-1}$, $1359,5\text{ cm}^{-1}$, G pik pozisyonları $1587,5\text{ cm}^{-1}$, $1596,7\text{ cm}^{-1}$ ve G' pik pozisyonları $2715,2\text{ cm}^{-1}$ ve $2715,5\text{ cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (**Şekil 172** ve **Şekil 175**). Şiddet oranları (I_G/I_G') 2,09 ve 0,87, FWHM $40,1\text{ cm}^{-1}$, $60,9\text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (**Şekil 173** ve **Şekil 176**). G' piki, her iki örnek için de üç Lorentziyan piki ile fit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile kıyaslandığında Cu folyo üzerinde iki veya çok katman grafen elde edildiği söylenebilir (Celebi et al., 2011).



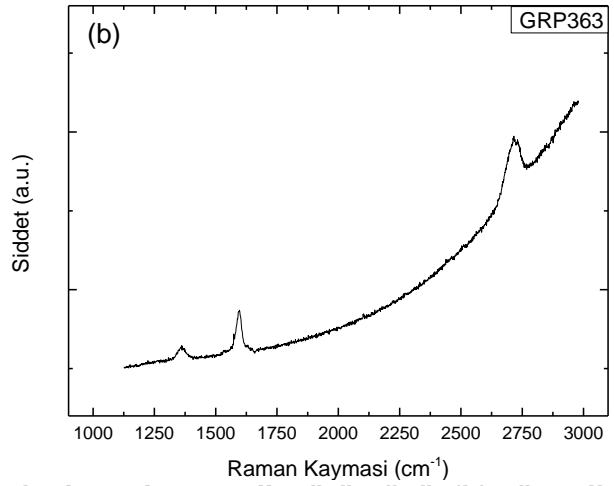
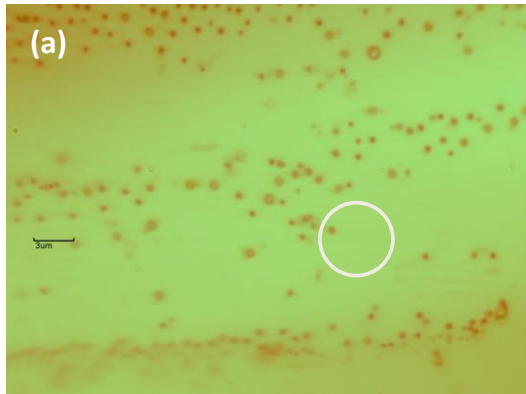
Şekil 171. GRP360 örneğinin (a)100 kat yakınlştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.



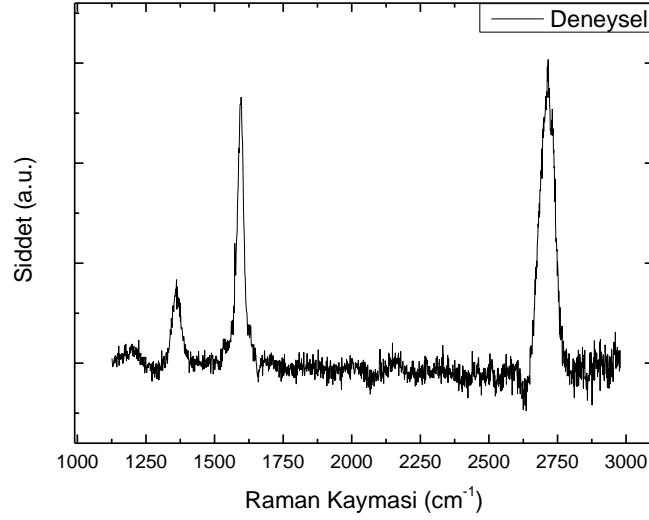
Şekil 172. GRP360 örneğinin Raman Spektrumu.



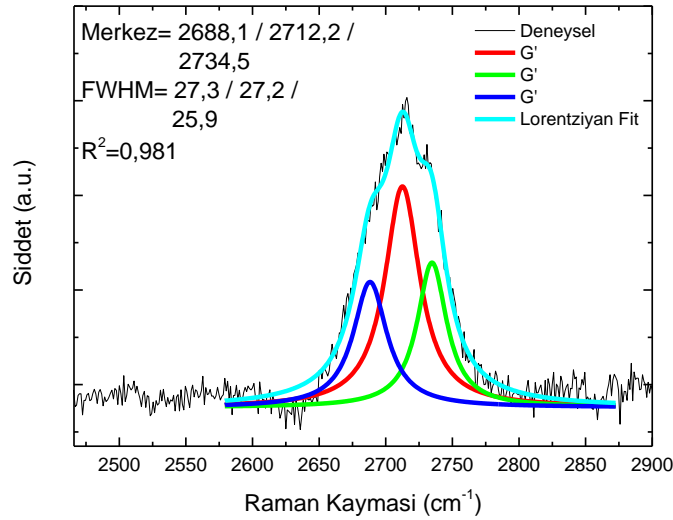
Şekil 173. GRP360 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.



Şekil 174. GRP363 örneğinin (a)100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.



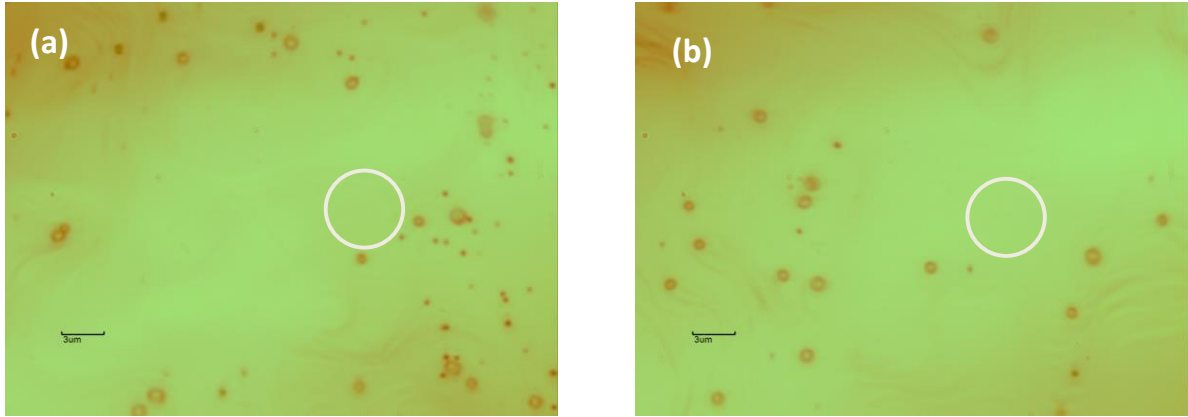
Şekil 175. GRP363 örneğinin Raman Spektrumu.



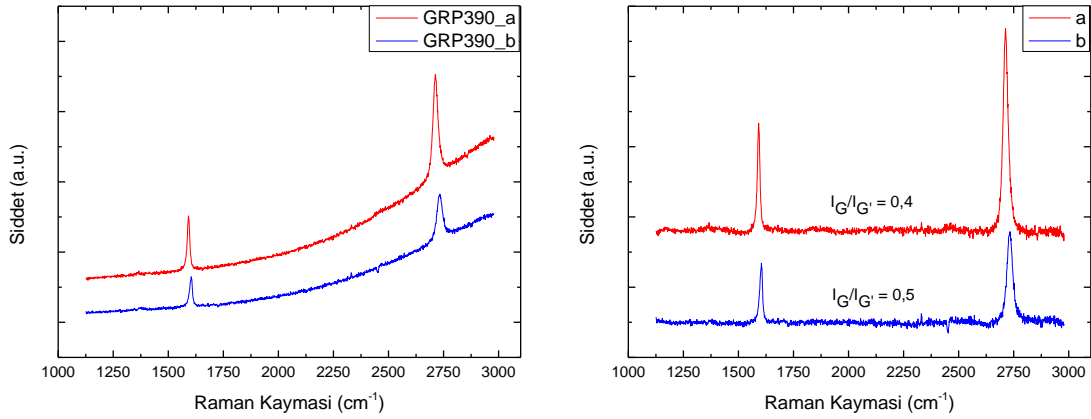
Şekil 176. GRP363 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

GRP390 örneği **Tablo 13'**de verilen parametreler kullanılarak büyütülerek örneğin a ve b bölgesinden iki farklı ölçüm alınmıştır (**Şekil 177**). Bu örnekte büyütme sıcaklığı (1000 °C) ve C₂H₄ gaz akış oranı (10 sccm) sabit tutulup, Ar ve H₂ gaz akış oranı (100 sccm, 10 sccm) önceki örneklere biraz daha azaltılmış olup, Raman saçılma ölçümlerinde Cu elementinden kaynaklanan floresans giderilmiştir (**Şekil 9**). Ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla D pik pozisyonları 1367,6 cm⁻¹, 1370,1 cm⁻¹, G pik pozisyonları cm⁻¹, 1590,8 cm⁻¹, 1602,7 cm⁻¹ ve G' pik pozisyonları 2711,3 cm⁻¹, 2718,5 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir (**Şekil 178**). Şiddet oranları (I_G/I_{G'}) sırasıyla 0,4, 0,5 ve FWHM 25,3 cm⁻¹ ve 25,7 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır (**Şekil 179**). G' pikleri tek Lorentziyan piki ile fit edilmiştir. Bu ölçüm sonuçlarına göre örnek üzerinde geniş alan tek katman grafen büyümesi gözlemlenmiştir. **Tablo 13'**de yer alan ve GRP420'

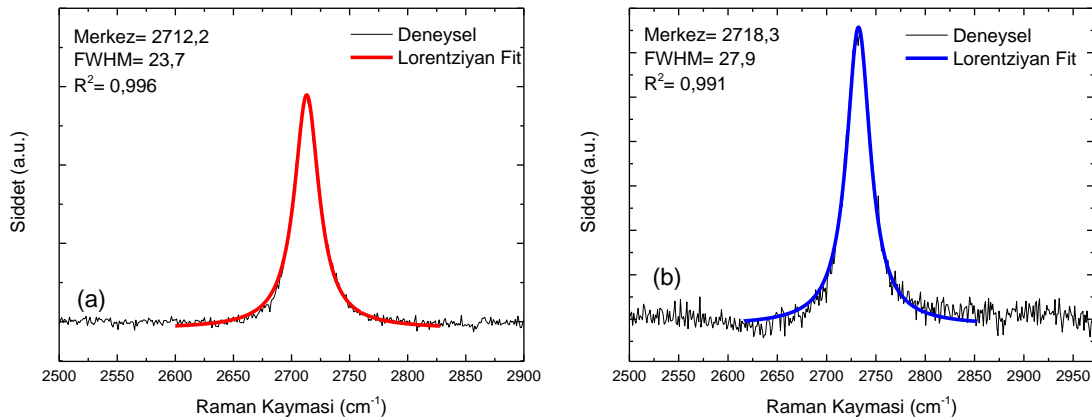
ye kadar olan tüm örnekler üzerinde aynı parametreler kullanılarak 1000 °C'de bakır folyo üzerinde geniş alan kaliteli grafen büyümesi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 177. GRP390 örneğinin (a) ve (b) bölgelerinin 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü.



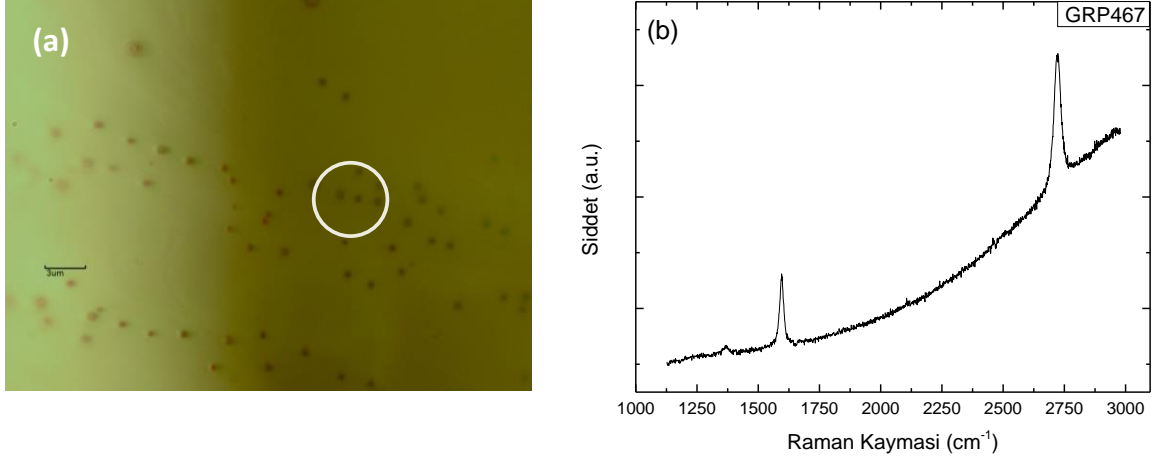
Şekil 178. GRP390 örneğinin (a) ve (b) bölgelerinden alınan Raman Saçılmaları .



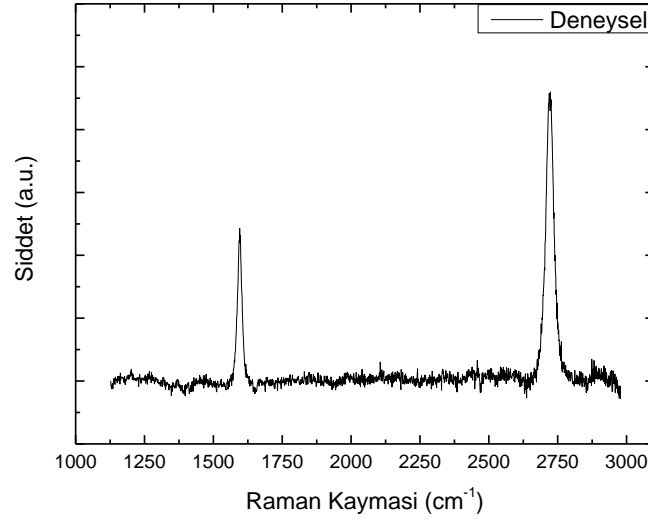
Şekil 179. GRP390 örneğinin sırasıyla (a) ve (b) bölgelerinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

GRP467 ve GRP470 örneklerine ait optik görüntüler ve Raman saçılma sonuçları **Şekil 180** – **Şekil 185** arasında verilmiştir. Örneklerin büyütme sıcaklığı (990 °C) GRP390'a göre biraz azaltılmış olup, Raman Spektroskopisi ölçümlerinde Cu elementinden kaynaklanan floresans

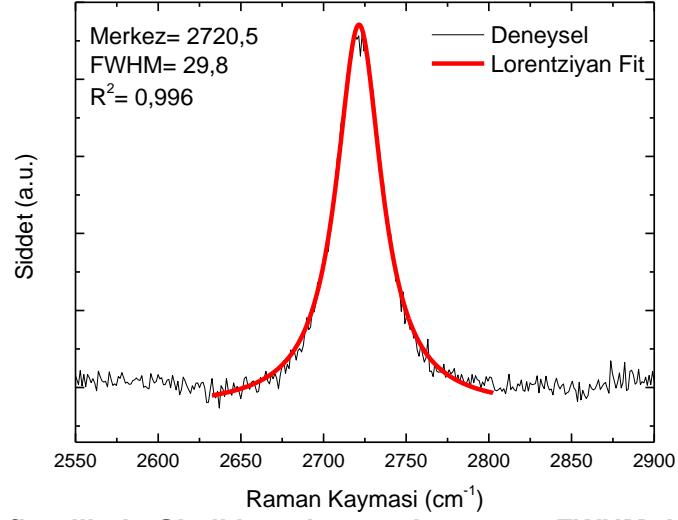
da giderilmiştir (**Şekil 181** ve **Şekil 184**). Ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla D piki pozisyonları $1375,5 \text{ cm}^{-1}$, $1371,9 \text{ cm}^{-1}$, G piki pozisyonları $1594,5 \text{ cm}^{-1}$, $1590,8 \text{ cm}^{-1}$, ve G' piki pozisyonları $2718,2 \text{ cm}^{-1}$, $2719,8 \text{ cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (**Şekil 181** ve **Şekil 184**). Şiddet oranları ($I_{G'}/I_G$) 0,5 ve 0,4; FWHM değerleri ise sırasıyla $31,2 \text{ cm}^{-1}$ ve $27,2 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. G' pikleri dört ve üç Lorentziyan piki ile fit edilmiştir (**Şekil 182** - **Şekil 185**).



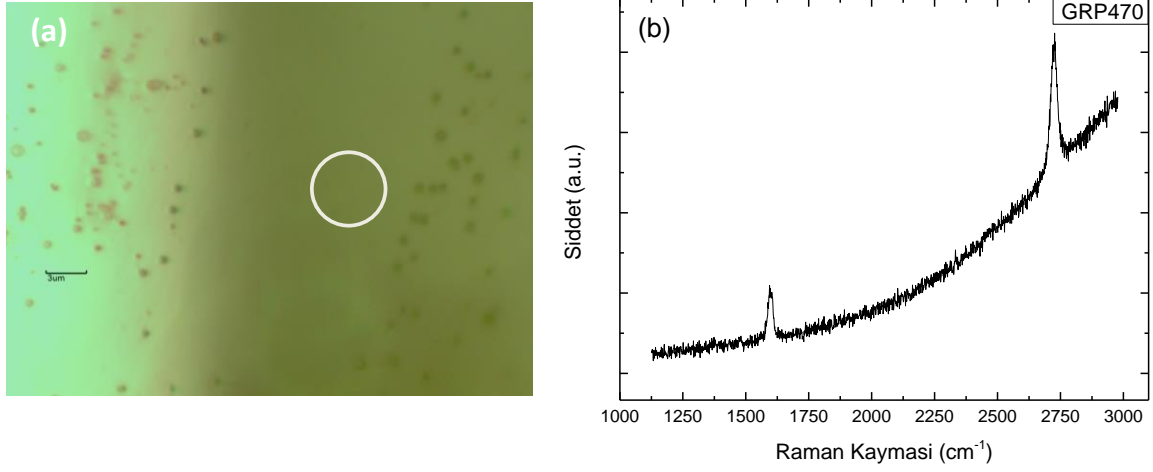
Şekil 180. GRP467 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.



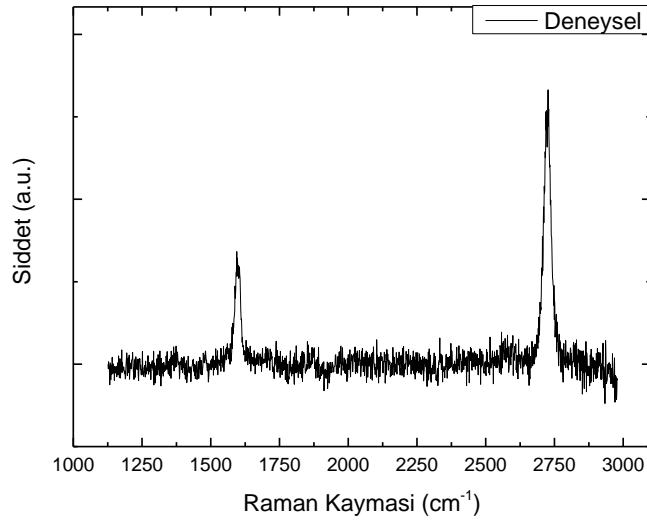
Şekil 181. GRP467 örneğinin Raman Spektrumu.



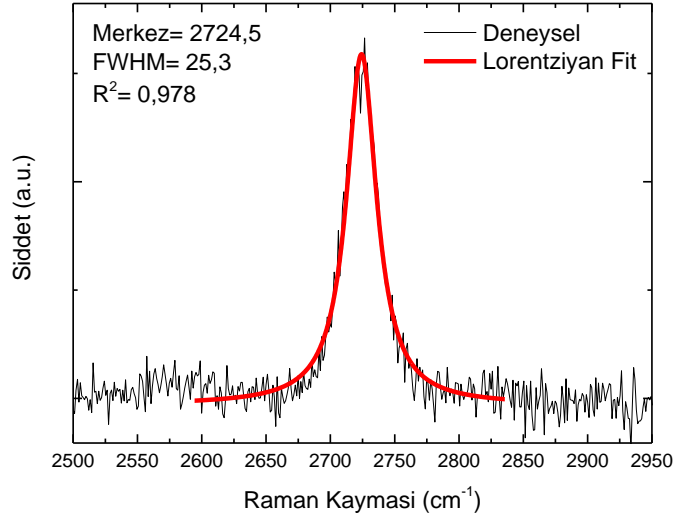
Şekil 182. GRP467 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.



Şekil 183. GRP470 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.

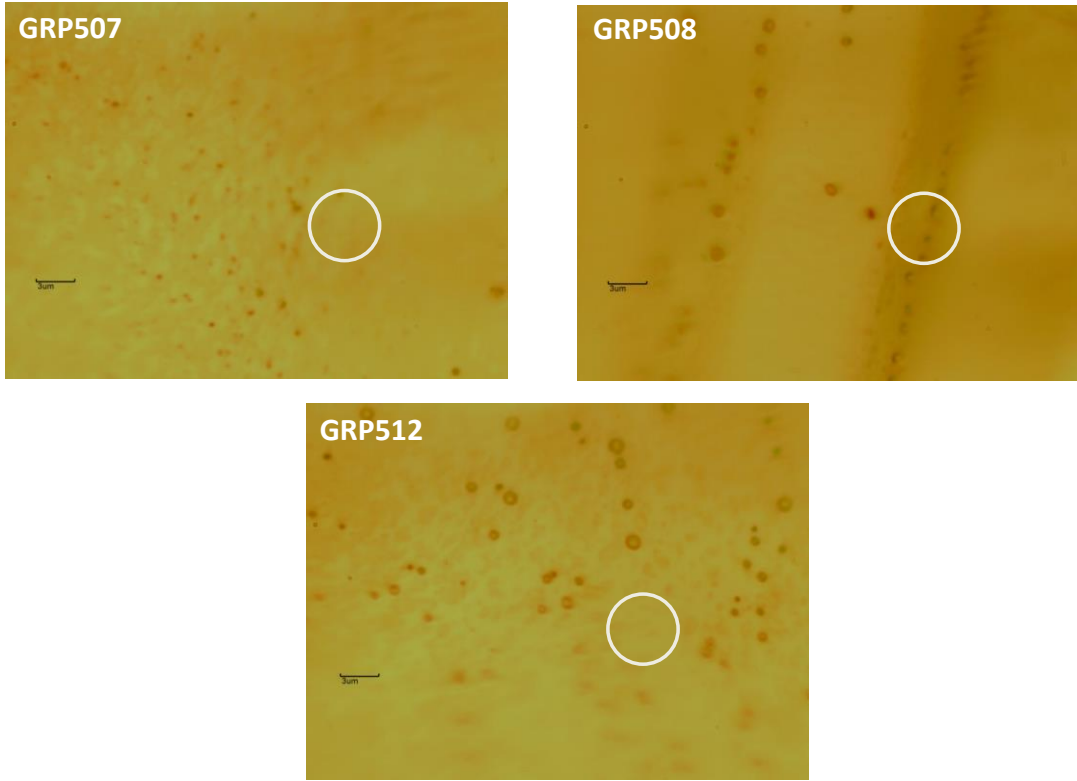


Şekil 184. GRP470 örneğinin Raman Spektrumu.

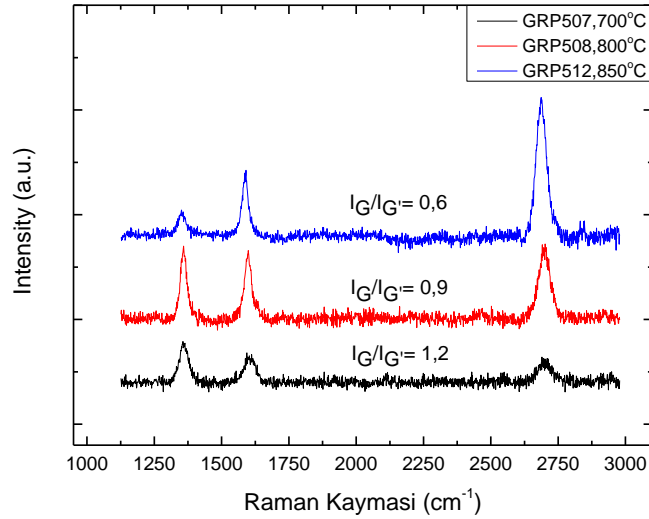


Şekil 185. GRP470 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

GRP507, GRP508 ve GRP850 örnekleri **Tablo 13**'de verilen parametreler kullanılarak büyütülmüş örneklerdir. Örneklerin genel görüntüleri ve gösterilen bölgelerden alınan ölçüm sonuçları **Şekil 186** ve **Şekil 187**'de verilmiş olup Cu elementinden kaynaklanan floresans da giderilmiştir. Düşük sıcaklıkta (700°C-850°C) geniş alanda kaliteli grafen büyütme koşullarını optimize etmek için gaz akış oranları sabit tutulmuş olup büyütme sadece sıcaklık değiştirilmiştir. Raman Spektroskopisi ölçüm sonuçlarına göre 700 °C'de bakır folyo üzerinde karbon biriktirilebilinmiş, sıcaklık 850 °C'ye yükseltilerek grafen katman sayısında azalma meydana gelerek bu sıcaklıkta tek katman grafen elde edilmiştir (**Şekil 187**).



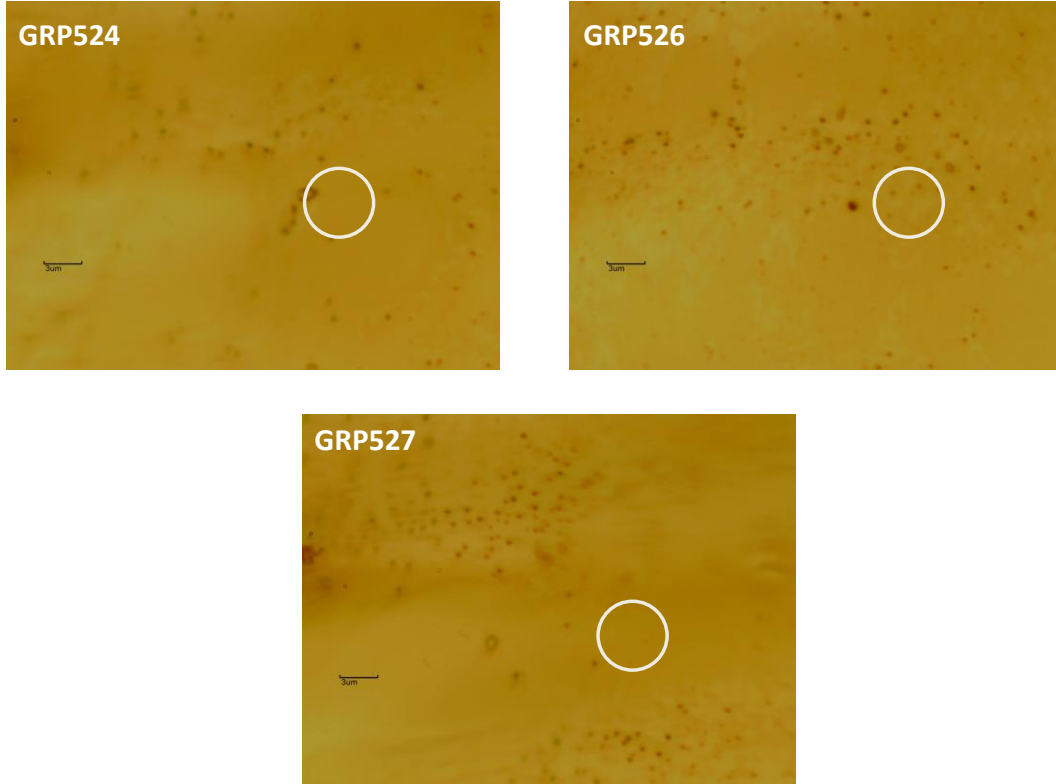
Şekil 186. GRP507, GRP508 ve GRP512 örneklerinin 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü.



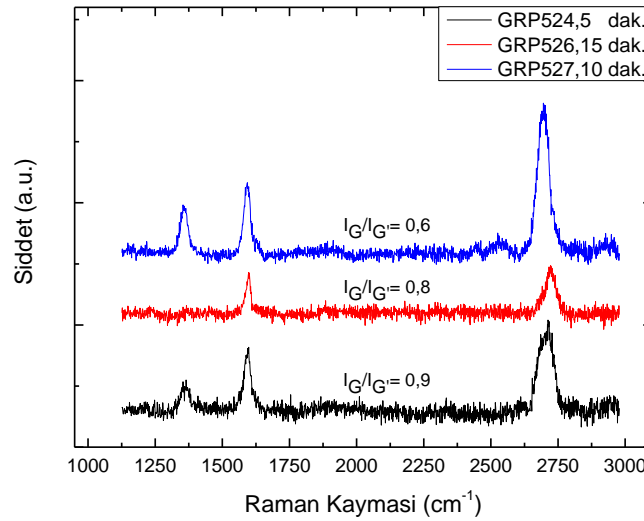
Şekil 187. GRP507, GRP508 ve GRP512 örneklerinin gösterilen bölgelerinden alınan Raman Saçılmaları.

Bakır folyo üzerinde geniş alanda tek katman grafen elde edilmek için GRP524, GRP526 ve GRP527 örneklerinde sıcaklık (850°C), H₂ (30 sccm), Ar (200 sccm) ve C₂H₄ (10 sccm) akış oranı sabit tutulmuş olup büyütme zamanları sırasıyla 5 dak., 15 dak. ve 10 dak. olarak değiştirilmiştir. Örneklerin optik görüntüleri ve gösterilen bölgelerden alınmış, floresans etkisi giderilmiş ölçüm sonuçları **Şekil 188** ve **Şekil 189**'de gösterilmiştir. Büyütme zamanı ile

grafen katman sayısı ve kalitesi arasındaki ilişki göz önünde bulundurularak en iyi sonuç 10 dakikalık büyütme ile sağlanmıştır (Şekil 189) .



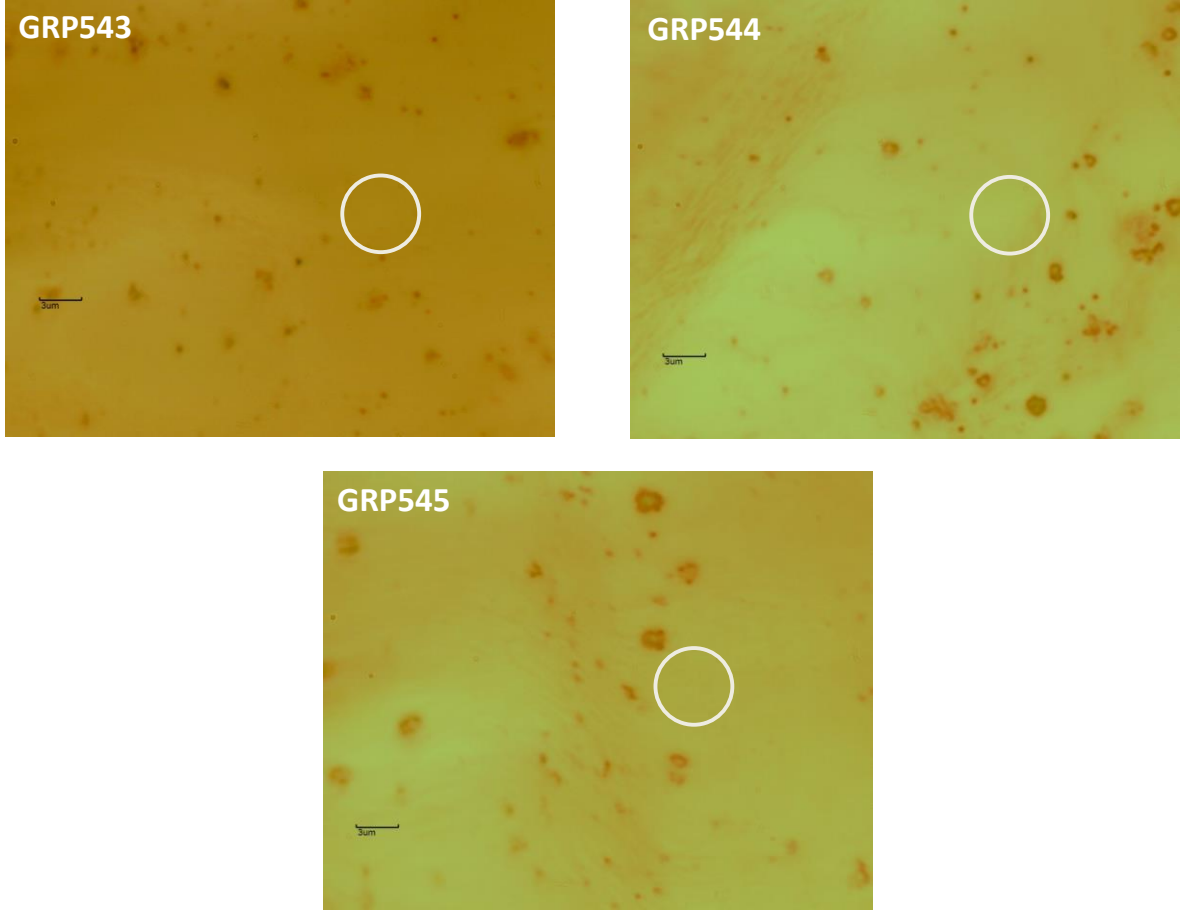
Şekil 188. GRP524, GRP526 ve GRP527 örneklerinin 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü.



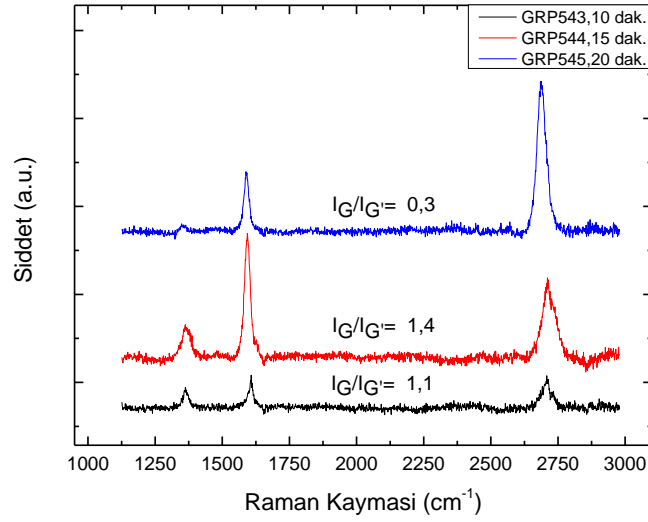
Şekil 189. GRP524, GRP526 ve GRP527 örneklerinin gösterilen bölgelerinden alınan Raman Saçılmaları.

Tablo 13'de büyütme parametreleri detaylı olarak verilmiş olan GRP543, GRP544 ve GRP545 adlı örneklerde hidrokarbon akış oranı (20 sccm) önceki örneklere göre artırılmış olup aynı şekilde örneklerin büyütme zamanlarında değişiklik yapılmıştır. Örneklerinin optik görüntüleri ve Raman Spektroskopisi ölçüm sonuçları **Şekil 191** ve **Şekil 192**'de verilmiştir.

Bakır folyo üzerinde düşük sıcaklıkta, geniş alanda üretilebilen tek katman grafen parametresi GRP545 örneğinin Raman ölçüm sonuçlarına göre optimize edilmiş olup, aynı parametreler kullanılarak GRP557 örneği büyütülmüştür. Elde edilen sonuçlar neticesinde, hidrokarbon kaynağı olarak etilen kullanılarak, düşük sıcaklıkta bakır folyo üzerinde geniş alanda tek katman grafen üretilebilmiştir ve tekrarlanabilirliği olan bir parametre elde edilmiştir.

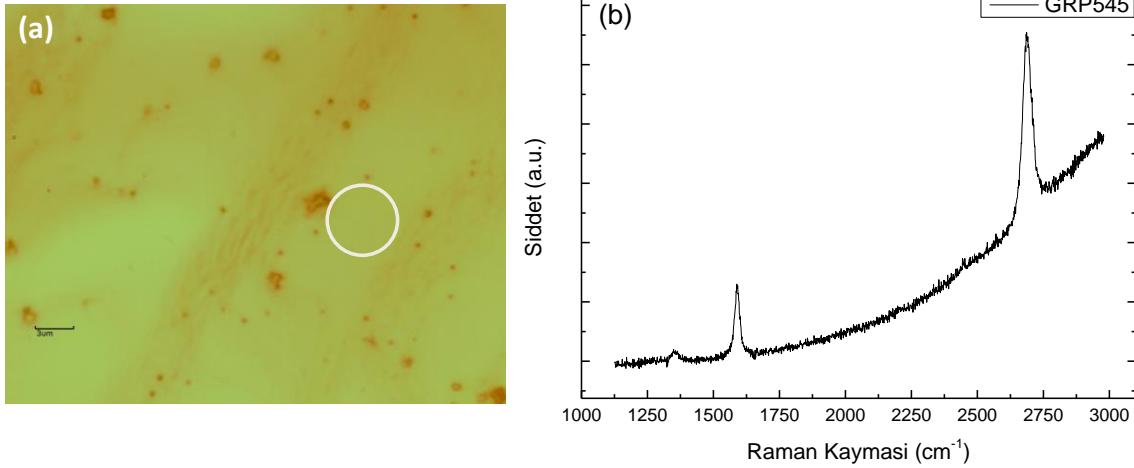


Şekil 190. GRP543, GRP544 ve GRP545 örneklerinin 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü.

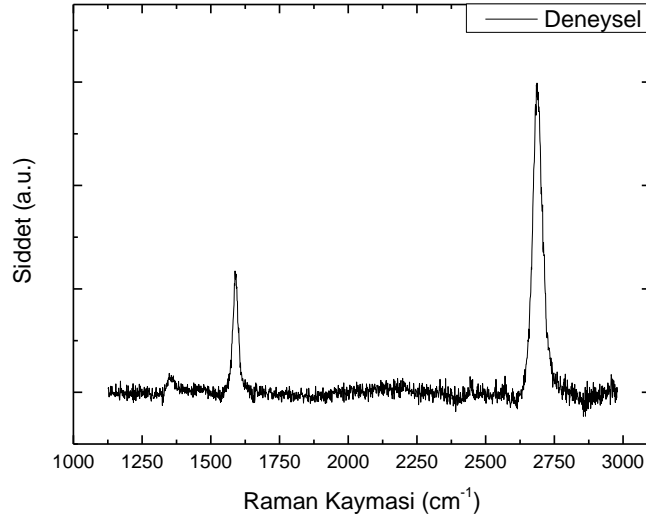


Şekil 191. GRP543, GRP544 ve GRP545 örneklerinin gösterilen bölgelerinden alınan Raman Saçılmaları.

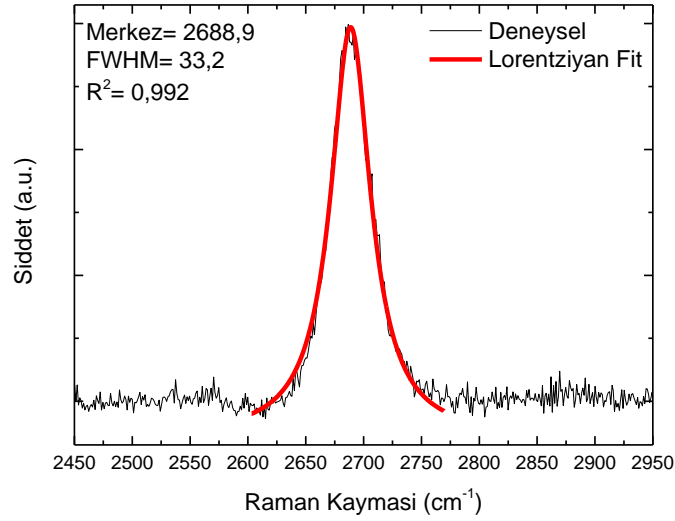
GRP545 ve GRP557 örneklerinin Raman Spektroskopisi ölçümlerinde Cu elementinden kaynaklanan floresans da giderilmiştir (**Şekil 193** ve **Şekil 196**). **Şekil 192** ve **Şekil 195**'de gösterilen bölgelerden alınan ölçüm sonuçlarına göre, GRP545 için D pik pozisyonu $1352,4 \text{ cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. GRP557 örneğinde D pikine rastlanılmamıştır. G pik pozisyonları sırasıyla $1588,5 \text{ cm}^{-1}$, $1587,1 \text{ cm}^{-1}$ ve G' pik pozisyonları sırasıyla $2688,6 \text{ cm}^{-1}$ ve $2702,1 \text{ cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (**Şekil 193** ve **Şekil 196**). Şiddet oranları ($I_{G'}/I_G$) sırasıyla 0,4 ve 0,3, FWHM $37,4 \text{ cm}^{-1}$, $19,1 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. G' piki, her iki örnek için de tek pik ile fit edilmiştir (**Şekil 194** ve **Şekil 197**). Elde edilen sonuçlar literatür ile kıyaslandığında Cu folyo üzerinde tek katman grafen elde edildiği söylenebilir (Trinsoutrot et al., 2014).



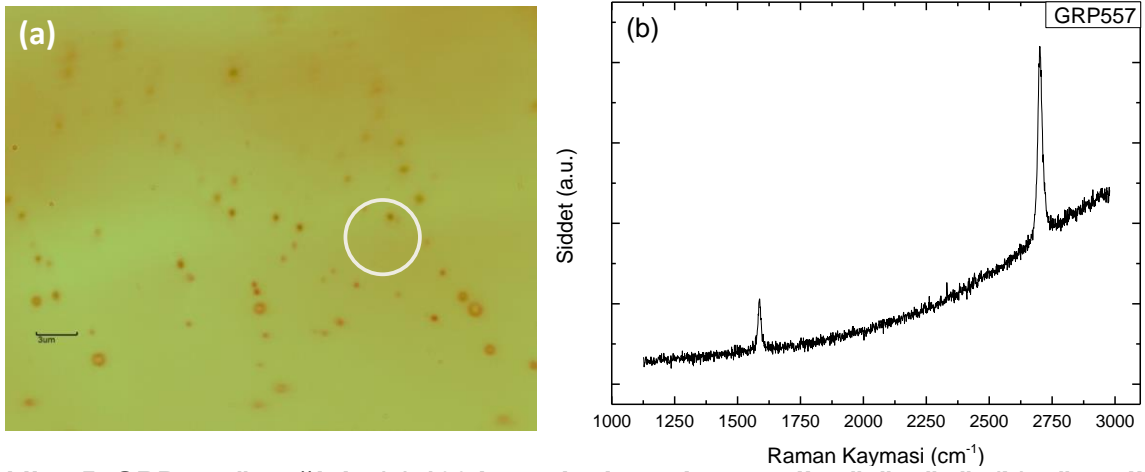
Şekil 192. GRP545 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.



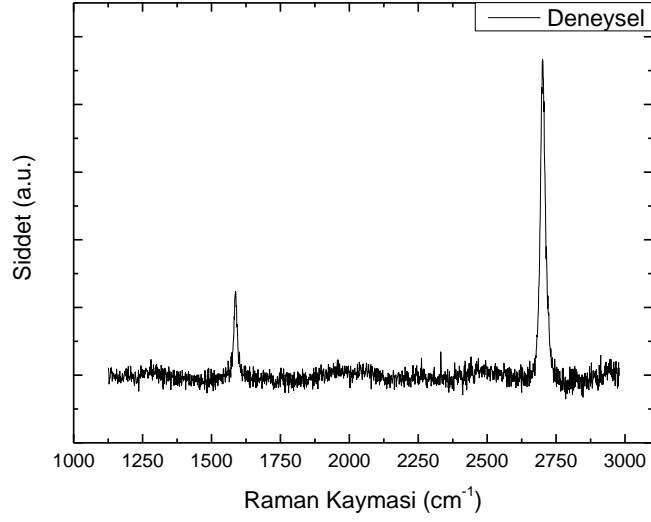
Şekil 193. GRP545 örneğinin Raman Spektrumu.



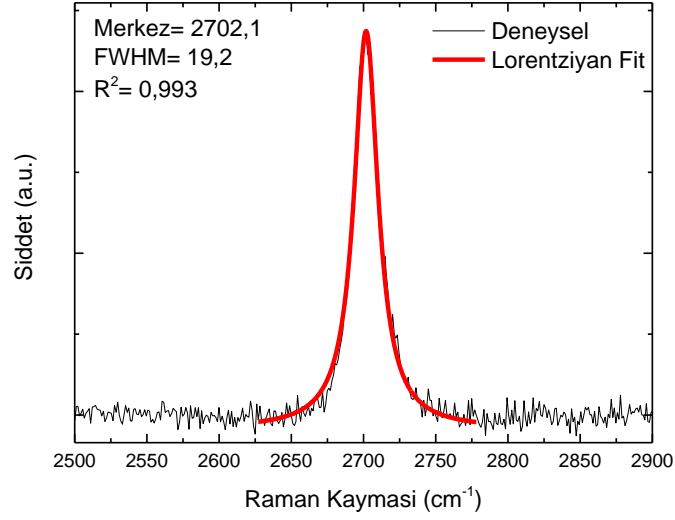
Şekil 194. GRP545 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.



Şekil 195. GRP557 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.



Şekil 196. GRP557 örneğinin Raman Spektrumu.



Şekil 197. GRP557 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

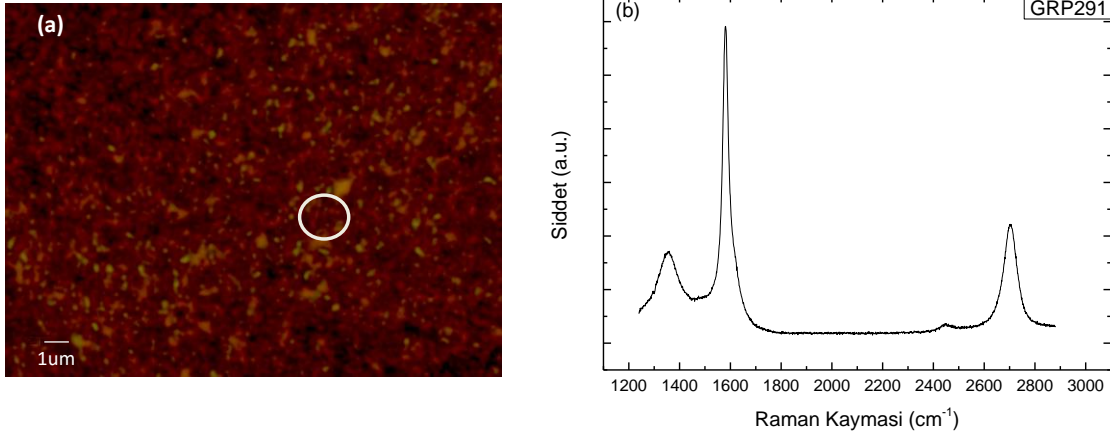
Etilen hidrokarbonu kullanılarak büyütülen grafenlerin D, G, G', $I_G/I_{G'}$, FWHM ve Grafen Katman sayı değerleri özeti **Tablo 29**'da gösterilmektedir.

Tablo 29. Etilen hidrokarbonu kullanılarak farklı malzemeler üzerine büyütülen grafenlerin D, G, G', I_G/I_{G'}, FWHM ve grafen katman sayı değerleri.

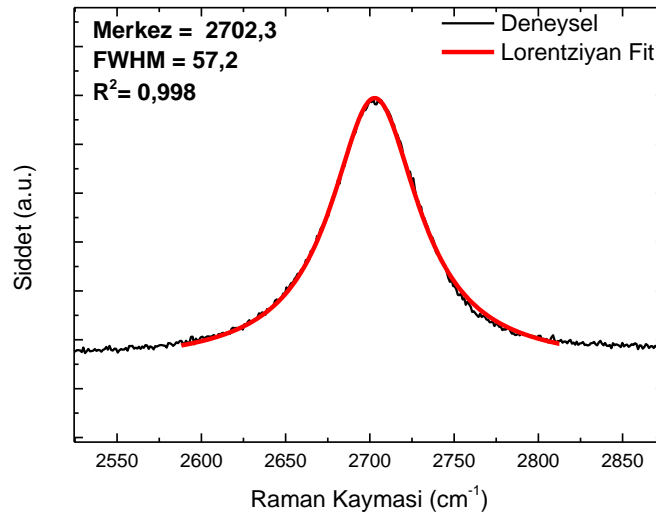
Örnek	D (cm ⁻¹)	G (cm ⁻¹)	G' (cm ⁻¹)	I _G /I _{G'}	FWHM (cm ⁻¹)	Grafen Sayısı
GRP288a	~1356	~1587	~2709	~2.5	~41	Çok katman
GRP288b	~1363	~1587	~2707	~1.2	~28	İki katman
GRP288c	~1356	~1585	~2705	~0,7	~22	İki katman
GRP289a	~1356	~1585	~2705	~1,2	~66	İki katman
GRP289b	~1350	~1583	~2710	~1.8	~71	İki katman
GRP290	~1354	~1587	~2704	~2.2	~69	İki katman
GRP294	~1358	~1583	~2699	~4.8	~46	Çok katman
GRP325a	~1356	~1584	~2721	~1.4	~46	İki katman
GRP325b	~1360	~1586	~2718	~0.9	~32	İki katman
GRP325c	~1364	~1586	~2719	~0,6	~29	Tek katman
GRP341a	~1366	~1585	~2719	~0.8	~31	İki katman
GRP341b	~1364	~1583	~2713	~0.4	~30	Tek katman
GRP575	~1367	~1590	~2718	~1.0	~54	İki katman
GRP576	~1360	~1594	~2715	~0.4	~38	Tek katman
GRP581	~1370	~1591	~2728	~1.6	~63	İki katman
GRP582	~1370	~1588	~2736	~1.3	~81	İki katman
GRP583	~1374	~1586	~2734	~1.4	~71	İki katman
GRP584	~1370	~1588	~2728	~1.3	~60	İki katman
GRP585	~1366	~1584	~2734	~1.3	~71	İki katman
GRP260a	~1355	~1587	~2693	~2.3	~83	Çok katman
GRP260b	~1358	~1600	~2709	~1.0	~62	İki katman
GRP265	~1354	~1582	~2683	~1.8	~69	İki katman
GRP275	~1362	~1590	~2705	~1.1	~47	İki katman
GRP360	~1357	~1587	~2715	~2.1	~40	Çok katman
GRP363	~1359	~1596	~2715	~0.8	~60	İki katman
GRP390a	~1367	~1590	~2711	~0.4	~25	Tek katman
GRP390b	~1370	~1602	~2718	~0.5	~26	Tek katman
GRP467	~1375	~1594	~2718	~0.4	~31	Tek katman
GRP470	~1371	~1590	~2719	~0.5	~27	Tek katman
GRP507	~1370	~1587	~2719	~1.2	~42	İki katman
GRP508	~1372	~1586	~2715	~0.9	~37	İki katman
GRP512	~1362	~1585	~2715	~0.7	~32	İki katman
GRP850	~1360	~1587	~2719	~0.6	~28	İki katman
GRP524	~1355	~1583	~2719	~0.9	~43	İki katman
GRP526	-	~1585	~2712	~0.8	~39	İki katman
GRP527	~1350	~1582	~2705	~0.6	~33	İki katman
GRP545	~1352	~1588	~2688	~0.4	~37	Tek katman
GRP557	~1360	~1587	~2702	~0.3	~19	Tek katman

4.2.5.3 Etilen Hidrokarbonu kullanılarak KBB yöntemi ile Dielektrik Malzeme Üzerine Büyütülen Grafenlerin Raman Sonuçları

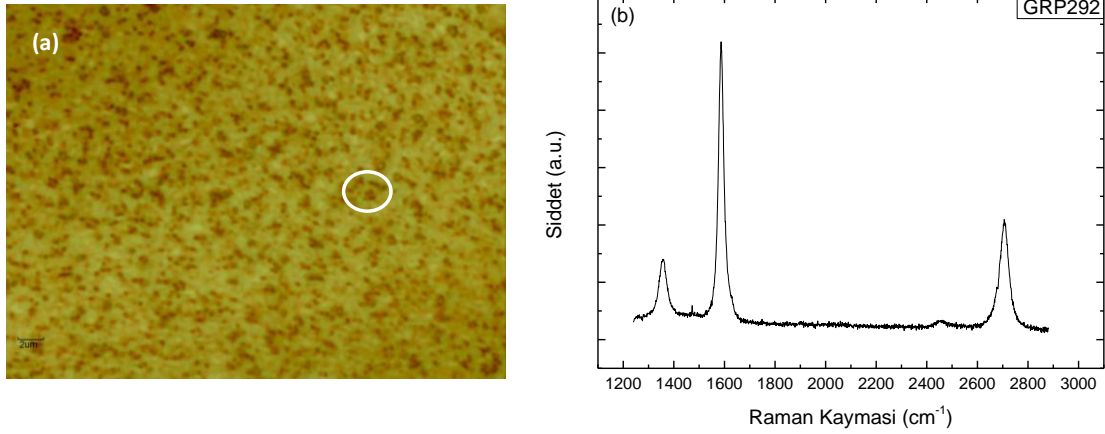
GRP291 ve GRP292 örneklerinde Cu veya Ni katalist olmaksızın, grafen büyütme çalışmaları doğrudan termal oksidasyon çalışması ile oksitlenmiş ~267 nm kalınlığa sahip SiO₂ taban üzerine (metal film olmadan) yapılmıştır. GRP291 ve GRP292 örnekleri için gösterilen bölgeden alınan ölçüm sonuçlarına göre D pik pozisyonları sırasıyla 1350,4 cm⁻¹, 1358,3 cm⁻¹'dir. G pik pozisyonları 1581,6 cm⁻¹, 1585,5 cm⁻¹'dir. G' pik pozisyonları 2701,1 cm⁻¹, 2706,5 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir (**Şekil 198** ve **Şekil 200**). Şiddet oranları (I_G/I_{G'}) sırasıyla 1,7 ve 1,38 FWHM 57,2 ve 39,4 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. G' pikleri tek Lorentziyan piki ile fit edilmiştir (**Şekil 199** ve **Şekil 201**). Literatür baz alındığında, yapılan bu büyütme sonuçunda 2 veya çok katman grafen elde edildiği söylenebilir (Bi et al., 2012; Xu et al., 2013) .



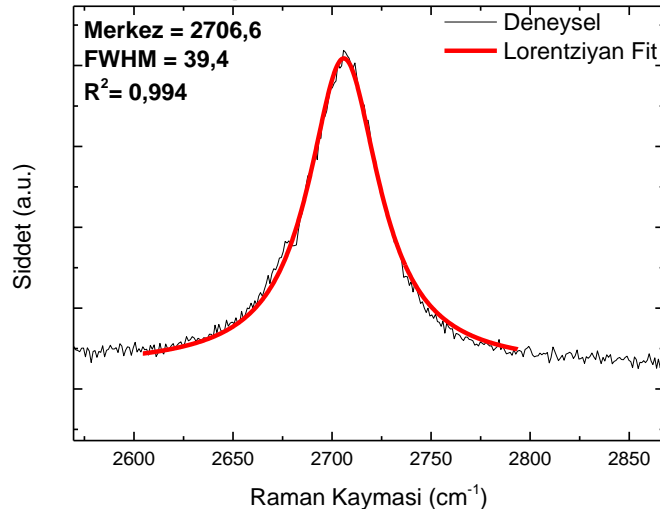
Şekil 198. GRP291 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.



Şekil 199. GRP291 örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.



Şekil 200. GRP292 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.



Şekil 201. GRP292 örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

Tablo 30. etilen kullanılarak dielektrik malzeme üzerine büyütülen grafenlerin D, G, G', $I_G/I_{G'}$, FWHM ve grafen katman sayı değerlerini vermektedir.

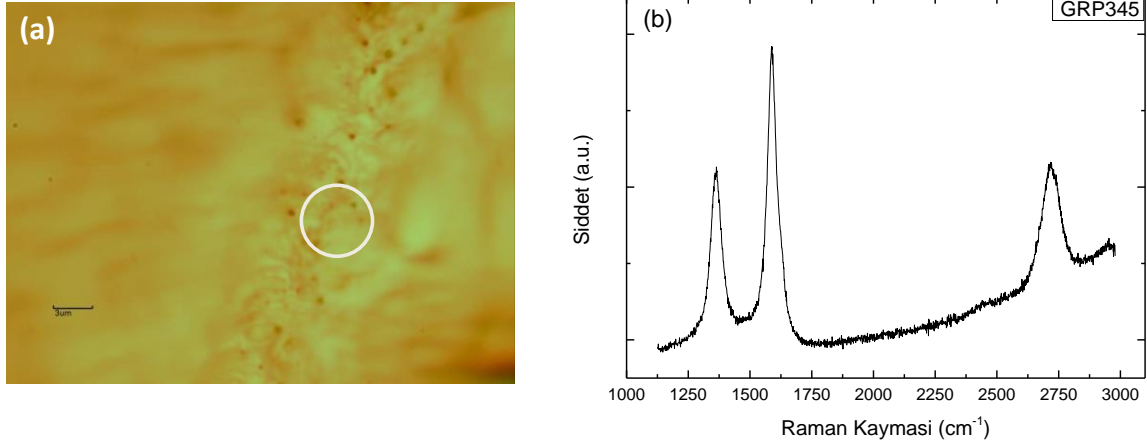
Tablo 30. Etilen hidrokarbonu kullanılarak KBB yöntemi ile dielektrik malzeme üzerine büyütülen grafenlerin D, G, G', $I_G/I_{G'}$, FWHM ve grafen katman sayı değerleri.

Örnek	Alttaş	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	G' (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	$I_G/I_{G'}$	Grafen Sayısı
GRP291	SiO ₂	~1350	~1582	~2701	~57	~2	Çok Katman
GRP292	SiO ₂	~1358	~1585	~2707	~39	~1.3	İki Katman

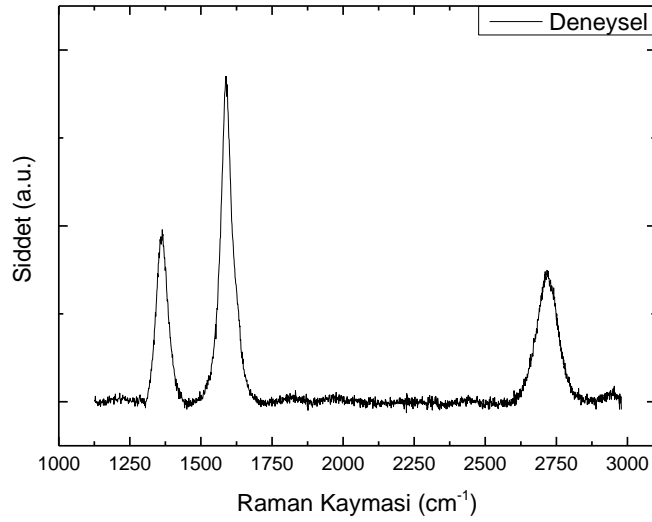
4.2.5.4 Farklı Alkol Türevleri kullanılarak Bakır Folyo üzerinde büyütülmüş Grafenlerin Raman Sonuçları

GRP345 örneğine ait optik görüntü ve Raman saçılma sonuçları **Şekil 202** ve **Şekil 204** arasında verilmiştir. Raman Spektroskopisi ölçümlerinde Cu elementinden kaynaklanan floresans giderilmiştir (**Şekil 203**). Raman Spektrumu ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla D pik pozisyonu $1363,54 \text{ cm}^{-1}$, G pik pozisyonu $1588,91 \text{ cm}^{-1}$ ve G' pik pozisyonu $2718,01 \text{ cm}^{-1}$

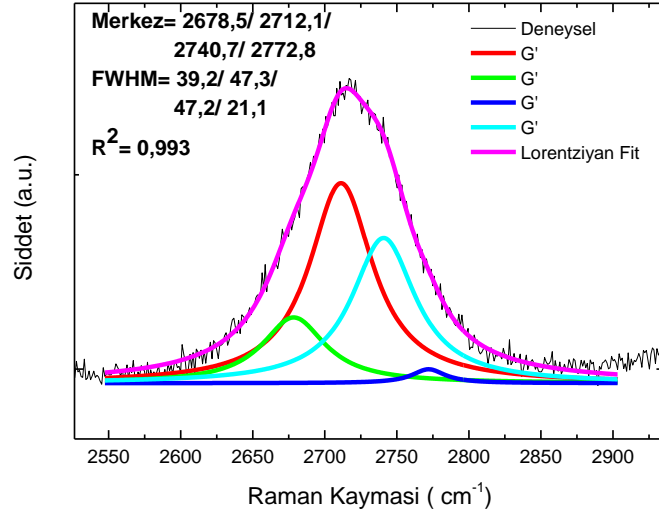
¹olarak belirlenmiştir. Şiddet oranları (I_G/I_G) 2,504 ve FWHM $88,6 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (**Şekil 204**). G' piki dört Lorentziyan piki ile fit edilmiştir. Bu sonuçlara göre bu bölgede çok katman grafen elde edildiği söylenebilir (Delgado; Wei et al., 2012).



Şekil 202. GRP345 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) beyaz çember ile gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.

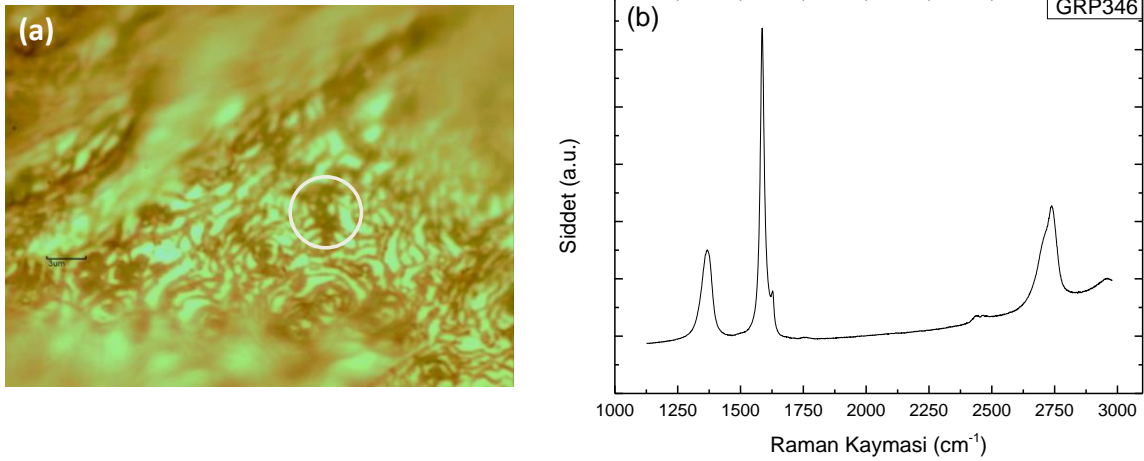


Şekil 203. GRP345 örneğinin Raman Spektrumu.

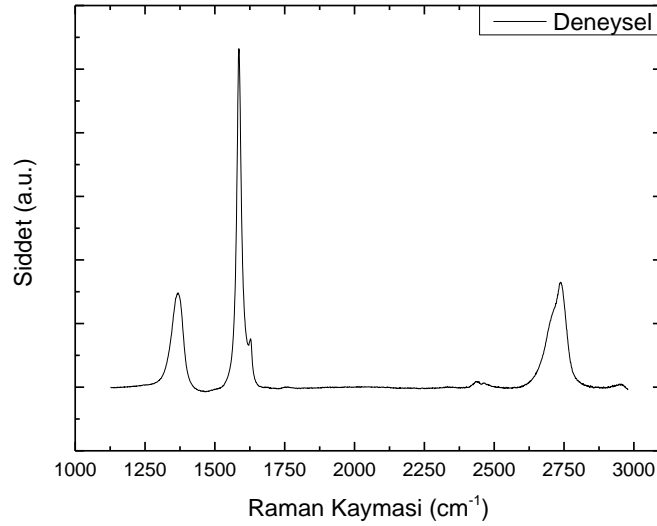


Şekil 204. GRP345 örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

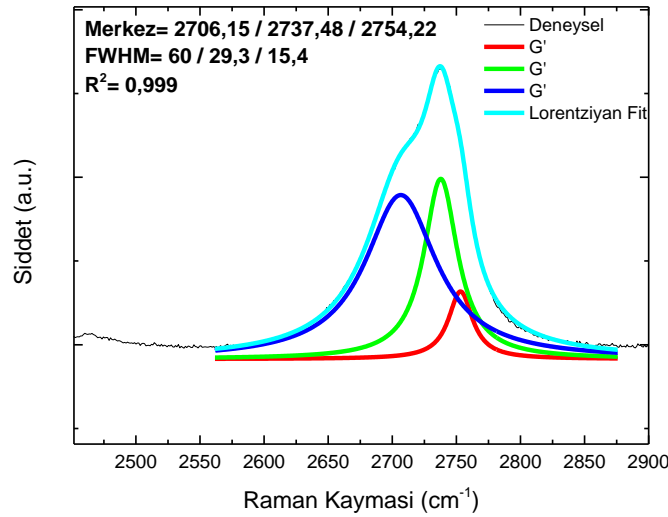
GRP346 örneği, GRP345'e göre daha kısa süre hidrokarbon ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) kaynağı kullanılarak büyütülmüştür. Örneğin a ve b bölgesinden iki farklı ölçüm alınmıştır (**Şekil 205**). Ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla D pik pozisyonu $1366,74 \text{ cm}^{-1}$, G pik pozisyonu $1586,26 \text{ cm}^{-1}$ ve G' pik pozisyonu $2736,71 \text{ cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (**Şekil 206**). Şiddet oranları (I_G/I_G') 3,22 ve FWHM $72,5 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. G' pikleri üç ve tek Lorentziyan piki ile fit edilmiştir (**Şekil 207**). **Tablo 14'**de belirtilen parametreler kullandığında Cu folyo üzerinde geniş alanda çok katmanlı grafen büyümesi gözlemlenmiştir (Dong et al., 2011).



Şekil 205. GRP346 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) beyaz çember ile gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.

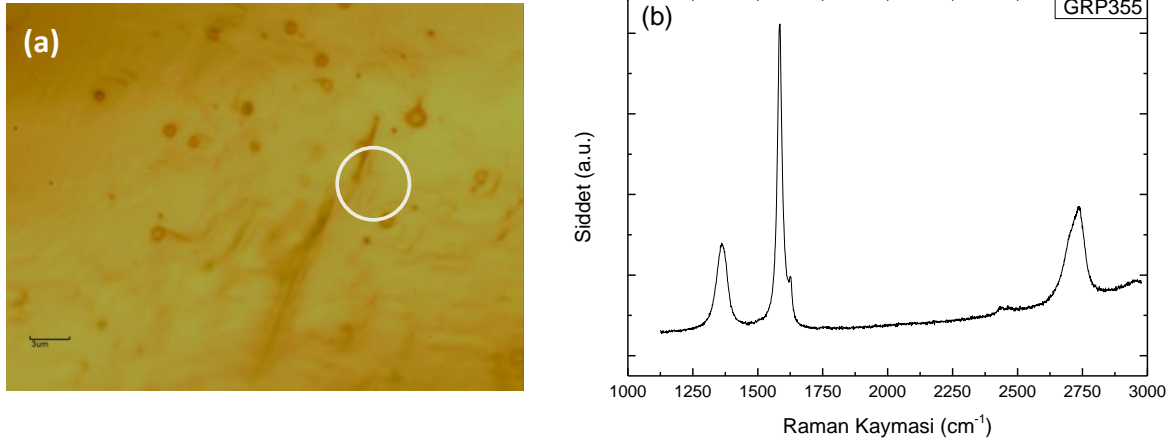


Şekil 206. GRP346 örneğinin Raman Spektrumu.

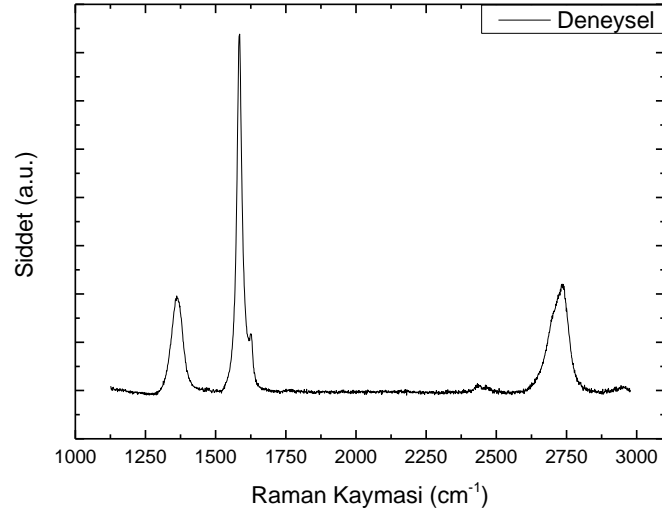


Şekil 207. GRP346 örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

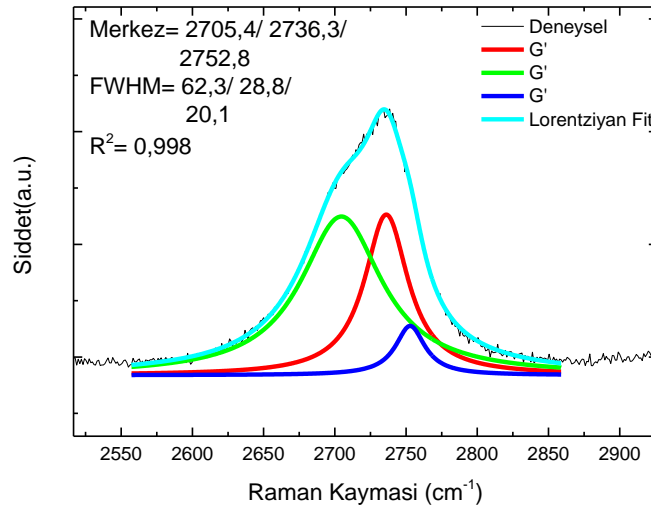
Tablo 14'de büyütme koşulları belirtildiği üzere GRP355 ve GRP357 örneklerinde hidrokarbonun daha kolay kırılabilmesi ve grafenin bakır folyo üzerine homojen olarak büyüebilmesi için sıcaklık 1000 °C'de tutulmuştur. Büyütme zamanının ve hidrojen akış oranının azaltılmasına rağmen her iki örnekte de homojen olarak grafen piklerine rastlanılmıştır. Gösterilen bölgeden alınan ölçüm sonuçlarına göre GRP355 örneği için sırasıyla D pik pozisyonu 1361,53 cm⁻¹, G pik pozisyonu 1586,04 cm⁻¹ ve G' pik pozisyonu 2732,4 cm⁻¹, GRP357 örneği için ise D pik pozisyonu 1363,59 cm⁻¹, G pik pozisyonları 1593,44 cm⁻¹ ve G' pik pozisyonları 2732,7 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir (**Şekil 209** ve **Şekil 212**). Şiddet oranları ($I_G/I_{G'}$) sırasıyla 3,4, 2,7 ve FWHM 71,5 cm⁻¹ ve 53,7 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır (**Şekil 210** ve **Şekil 213**). Her iki örnek için de G' pikleri üç Lorentziyan piki ile fit edilmiştir. Literatür baz alındığında örnekler üzerinde geniş alanda çok katmanlı grafen büyümesi gözlemlenmiştir (Zhao et al., 2013).



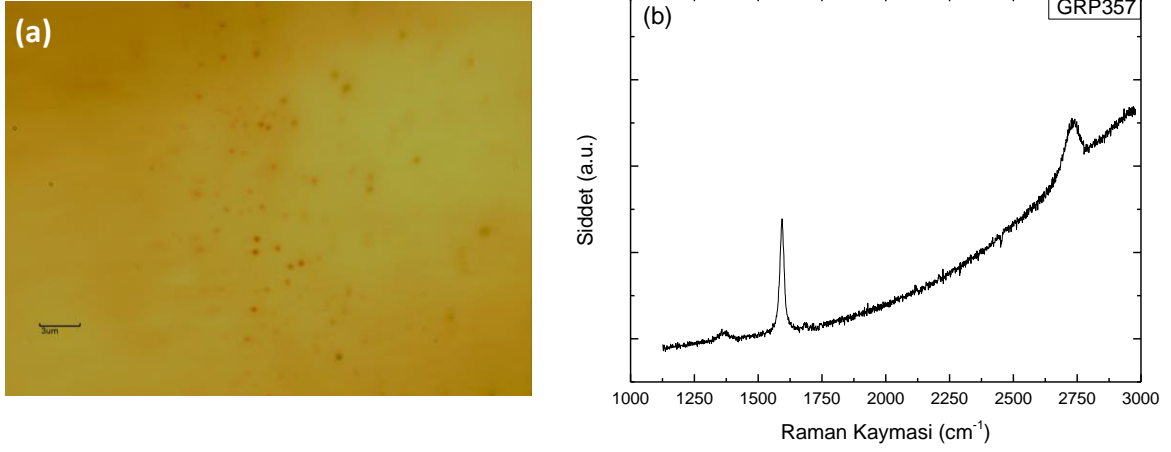
Şekil 208. GRP355 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü (b) beyaz çember ile gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.



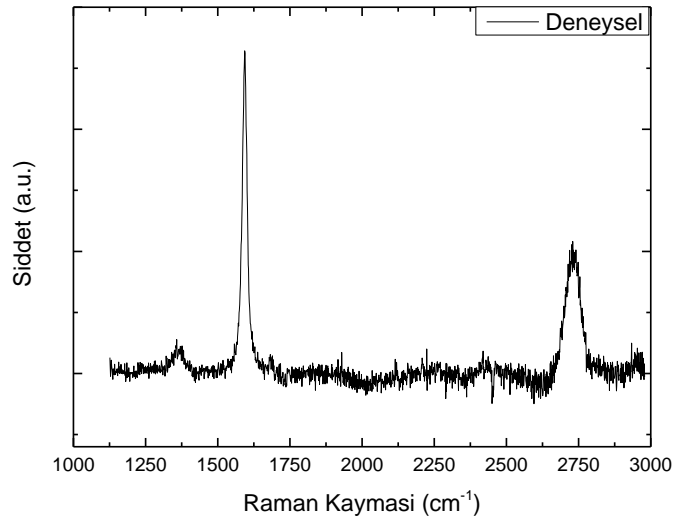
Şekil 209. GRP355 örneğinin Raman Spektrumu.



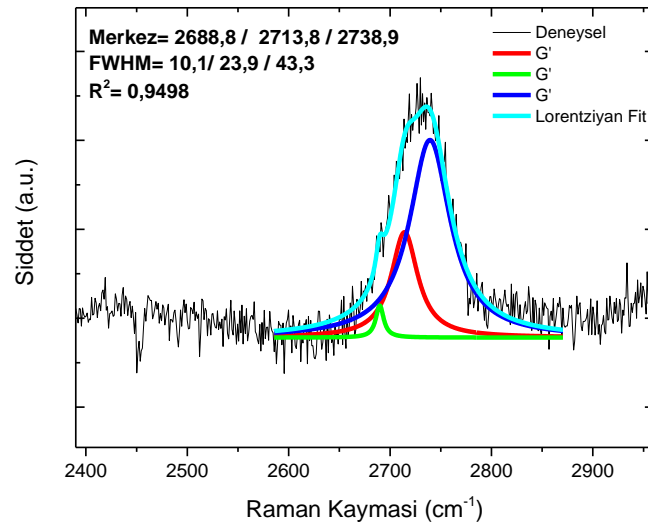
Şekil 210. GRP355 örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.



Şekil 211. GRP357 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) beyaz çember ile gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.

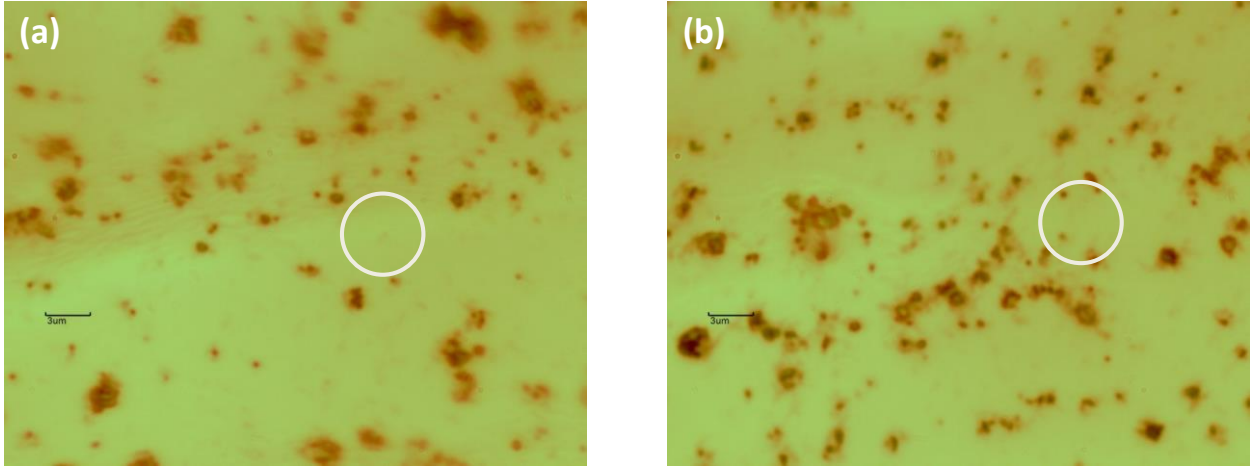


Şekil 212. GRP357 örneğinin Raman Spektrumu.

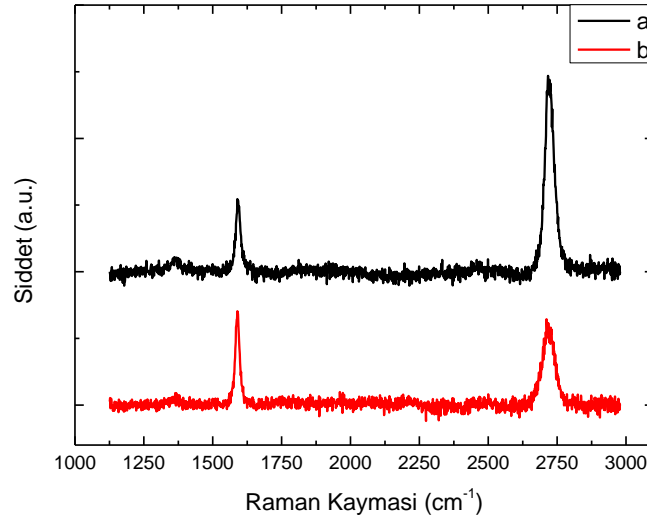


Şekil 213. GRP357 örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

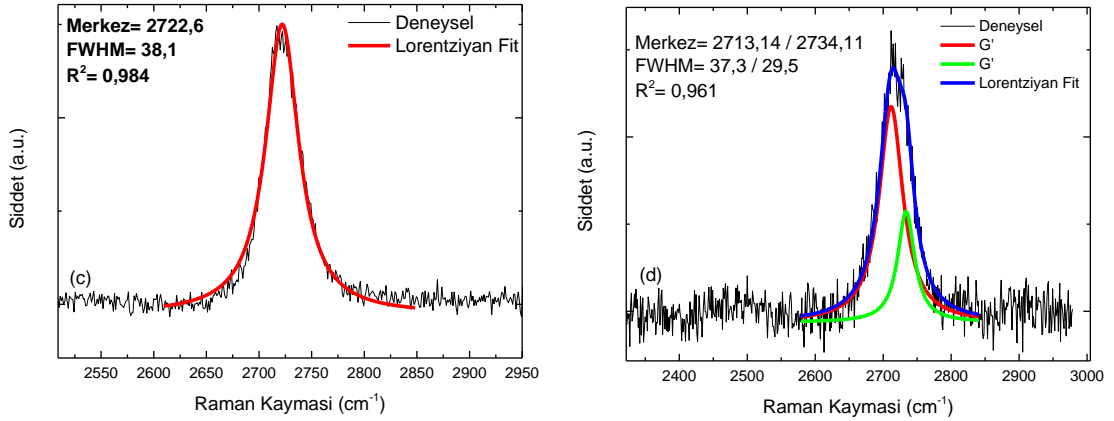
Methanol hidrokarbonu kullanılarak bakır folyo üzerinde grafen örneklerinin büyütme parametreleri **Tablo 15**'de verilmiştir. Yapılan denemeler sonucunda bakır folyo üzerinde geniş alan grafen büyütülmesi GRP567'nin parametreleri ile sağlanmıştır, diğer örneklerde ise Raman Spektroskopisi ölçümlerinde grafen piklerine rastlanılmamıştır. GRP567 örneğine ait optik görüntüler ve Raman saçılma sonuçları **Şekil 214 - Şekil 216** arasında verilmiştir. Bakır folyo üzerindeki tanecik sınırının genişlediği ve geniş alan grafen elde etmek için uygun bir hale geldiği Raman Spektroskopisi ölçümlerinde Cu elementinden kaynaklanan floresans giderilmiş, örneğin a ve b bölgesinden 2 farklı ölçüm alınmıştır (**Şekil 215**). Bu ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla D piki pozisyonları $1368,24 \text{ cm}^{-1}$, $1364,51 \text{ cm}^{-1}$, G piki pozisyonları $1590,85 \text{ cm}^{-1}$, $1588,52 \text{ cm}^{-1}$, ve G' piki pozisyonları $2717,3 \text{ cm}^{-1}$, $2718,2 \text{ cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (**Şekil 215**). Şiddet oranları c ve d bölgeleri için sırasıyla (I_G/I_G) 0,36 ve 1,11; FWHM değerleri ise sırasıyla $34,3 \text{ cm}^{-1}$ ve $54,9 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. G' pikleri tek ve iki Lorentziyan piki ile fit edilmiştir (**Şekil 216**). Literatür baz alınarak Cu film üzerine yapılan bu büyütmede farklı bölgelerde tek/iki katman grafen elde edildiği söylenebilir (Guermoune et al., 2011).



Şekil 214. GRP367 örneğinin (a) a bölgesinin 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) b bölgesinin 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü.



Şekil 215. GRP367 örneğinin (a) ve (b) bölgelerinden alınan Raman Saçılmaları.



Şekil 216. GRP367 örneğinin sırasıyla (a) ve (b) bölgelerinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

Farklı alkol türevleri kullanılarak KBB yöntemi ile büyütülen grafenlerin D, G, G', $I_G/I_{G'}$, FWHM ve grafen katman sayı değerleri özet halinde **Tablo 31**'de verilmektedir.

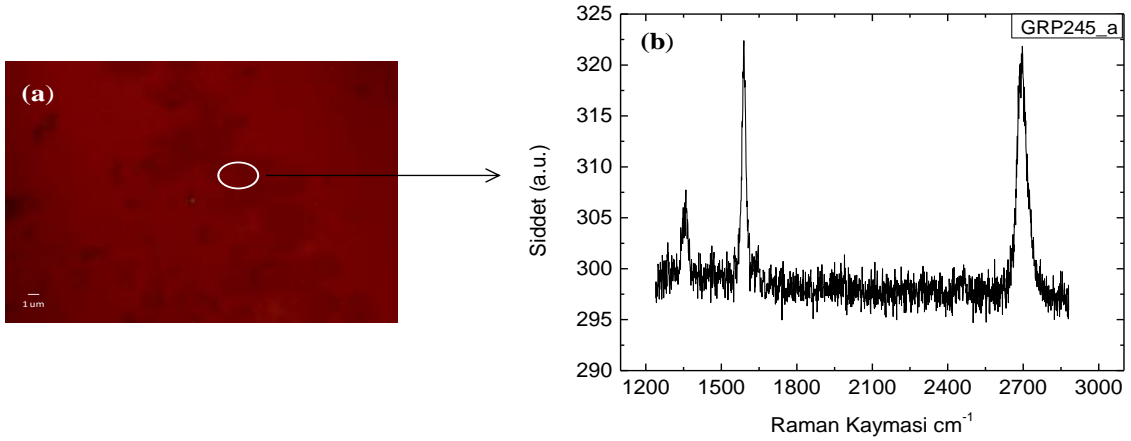
Tablo 31. Farklı alkol türevleri kullanılarak KBB yöntemi ile büyütülen grafenlerin D, G, G', $I_G/I_{G'}$, FWHM ve grafen katman sayı değerleri.

Örnek	Geçiş Metali	D (cm ⁻¹)	G (cm ⁻¹)	G' (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	$I_G/I_{G'}$	Grafen Sayısı
GRP345	Cu Folyo	~1363	~1588	~2718	~88	~2.5	Çok Katman
GRP346	Cu Folyo	~1366	~1586	~2736	~72	~3.2	Çok Katman
GRP355	Cu Folyo	~1361	~1586	~2732	~71	~3.4	Çok Katman
GRP357	Cu Folyo	~1363	~1593	~2733	~54	~2.7	Çok Katman
GRP567_a	Cu Folyo	~1368	~1590	~2717	~34	~0.3	Tek Katman
GRP567_b	Cu Folyo	~1364	~1588	~2718	~59	~1.1	Çok Katman

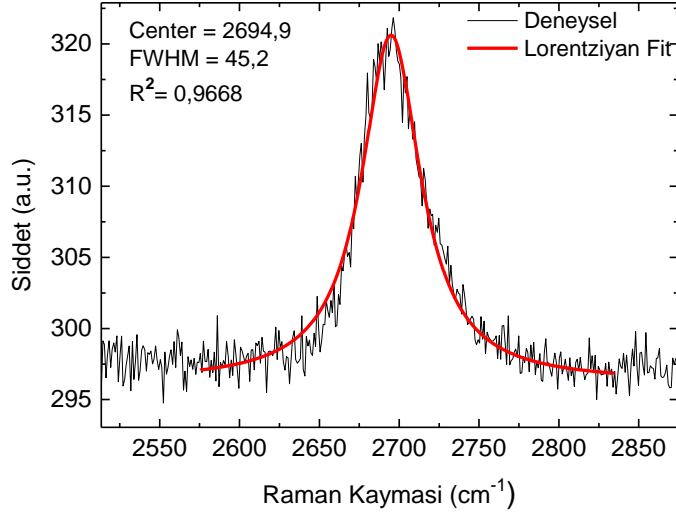
4.2.5.5 Farklı malzemeler üzerine transfer edilmiş grafenin Raman

spektroskopisi ölçümleri

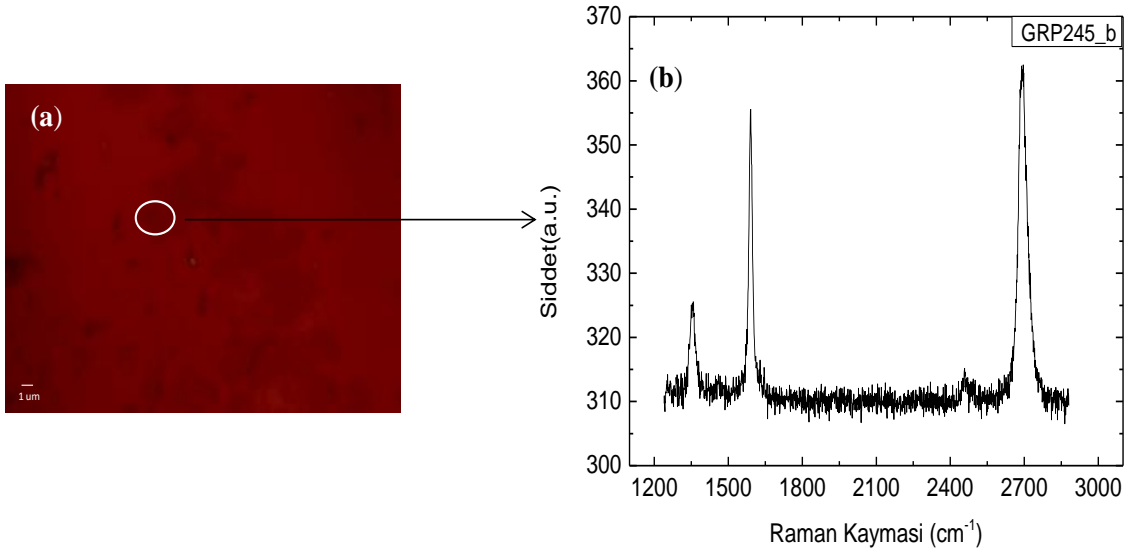
Metan hidrokarbonu kullanılarak KBB sonrası yoğun grafen büyümesi tespit edilen örneklerden GRP245 ve GRP251 örneklerinin, dielektrik tabanlar üzerine transferi de Raman spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Kimyasal işlem ile transferi gerçekleştirilen GRP245 örneğine ait optik görüntüler ve Raman saçılma sonuçları **Şekil 217** ve **Şekil 219**'da verilmiştir. GRP245 örneği yüzeyinde a ve b bölgeleri üzerinden alınan ölçümlere göre sırasıyla D piki pozisyonları $1357,47 \text{ cm}^{-1}$, $1354,41 \text{ cm}^{-1}$, G piki pozisyonları $1589,71 \text{ cm}^{-1}$, $1590,553 \text{ cm}^{-1}$ ve G' piki pozisyonları $2695,32 \text{ cm}^{-1}$, $2692,761 \text{ cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. G' pikleri her iki bölge için de tek Lorentzian piki ile fit edilmiştir (**Şekil 218** ve **Şekil 220**). Şiddet oranları ($I_{G'}/I_G$) 0,978 ve 0,828; FWHM değerleri ise sırasıyla $46,4 \text{ cm}^{-1}$ ve $39,8 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre dielektrik malzeme üzerinde 2 katman Grafen transfer edildiğini söylemek mümkündür. Elde edilen bu değerler literatürdeki çalışmalarla kıyaslanabilecek kalitededir (Mattevi et al., 2011).



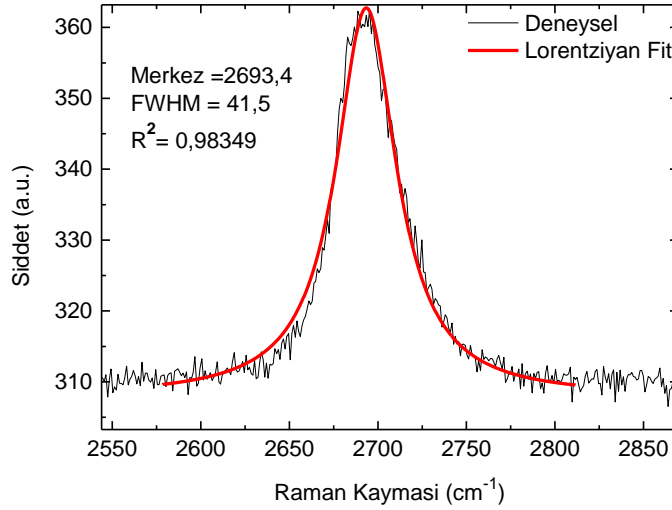
Şekil 217. GRP245_a örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.



Şekil 218. GRP245 örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

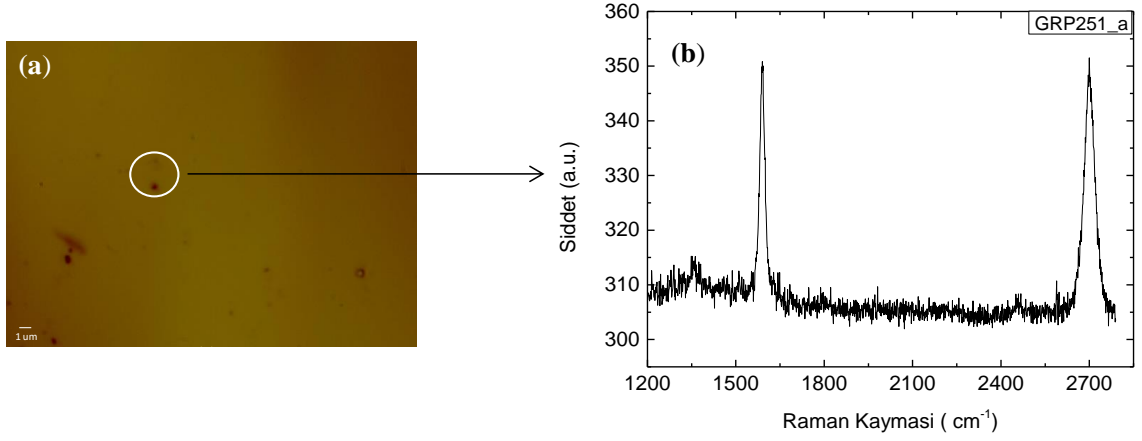


Şekil 219. GRP245_b örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.

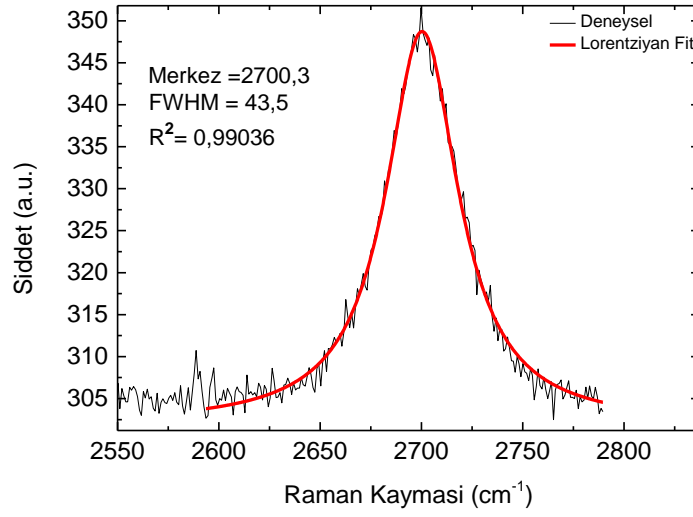


Şekil 220. GRP245_b örneğinin fit edilen G' pikinin merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

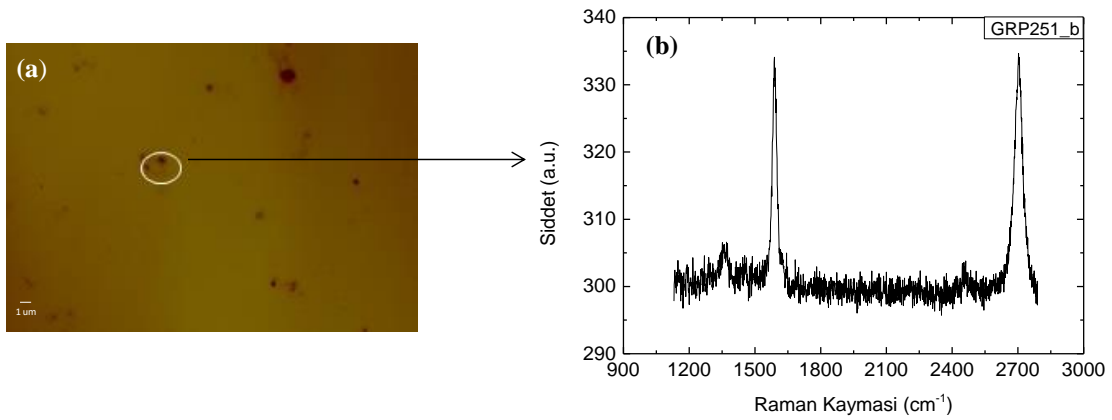
Kimyasal işlem sonrası dielektrik malzeme üzerine transfer edilen GRP251 örneğine ait Raman Spektrometresi ile alınan optik görüntüler **Şekil 221** ve **Şekil 223**'de verilmiştir. GRP251 örneği yüzeyinde a ve b bölgeleri üzerinden alınan ölçümlere göre sırasıyla D piki pozisyonları $1357,54 \text{ cm}^{-1}$ ve $1358,40 \text{ cm}^{-1}$, G piki pozisyonları $1589,950 \text{ cm}^{-1}$ ve $1589,318 \text{ cm}^{-1}$. G' piki pozisyonları ise $2699,960 \text{ cm}^{-1}$, $2703,374 \text{ cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (**Şekil 222** ve **Şekil 224**). G' pikleri her iki bölge için de tek Lorentziyan piki ile fit edilmiştir. Şiddet oranları ($I_G/I_{G'}$) 0,956 ve 0,997, FWHM $42,4 \text{ cm}^{-1}$ ve $42,8 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Literatürde de ifade edildiği gibi dielektrik malzeme üzerinde iki veya çoklu katman grafen elde edildiği söylenebilir (Lee et al., 2010b; Yan et al., 2011). Kimyasal işlem sonrası dielektrik malzeme üzerine transfer edilen GRP251 örneğine ait Raman Spektrometresi ile alınan optik görüntüler **Şekil 221** ve **Şekil 223**'de verilmiştir. GRP251 örneği yüzeyinde a bölgesi üzerinden alınan ölçümlere göre sırasıyla D piki pozisyonları $1357,54 \text{ cm}^{-1}$ ve $1358,40 \text{ cm}^{-1}$, G piki pozisyonları $1589,950 \text{ cm}^{-1}$ ve $1589,318 \text{ cm}^{-1}$. G' piki pozisyonları ise $2699,960 \text{ cm}^{-1}$, $2703,374 \text{ cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (**Şekil 222** ve **Şekil 224**). G' pikleri her iki bölge için de tek Lorentziyan piki ile fit edilmiştir. Şiddet oranları ($I_G/I_{G'}$) 0,956 ve 0,997, FWHM $42,4 \text{ cm}^{-1}$ ve $42,8 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Literatürde de ifade edildiği gibi dielektrik malzeme üzerinde iki veya çoklu katman grafen elde edildiği söylenebilir (Lee et al., 2010b; Yan et al., 2011).



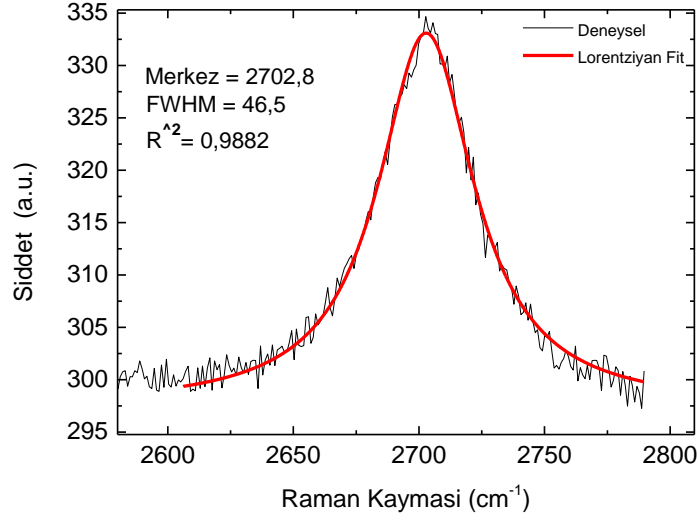
Şekil 221. GRP251_a örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) işaretli bölgeden alınan Raman Spektrumu.



Şekil 222. GRP251_a örneğinin fit edilen G' pikinin merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

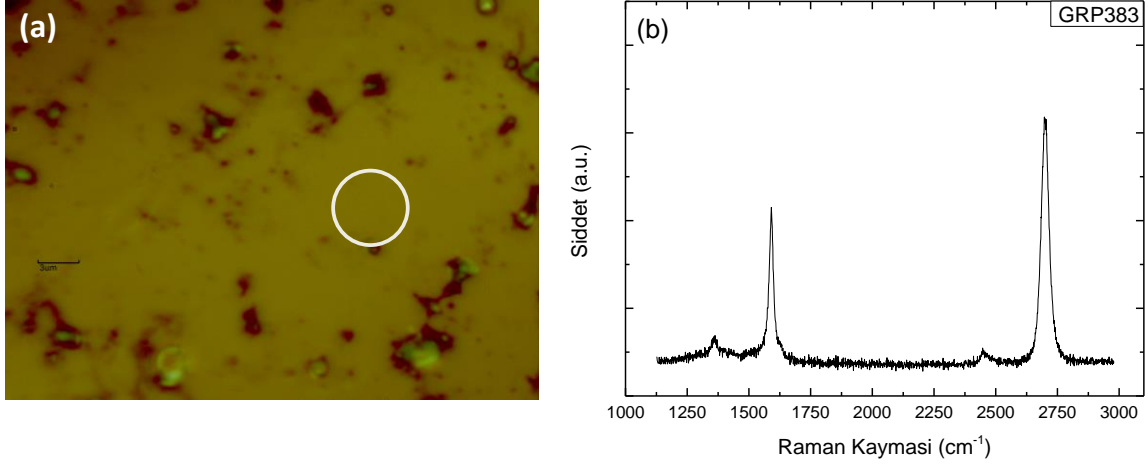


Şekil 223. GRP251_b örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) işaretli bölgeden alınan Raman Spektrumu.

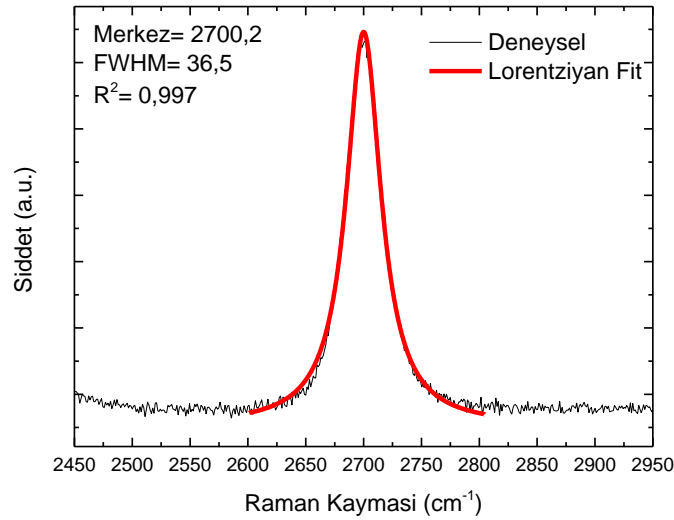


Şekil 224. GRP251_b örneğinin fit edilen G' pikinin merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

Metan hidrokarbonunun yanı sıra etilen ile de KBB sonrası yoğun grafen büyümesi tespit edilen örnekler çeşitli karakterizasyonların (STM, STS, FTIR vb.) yapılabilmesi için farklı tabanlar üzerine transfer edilmiş olup transfer sonrası örnekler Raman spektroskopisi ile analiz edilmiştir. GRP383 örneği, GRP390 örneği ile aynı parametreler kullanılarak büyütülmüştür. Cu folyo üzerinde alınan Raman Spektroskopisi sonuçları benzer olup örnek daha sonra Safir katman üzerine transfer edilmiştir. Gösterilen bölgeden alınan ölçüm sonucuna göre D pik pozisyonu $1358,5 \text{ cm}^{-1}$, G pik pozisyonu $1590,8 \text{ cm}^{-1}$ ve G' pik pozisyonu $2700,2 \text{ cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (**Şekil 225**). Şiddet oranları ($I_{G'}/I_G$) sırasıyla 0,7 ve FWHM $36,5 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (**Şekil 226**). G' piki tek Lorentziyan piki ile fit edilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre oksijen plazmadan dolayı grafen yapısı bozulmadığı gibi PMMA kalıntılara da rastlanılmamıştır.

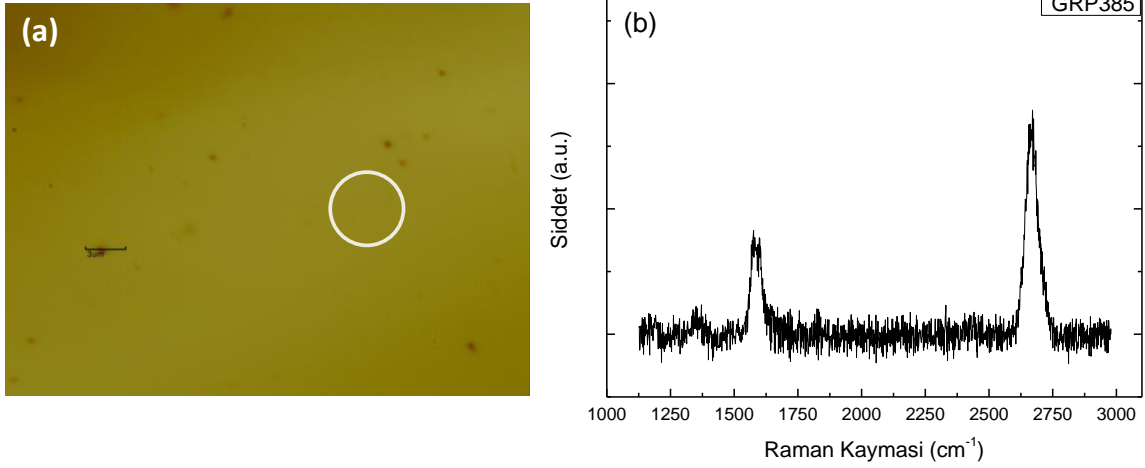


Şekil 225. GRP383 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.

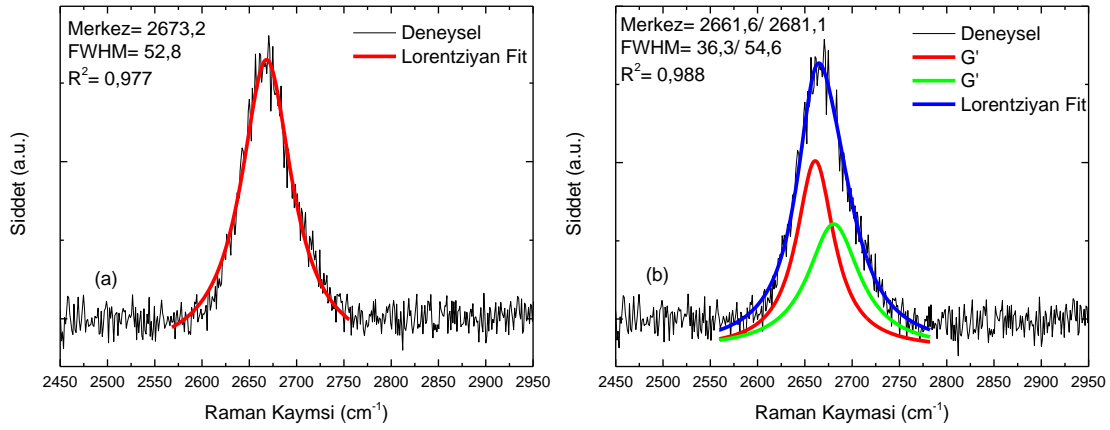


Şekil 226. GRP383 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

GRP385 örneği, 1000 °C'de geniş alanda tek katman grafen pikleri elde edilen GRP383 örneği ile aynı parametrelerde büyütülüp daha sonra GaAs üzerine transfer edilmiştir. Oksijen plazma ile grafene zarar vermeden, PMMA kalıntılarının neredeyse tamamının yüzeyden aşındırılması ile gösterilen bölgeden alınan ölçüm sonucuna göre D pik pozisyonu 1352,5 cm⁻¹, G pik pozisyonu 1586,6 cm⁻¹ ve G' pik pozisyonu 2673,2 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir (**Şekil 227**). Şiddet oranları (I_G/I_{G'}) sırasıyla 0,5 ve FWHM 52,8 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır (**Şekil 228**). G' piki tek ve iki Lorentziyan piki ile fit edilmiştir.

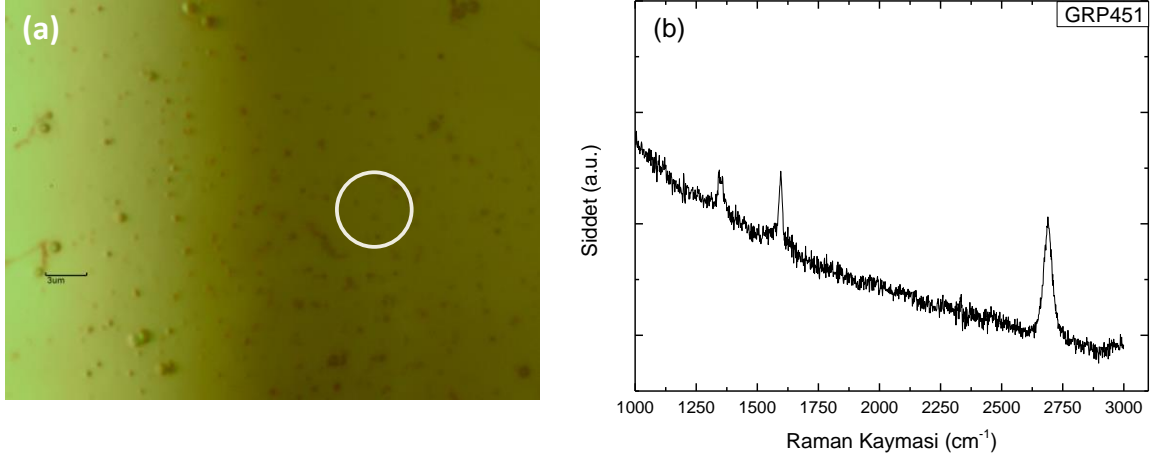


Şekil 227. GRP385 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.

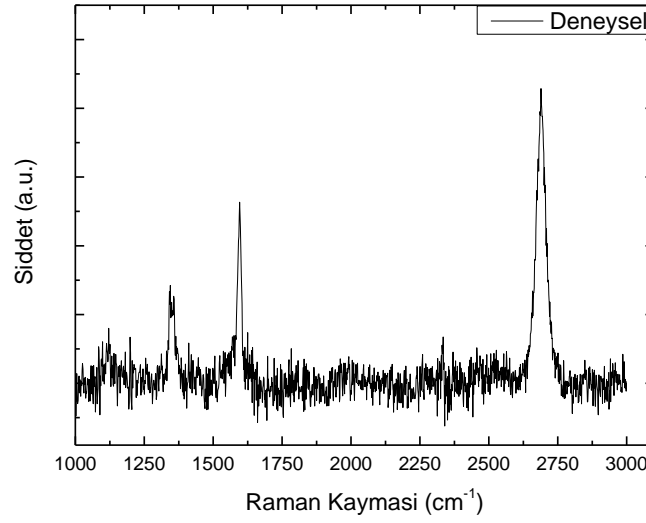


Şekil 228. GRP385 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

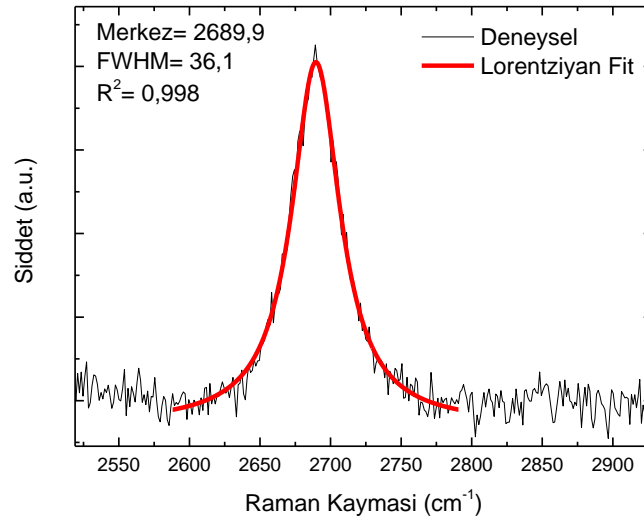
GRP451 örneği 990 °C'de geniş alanda tek katman grafen elde edilmiş olan parametreler kullanılarak büyütülmüş olup daha sonra 200 nm kalınlığa sahip altın taban üzerine PMMA metodu ile transfer edilmiştir, Raman Spektroskopisi ölçümlerinde Au elementinden kaynaklanan floresans giderilmiş olup (**Şekil 229**), gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla D pik pozisyonu 1352,1 cm⁻¹, G pik pozisyonu 1594,5 cm⁻¹ ve G' pik pozisyonu 2690,1 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir (**Şekil 230**). Şiddet oranları ($I_{G'}/I_G$) 0,52 ve FWHM 36,1 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır (**Şekil 231**). G' piki tek Lorentzian piki ile fit edilmiştir.



Şekil 229. GRP451 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) beyaz çember ile gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.

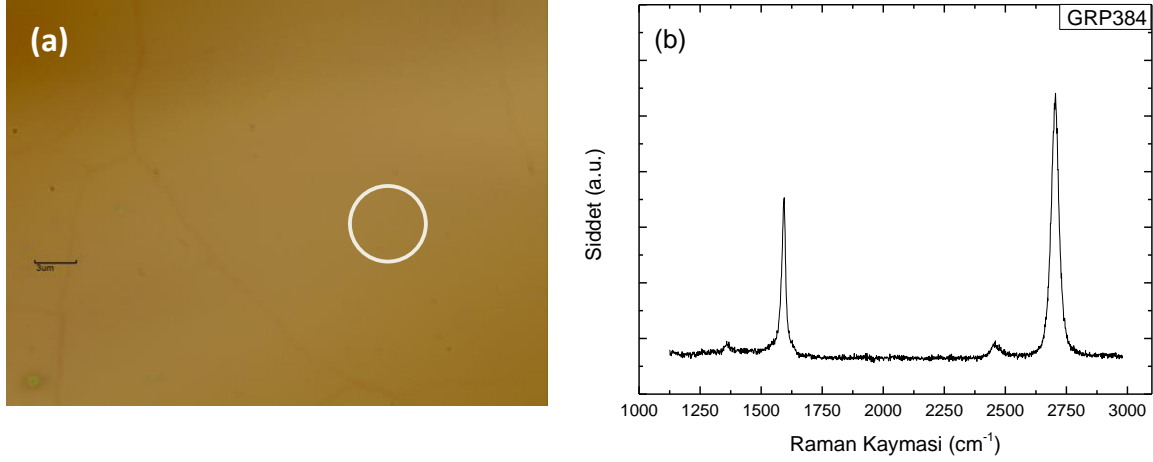


Şekil 230. GRP451 örneğinin Raman Spektrumu.

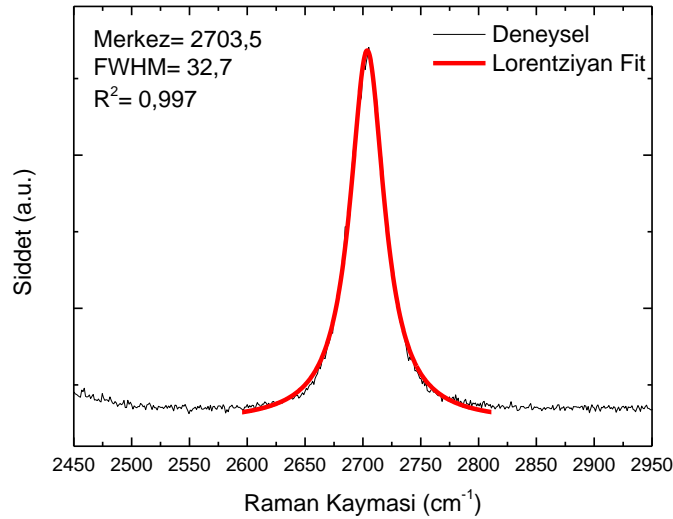


Şekil 231. GRP451 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

GRP384 örneği 300nm kalınlığındaki oksit taban üzerine transfer edilmiştir. **Şekil 232**'de gösterildiği üzere alınan ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla D pik pozisyonu $1362,2 \text{ cm}^{-1}$, G pik pozisyonu $1588,5 \text{ cm}^{-1}$ ve G' pik pozisyonu $2703,5 \text{ cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Şiddet oranları ($I_G/I_{G'}$) 0,65 ve FWHM $32,7 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmış olup G' piki tek Lorentziyan piki ile fit edilmiştir (**Şekil 233**). Diğer örneklerde olduğu gibi bu örnekte de yüzey üzerinde her bölgede benzer grafen piklerine rastlanılmıştır.

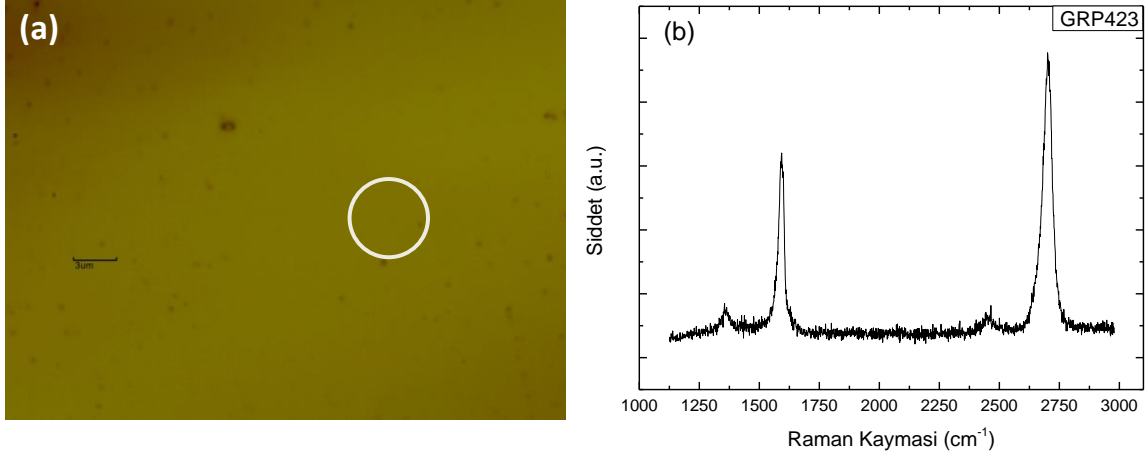


Şekil 232. GRP384 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.

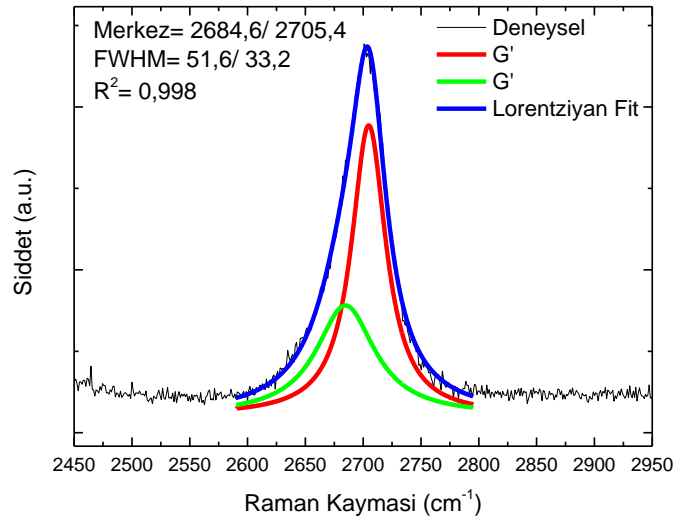


Şekil 233. GRP384 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

GRP423 örneği fotorezist damlatma metodu ile safir katman üzerine transfer edilmiştir. Gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla D pik pozisyonu $1360,3 \text{ cm}^{-1}$, G pik pozisyonu $1594,5 \text{ cm}^{-1}$ ve G' pik pozisyonu $2703,9 \text{ cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (**Şekil 234**). Şiddet oranları ($I_G/I_{G'}$) 0,75 ve FWHM $44,4 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (**Şekil 235**). G' piki iki Lorentziyan piki ile fit edilmiştir.

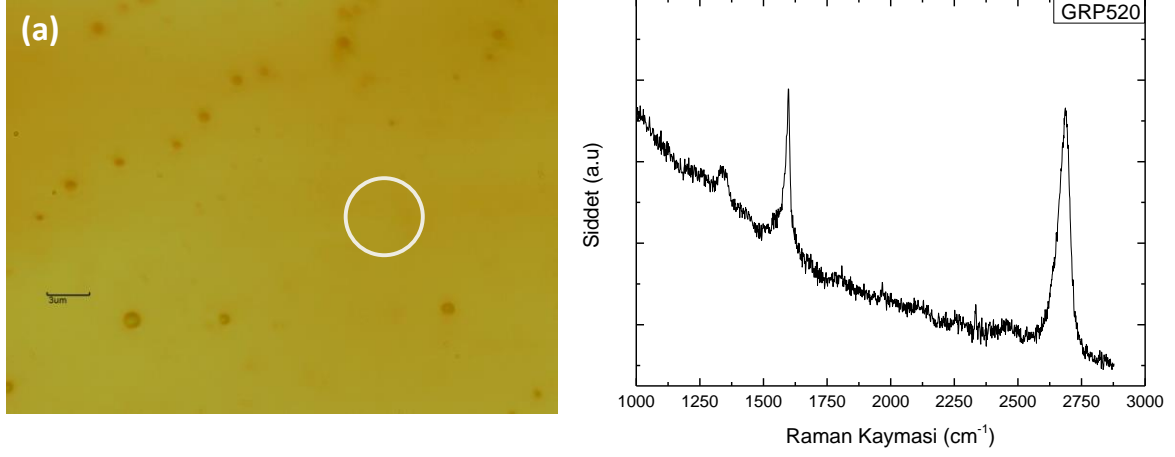


Şekil 234. GRP423 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.

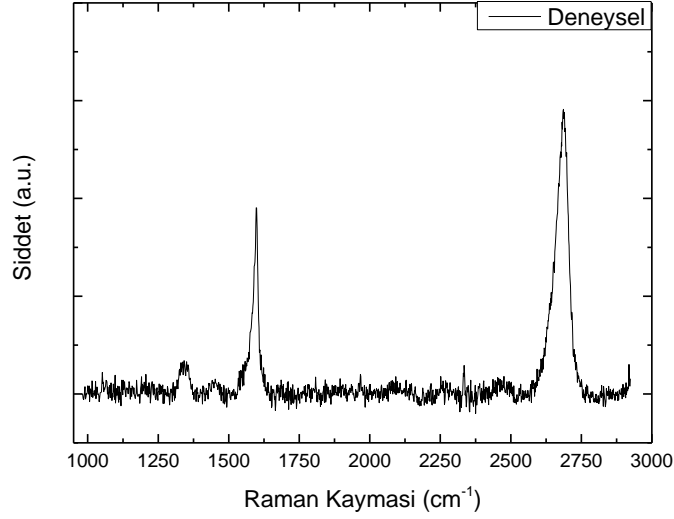


Şekil 235. GRP423 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

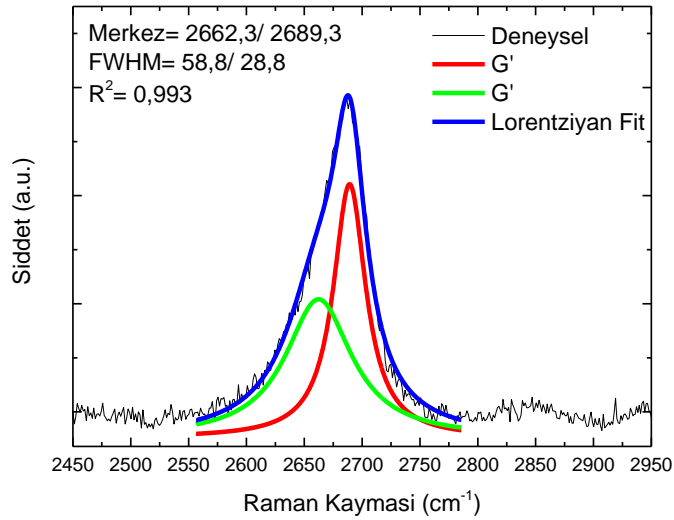
GRP520 örneği 990 °C'de geniş alanda tek katman grafen elde edilmiş olan parametreler kullanılarak büyütülmüş olup daha sonra 200 nm kalınlığa sahip altın taban üzerine fotorezist damlatma metodu ile transfer edilmiştir, Raman Spektroskopisi ölçümlerinde Au elementinden kaynaklanan floresans giderilmiş olup (**Şekil 236**), gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla D pik pozisyonu 1347,1 cm⁻¹, G pik pozisyonu 1591,9 cm⁻¹ ve G' pik pozisyonu 2688,5 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir (**Şekil 237**). Şiddet oranları ($I_G/I_{G'}$) 0,61 ve FWHM 54,6 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır (**Şekil 238**). G' piki iki Lorentziyan piki ile fit edilmiştir.



Şekil 236. GRP520 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) beyaz çember ile gösterilen bölgeden alınan RamanSpektrumu.



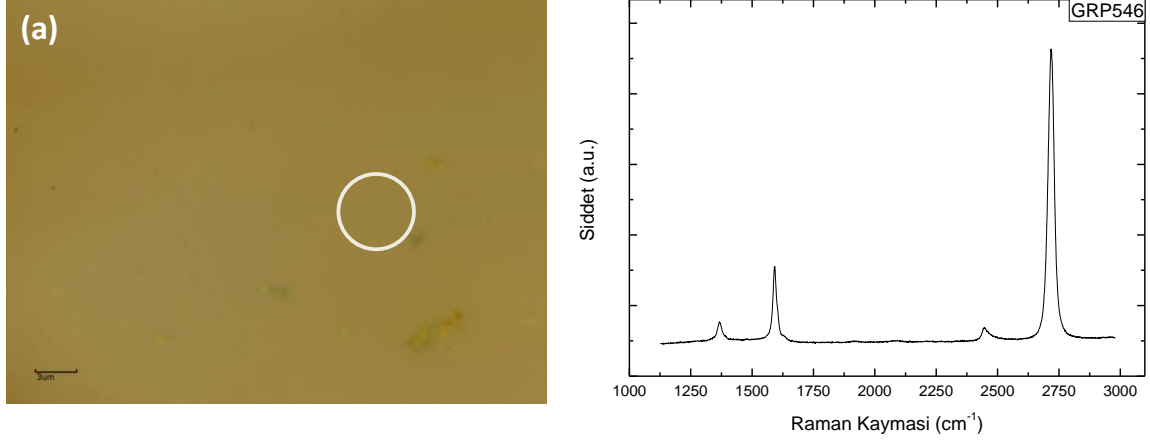
Şekil 237. GRP520 örneğinin Raman Spektrumu.



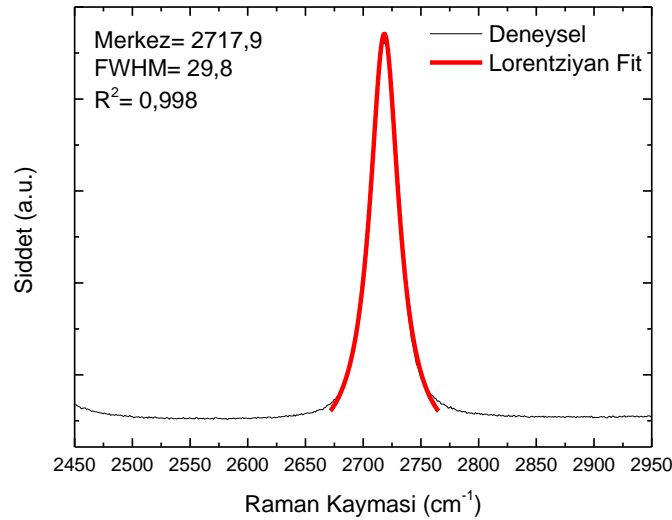
Şekil 238. GRP520 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

GRP546 örneği 300nm kalınlığındaki oksit taban üzerine transfer edilmiştir. **Şekil 239'**de gösterilen bölgeden alınan ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla D pik pozisyonu 1367,1 cm^{-1} , G

pik pozisyonu $1594,2 \text{ cm}^{-1}$ ve G' pik pozisyonu $2720,2 \text{ cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Şiddet oranları ($I_{G'}/I_G$) 0,44 ve FWHM $29,8 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmış olup G' piki tek Lorentziyan piki ile fit edilmiştir (**Şekil 240**). Belirlenen değerler ile oksit taban üzerine tek katman grafen transferi başarı ile sağlanmıştır.



Şekil 239. GRP546 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.

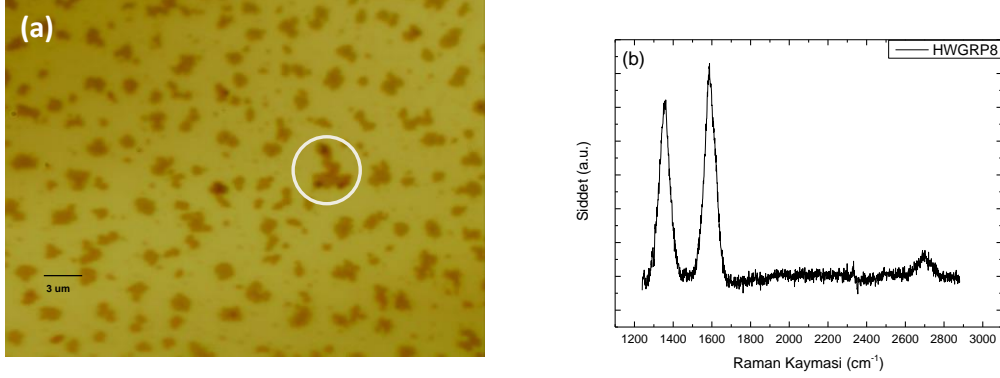


Şekil 240. GRP546 fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

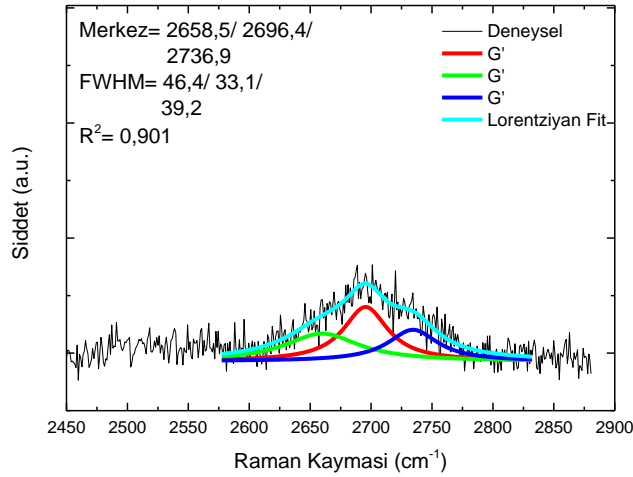
4.2.5.6 Metan Hidrokarbonu kullanılarak KT-KBB yöntemi ile Dielektrik Malzeme Üzerine Büyütülen Grafenlerin Raman Sonuçları

HWGRP8 örneği $\sim 300 \text{ nm}$ kalınlığında oksit alttaşı üzerinde CH_4 hidrokarbonu kullanılarak büyütülmüştür (**Şekil 241**). **Tablo 16**'da verilen parametreler kullanılarak oksit alttaşı üzerinde yapılan grafen büyütme çalışmalarında en iyi sonuç HWGRP8 örneğinin parametreleri ile elde edilmiştir. Örneğin gösterilen bölgesinden alınan ölçüm sonucuna göre sırasıyla D pik pozisyonu $1362,9 \text{ cm}^{-1}$, G pik pozisyonları $1591,5 \text{ cm}^{-1}$ ve G' pik pozisyonları $2701,6 \text{ cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (**Şekil 241**). Burada çok güçlü D ve G piki çıkmaktadır bu da grafenin oldukça kusurlu olduğunu ve düşük kristal kalitesine sahip olduğunu gösterir.

Ayrıca, Şiddet oranları (I_G/I_G) 8, FWHM $83,4 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. G' piki üç Lorentziyan şekli ile fit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre oksit alttaş üzerinde KT-KBB ile çok katman grafen elde edildiği söylenebilir (Hawaldar et al., 2012).



Şekil 241. HWGRP8 örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü, (b) gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.



Şekil 242. HWGRP8 örneğinin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

4.2.5.7 Azot ile katkılanmış grafenlerin Raman spektroskopisi Ölçümleri

Cu folyo üzerinde büyütülmüş olan grafen örnekleri, daha sonra farklı alttaşlara transfer edilmiş ardından N_2 ile **Tablo 17'**de ki parametreler kullanılarak katkılanmışlardır. **Tablo 32'**de katkılama işlemi sonrası bazı örnekler için I_G/I_G , I_D/I_D ve I_D/I_G değerleri hesaplanmıştır. Raman Spektroskopisi kullanılarak grafende meydana gelen kusurlar I_D/I_D ile belirlenmektedir. Literatürde de bahsedildiği üzere grafende, boşluğu kusurlar, sp^3 kusurları, bölgecik duvarlarında (domain boundaries) görülen kusurlar gibi farklı kusur tipleri oluşabileceği belirtilmiştir ve bu kusur tiplerine karşılık gelen I_D/I_D oranı sp^3 kusurları için ~ 13 , boşluğu kusurlar için ~ 7 ve bölgecik duvarlarında (domain boundaries) görülen kusurlar için ise $\sim 3,5$ olarak rapor edilmiştir. Ayrıca katkılı grafen için I_D/I_G oranının maksimum değeri 1,2 olarak verilmiş olup bu değer kusurlu grafen için ise 3,3 'tür. Aynı literatürde kusurlu grafen

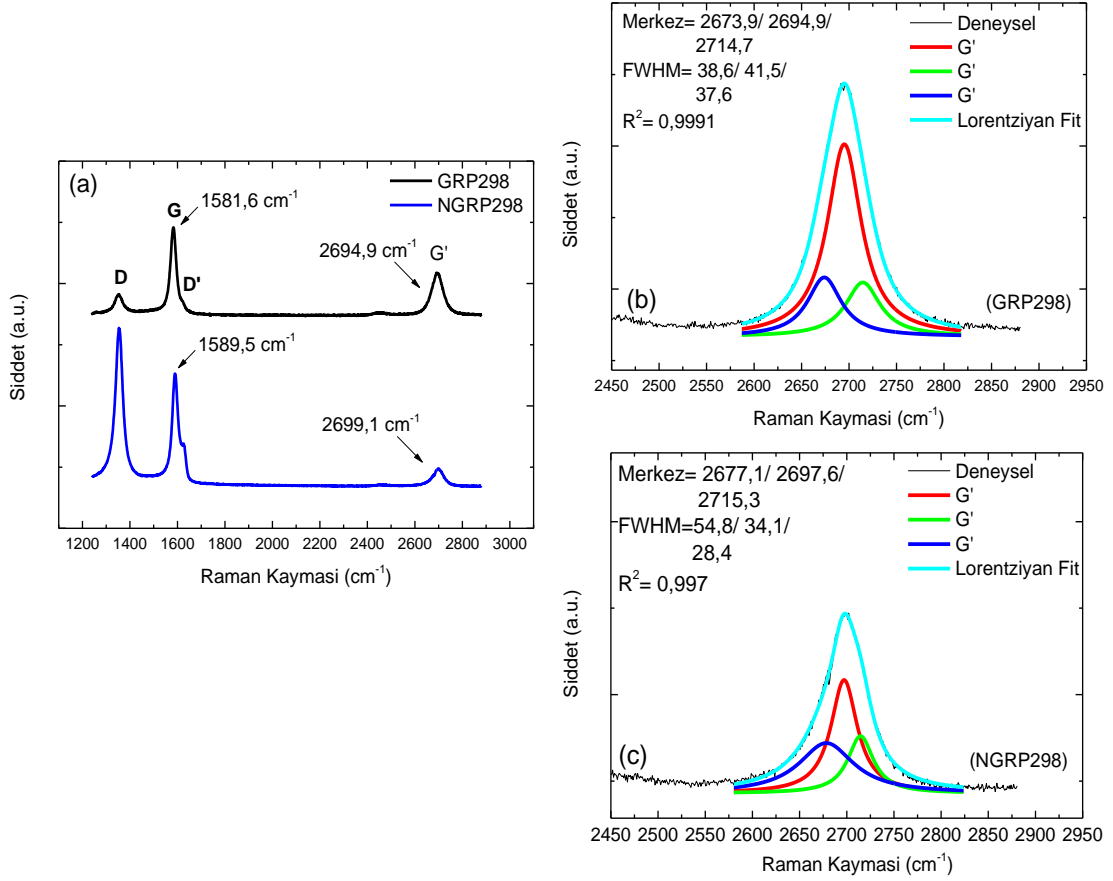
için hesaplanan $I_D/I_{D'}$ oranının 7 ile 10 arasında değiştiği ve bu değerlerin boşluğu kusurların değerleri ile benzer olduğu da belirtilmiştir (Zafar et al., 2013).

Tablo 32'de hesaplanan değerler baz alındığında yapılan katkılama çalışmaları ile genelde altıgen örgü içerisinde sp^3 kusurları yerine boşluğu kusurlar ve bölgecik duvarlarında oluşan kusurlar yaratıldığı söylenebilir.

Tablo 32. Azot katkılı Grafen örneklerinin Raman Pik Analizleri.

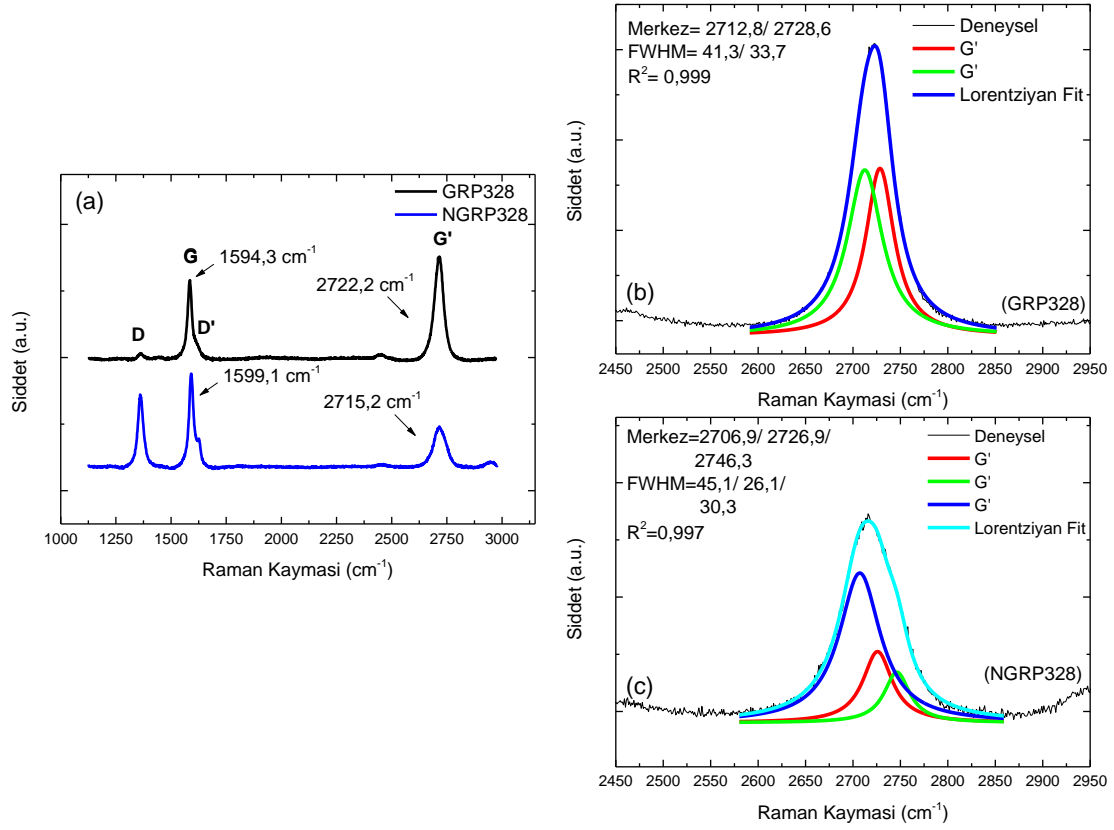
Örnek	G Pikindeki Maviye Kayma Miktarı (cm^{-1})	G' Pikindeki Maviye Kayma Miktarı (cm^{-1})	I_G/I_G	$I_D/I_{D'}$	I_D/I_G
NGRP298	~+8	~+5	0,38	2,36	1,29
NGRP328	~+5	~ - 7	0,79	1,22	0,93
NGRP395	~ - 4	~+10	0,55	3,64	0,99
NGRP457	~ - 4	~ - 9	0,23	2,81	2,15
NGRP519	~ - 5	~+8	2,59	5,81	1,78
NGRP423	~ - 1	~+10	0,76	1,20	0,93

Cu folyo üzerinde geniş alanda elde edilen GRP298 örneği ~267nm kalınlıktaki SiO_2 katman üzerine transfer edilmiştir. Örnek 5 dak. boyunca 25 psig (bu bizim sistemimizde ~18.3 mL/dak. N_2 akışı ile sağlanmaktadır) N_2 plazma altında tutularak grafenin katkılanması amaçlanmıştır. N_2 katkılama öncesi ve sonrası Raman Saçılmaları **Şekil 243'**de verilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre, G pik pozisyonları $1581,6 cm^{-1}$, $1589,5 cm^{-1}$ ve G' pik pozisyonları $2694,4 cm^{-1}$, $2699,1 cm^{-1}$ olarak belirlenmiştir. N_2 katkılama öncesi şiddet oranları I_D/I_G 0,78 iken katkılama sonrası I_D/I_G 3,42 olarak ölçülmüştür. Bunun sebebi de N_2 'nin grafen örgüsünde heteroatom ve/veya boşluk oluşturarak, grafenin daha kusurlu bir hale gelmesidir. Ayrıca, katkılama sonrası D' pikinin (~1626,6 cm^{-1}) net bir şekilde ortaya çıktığı görülmüş olup, G ve G' pik pozisyonlarında maviye kayma meydana gelmiştir. Literatürde de belirttiği üzere bu örnek boşluklarca katkılanmıştır (Luo et al., 2011).



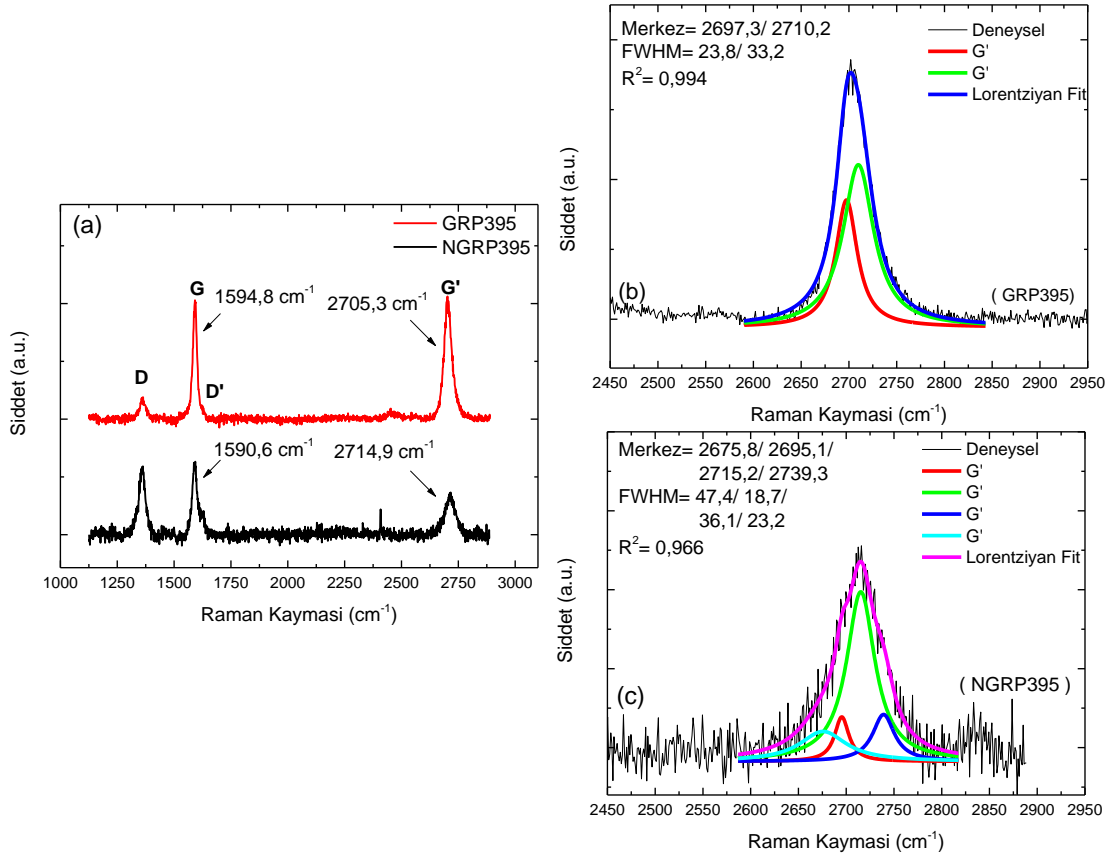
Şekil 243. GRP298 örneğinin (a) katkılanmadan önce ve sonra Raman Spektrumu, (b) ve (c) örneklerin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

NGRP328 örneğinin **Tablo 17**'de verilen parametreler kullanılarak katkılanması gerçekleştirilmiştir. Örneğin katkılanma süresi 5 dak. olup, N₂ akışı (~6,3 mL/dak) NGRP298 örneğine göre biraz azaltılmıştır. Ölçüm sonuçlarına göre G pik pozisyonları 1594,3 cm⁻¹, 1599,1 cm⁻¹ ve G' pik pozisyonları 2722,2 cm⁻¹, 2715,2 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir (**Şekil 244**). N₂ katkılama öncesi şiddet oranları I_D/I_G 0,62 iken katkılama sonrası I_D/I_G 0,93 olarak ölçülmüştür. I_D/I_G oranının bir önceki örneğe göre az değişmesinin nedeni N₂ akışının az olması sebebi ile grafen örgüsünde fazla kusur yaratmaması olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, katkılama sonrası D' pikinin (~1626,5 cm⁻¹) net bir şekilde ortaya çıktığı görülmüş olup, D ve G' pik şiddetlerindeki değişim net bir şekilde belirgin hale gelmiştir, ayrıca G pik pozisyonunda maviye kayma, G' pik pozisyonunda ise kırmızıya kayma meydana gelmiştir. Literatür baz alındığında NGRP328 örneğinin genel olarak elektronlarca katkılı olduğu söylenebilir (Zafar et al., 2013).



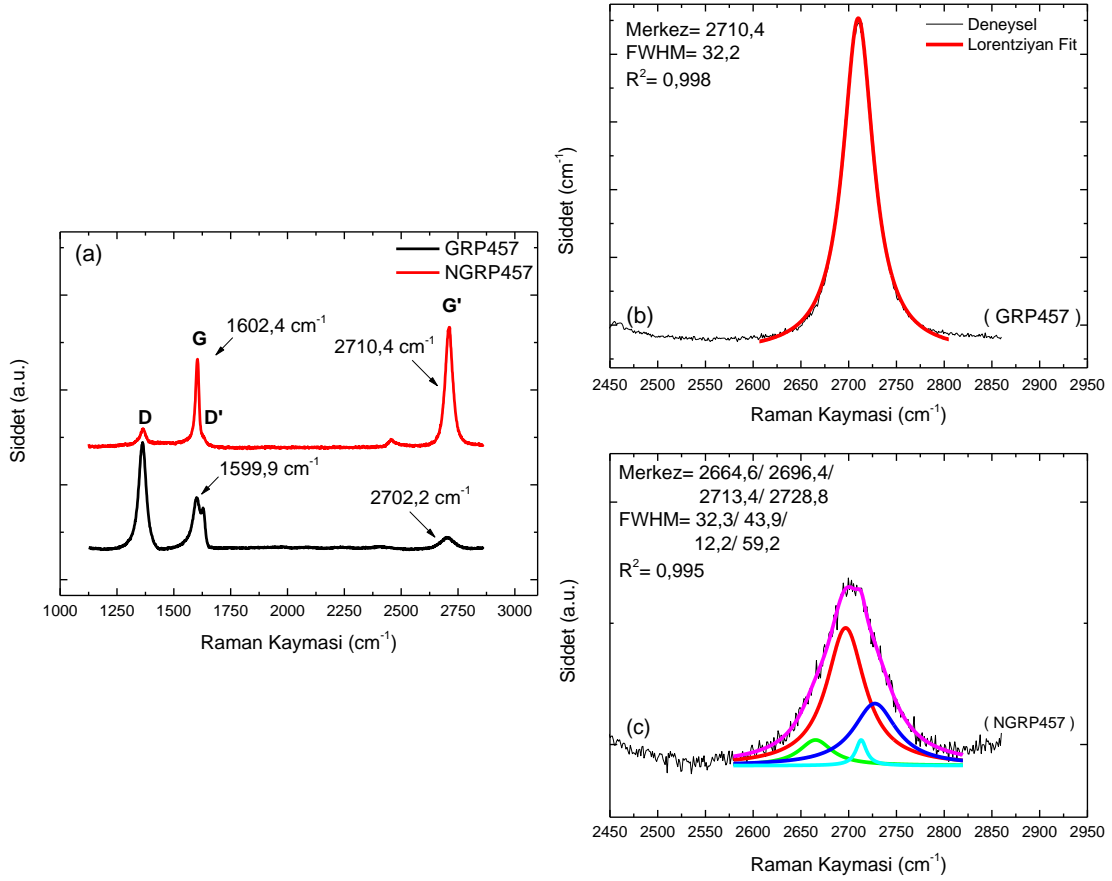
Şekil 244. GRP328 örneğinin (a) katkılama öncesi ve sonrası Raman Spektromu, (b) ve (c) örneklerin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

NGRP395 örneğinde N₂ akış miktarı 9,7 mL/dak. olup örnek 20 dakika boyunca 10,2 Watt güç uygulanarak katkılama tabii tutulmuştur. **Şekil 245**'de görüldüğü üzere Raman Spektroskopisi ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla G pik pozisyonları 1594,8 cm⁻¹, 1590,6 cm⁻¹ ve G' pik pozisyonları 2705,3 cm⁻¹, 2714,9 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir. Uygulanan güç azaltılıp, N₂ akış miktarı ve katkılama süresi artırılmasına rağmen katkılama öncesi şiddet oranları I_D/I_G 0,17 iken katkılama sonrası I_D/I_G 0,99 olarak ölçülmüştür. Katkılama sonrası D' pikinin (~1628,8 cm⁻¹) net bir şekilde ortaya çıktığı görülmüş olup G pikinde kırmızıya kayma, G' pikinde ise maviye kayma meydana gelmiştir. Elde edilen ölçüm değerleri literatür ile kıyaslanabilir değerdedir (Lv et al., 2012; Zafar et al., 2013).



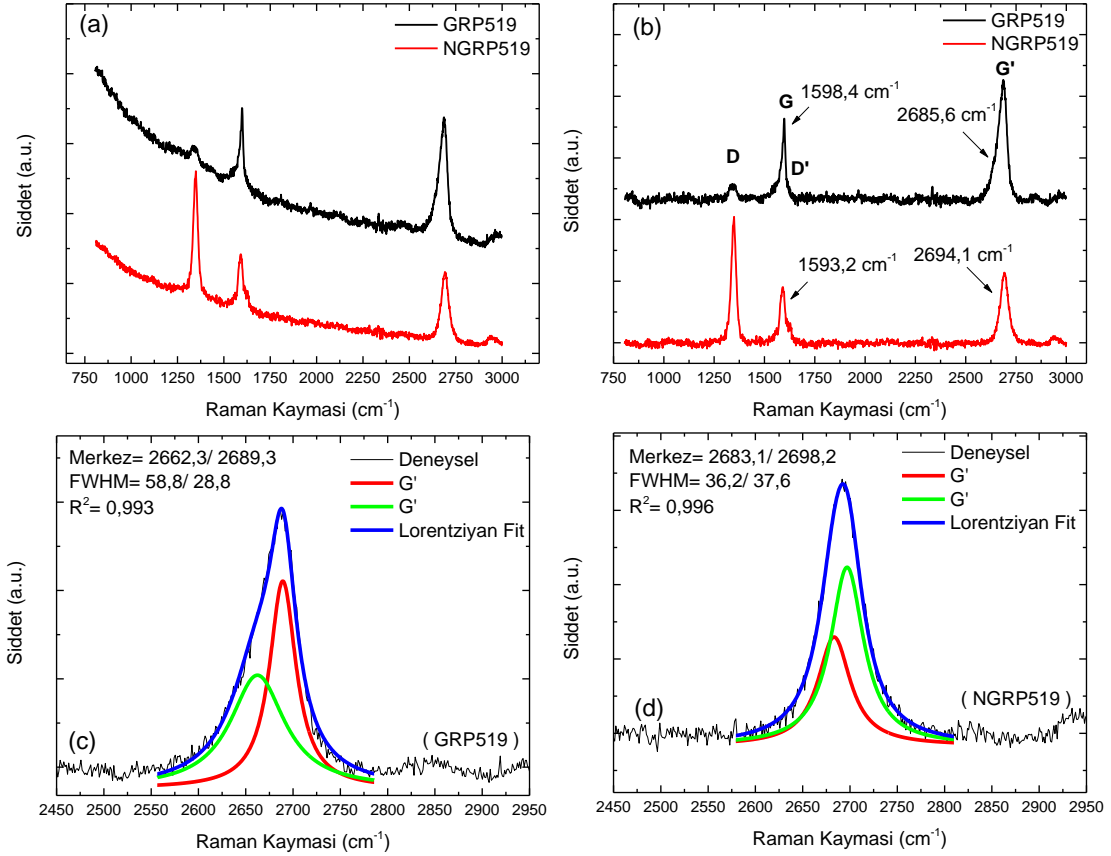
Şekil 245. GRP395 örneğinin (a) katkılamadan önce ve sonra Raman Spektrumu, (b) ve (c) örneklerin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

GRP457 örneği 990°C'de Cu folyo üzerinde geniş alanda tek katman grafen elde edilen parametreler ile büyütülmüştür. Ardından 300 nm kalınlığa sahip oksit katman üzerine transfer edilmiştir. Oksit katman üzerine transfer edilen grafen daha sonra 20 dak. boyunca ~23,1 mL/dak. N₂ akışı ile 7,2 Watt güç uygulanarak N₂ plazma altında katkılanmıştır. Raman Spektroskopisi ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla G pik pozisyonları 1602,4 cm⁻¹, 1599,9 cm⁻¹ ve G' pik pozisyonları 2710,4 cm⁻¹, 2702,2 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir. Uygulanan güç azaltılıp, N₂ akış miktarı ve katkılama süresi artırılmasına rağmen katkılama öncesi şiddet oranları I_D/I_G 0,75 iken katkılama sonrası I_D/I_G 2,15 olarak ölçülmüştür. Ayrıca, katkılama sonrası D' pikinin (~1629,2 cm⁻¹) net bir şekilde ortaya çıktığı görülmüş olup G ve G' piklerinin her ikisinde de kırmızıya kayma meydana gelmiştir. Literatür baz alındığında N dopantlarının bu bölgede grafenin fermi enerjisini aşağı çektiğini söyleyebiliriz (Lv et al., 2012).



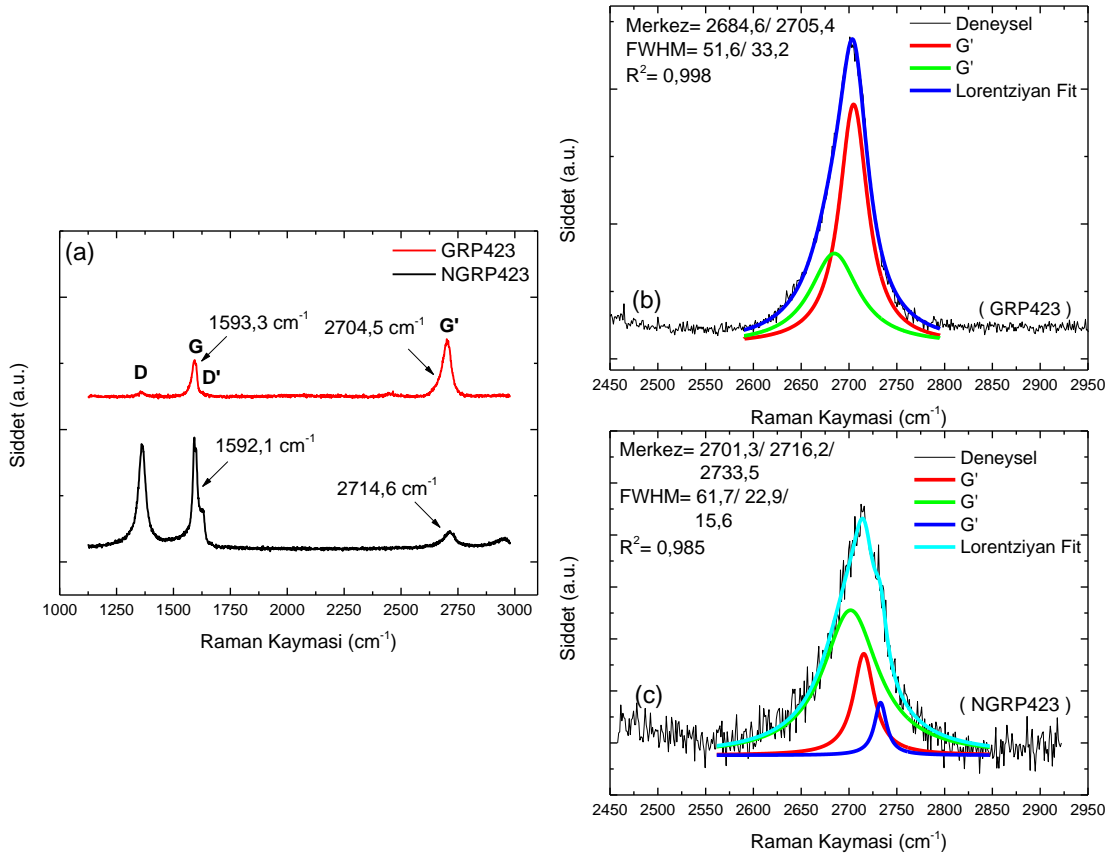
Şekil 246. GRP457 örneğinin (a) katkılama öncesi ve sonrası Raman Spektrumu, (b) ve (c) örneklerin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

NGRP519 örneği 200 nm kalınlığa sahip Au (111) / Mika üzerine transfer edilmiştir. Altın yüzeyi üzerinden alınan ölçümler 532nm dalga 488 nm (2.33 eV) dalga boyulu lazer kullanılarak 1800 gr/mm grating değeri kullanılarak elde edilmiştir. Örneğin katkılama öncesi ve katkılama sonrası alınan Raman Spektroskopisi ölçümlerinde, Au' dan kaynaklanan yüksek floresans etkisi grafen piklerini daha iyi görebilmek için çıkarılmıştır (**Şekil 247-a**). **Şekil 247-b**'de görüldüğü üzere Raman Spektroskopisi ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla G pik pozisyonları 1598,4 cm⁻¹, 1593,2 cm⁻¹ ve G' pik pozisyonları 2685,6 cm⁻¹, 2694,1 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir. N₂ katkılama öncesi şiddet oranları I_D/ I_G 0,17 iken katkılama sonrası I_D/ I_G 1,78 olarak ölçülmüştür. Katkılama parametreleri NGRP457 örneği ile aynı olmasına rağmen G ve G' piklerinde meydana gelen kaymalar farklı yönde belirlenmiştir (**Tablo 32**). Bu da ölçüm alınan bu bölgenin elektronlar ile katkılı olduğu yorumunu desteklemektedir (Zafar et al., 2013).



Şekil 247. GRP519 örneğinin (a) ve (b) katkılamadan önce ve sonra Raman Spektrumu, (c) ve (d) örneklerin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

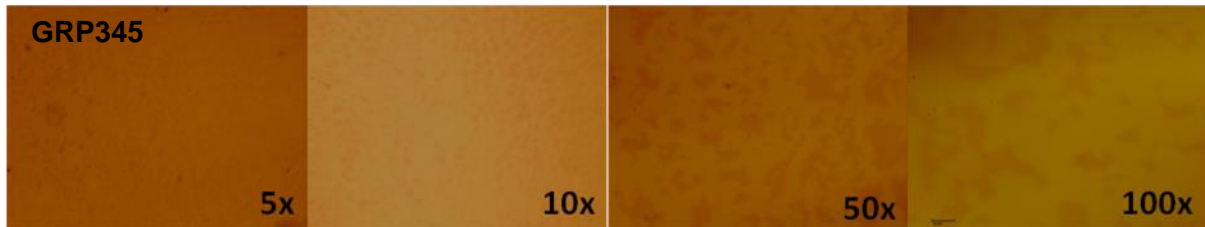
NGRP423 örneğinin Raman Spektroskopisi ölçüm sonuçları safir katman üzerinde iken alınmıştır. Örneğin katkılanma süresi 15 dak. olup, N₂ akışı (~9,7 mL/dak) olacak şekilde 10,2 Watt güç uygulanarak plazmaya tabi tutulmuştur. Ölçüm sonuçlarına göre sırasıyla G pik pozisyonları 1593,3 cm⁻¹, 1592,1 cm⁻¹ ve G' pik pozisyonları 2704,5 cm⁻¹, 2714,6 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir (**Şekil 248**). N₂ katkılama öncesi şiddet oranları I_D/I_G 0,83 iken katkılama sonrası I_D/I_G 0,93 olarak ölçülmüştür. **Tablo 32**'de verilen G ve G' piklerindeki kaymalar NGRP519 ve NGRP395 örneklerinde olduğu gibi zıt yöndedir ve örnekteki kusur yoğunluğu diğer örneklerle göre azdır.



Şekil 248. GRP423 örneğinin (a) katkılardan önce ve sonra Raman Spektrumu, (b) ve (c) örneklerin fit edilmiş G' piki merkez pozisyonu ve FWHM değerleri.

4.2.5.8 Aşındırılan Örneklerin Optik ve Raman Sonuçları

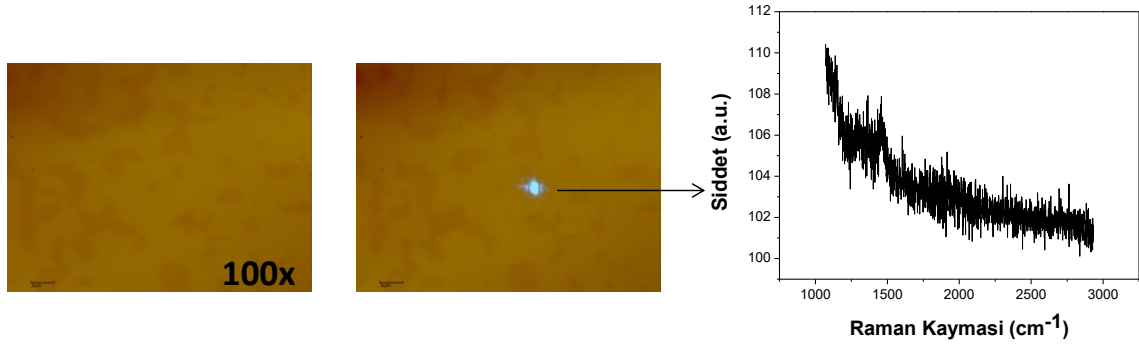
GRP345 örneği; CH₄/H₂/Ar:5sccm/ 20sccm/ 800sccm gaz akışları altında 30 dakikada büyütülmüştür. Büyütme tamamlandıktan sonra yine aynı KBB sistemi içerisinde 150 sccm H₂ ve 800 sccm Ar gazları altında 20 dakika boyunca aşındırılmıştır. Hem büyütme hem de aşındırma işlemleri 1070 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Bu örneğe ait SiO₂/Si taban üzerinde farklı büyütmelerde optik mikroskop görüntüleri **Şekil 249**'da gösterilmektedir.



Şekil 249. SiO₂/Si taban üzerindeki GRP345 örneğine ait dört farklı büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

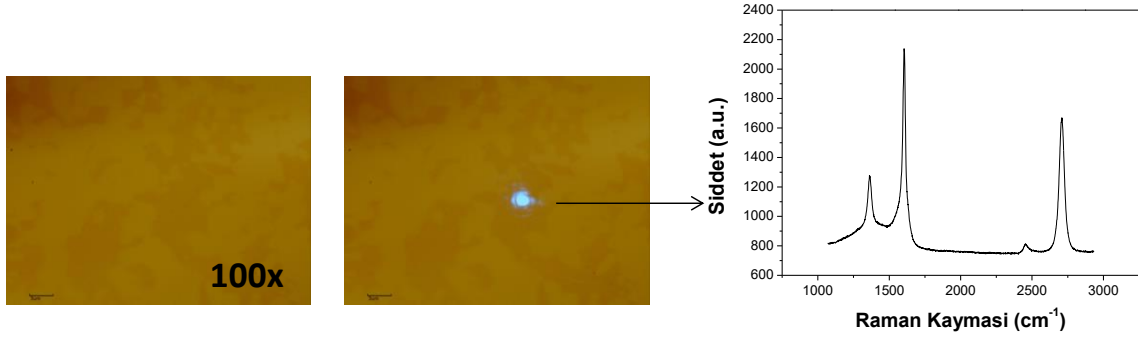
GRP345 örneğinin aşındırılan bölgesinden alınan Raman spektrometre sonuçları **Şekil 250**'de gösterilmektedir. KBB tekniği ile ters-reaksiyon uygulanarak aşınan bölgelerden hiçbir

grafitik pik elde edilemedi. Bu da bölgedeki grafen tabakaların tamamen kalkmış olduğunu ve dolayısıyla aşındırmanın başarılı olduğunu göstermektedir.



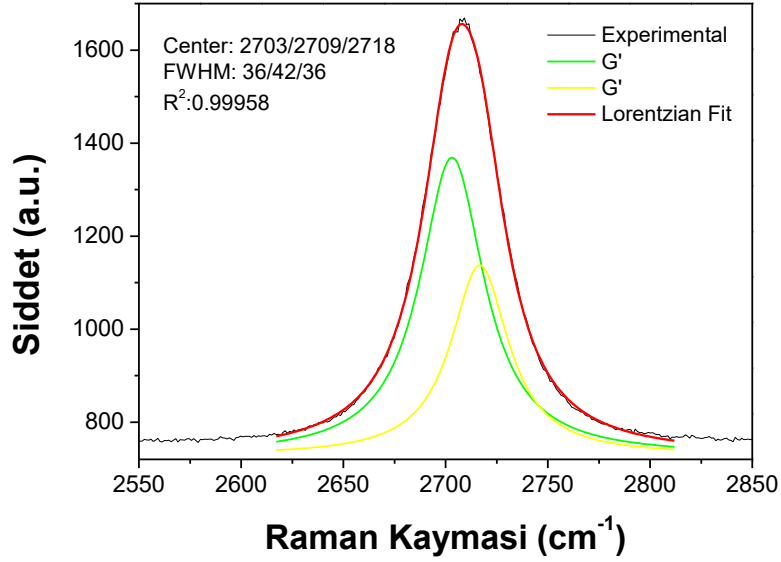
Şekil 250. GRP345 örneğinin aşındırılmış bölgelerinden alınan Raman spektrumu.

Şekil 251'de ise GRP345 örneğinin aşındırılmamış kısımlarından alınan Raman spektrumu sonuçları gösterilmektedir. Bu kısımların çok katman grafen yapılarından oluştuğu ve özellikle transfer işlemlerinden kaynaklanan PMMA kalıntılarına bağlı olarak D pikinin yükseldiği görülmektedir.



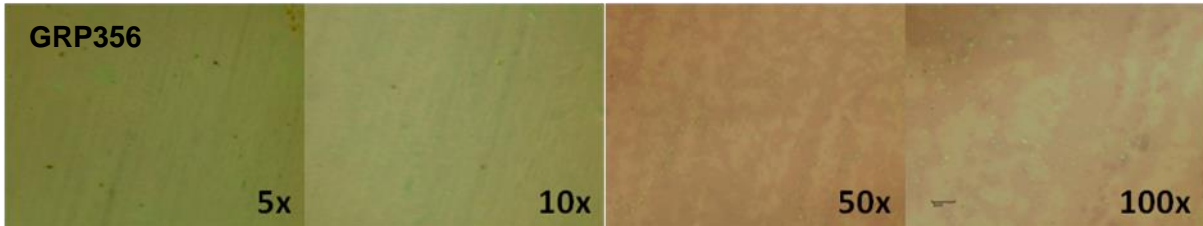
Şekil 251. GRP345 örneğinin aşındırılmamış bölgelerinden alınan Raman spektrumu.

Lazer yansıtılan bölgeden alınan spektrumda iki ana pik; G bandı 1603 cm^{-1} ve G' bandı 2707 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi G pikinin G' pikine oranı katman sayısı hakkında bilgi vermektedir. Buna ek olarak D pikinin G pikine oranı ise grafen yapısının ne kadar kusurlu olduğu hakkında bilgi vermektedir. GRP345 örneği için I_D/I_G oranı ~ 1.28 bulunurken, G' pikine ait yarı yükseklikteki pik (FWHM) değeri 42 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır (Şekil 252). D piki 1363 cm^{-1} 'de yer alırken I_D/I_G piklerinin şiddet oranı ~ 0.60 olarak hesaplanmıştır.



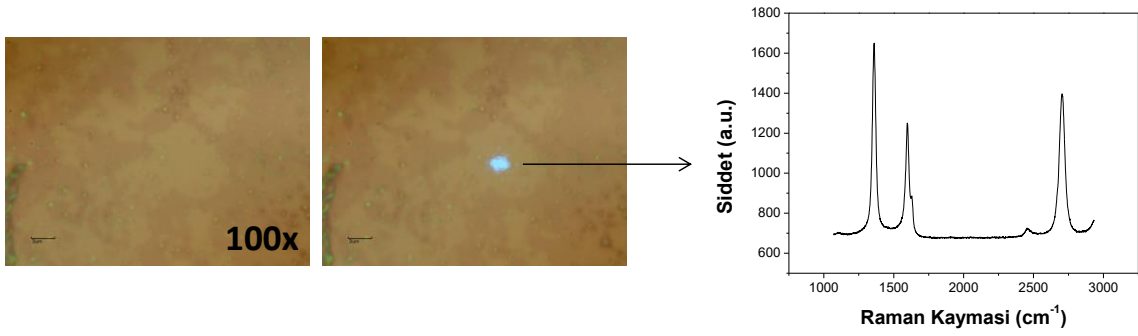
Şekil 252. GRP345 örneğine ait G' bandının dört Lorentzian ile fit edilmiş Raman spektrumu.

GRP356 örneği ise 1073 °C sıcaklıkta 5 sccm CH₄, 20 sccm H₂ ve 200 sccm Ar akışı altında büyültmüş ve sıcaklık 20 sccm H₂ ve 200 sccm Ar gazları altında 800 °C' ye düşürülerek 150 sccm H₂ ve 200 sccm Ar gazları altında 30 dakika boyunca aşındırılmıştır. Bu örneğe ait SiO₂/Si taban üzerindeki optik mikroskop görüntüleri **Şekil 253**'de görülmektedir.



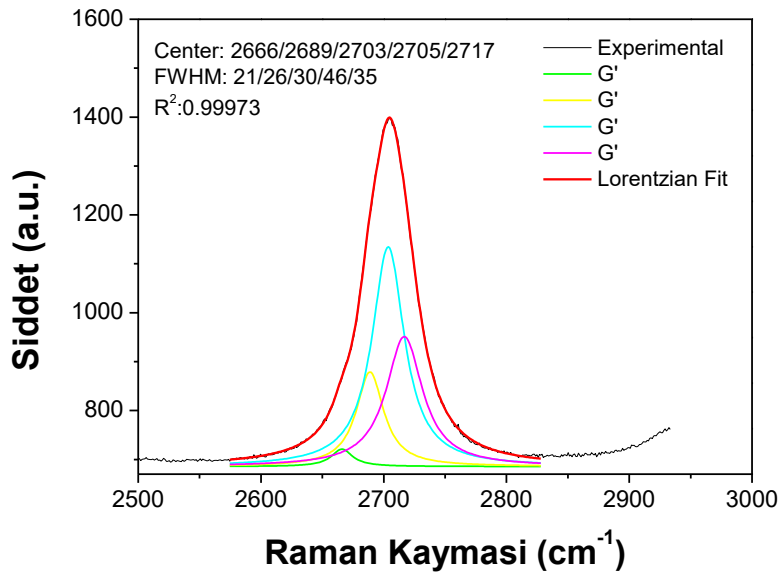
Şekil 253. SiO₂/Si taban üzerindeki GRP356 örneğine ait dört farklı büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

GRP356 örneğine ait optik mikroskop görüntüleri ve Raman spektrumu **Şekil 254**'de gösterilmektedir. Açık renkli kısımlar aşındırılan bölgeleri gösterirken daha koyu alanlar aşındırılmamış grafen bölgeleri göstermektedir. Spektrum incelendiğinde aşındırılan kısımların kusurlu iki katman grafenden oluştuğu görülmektedir.



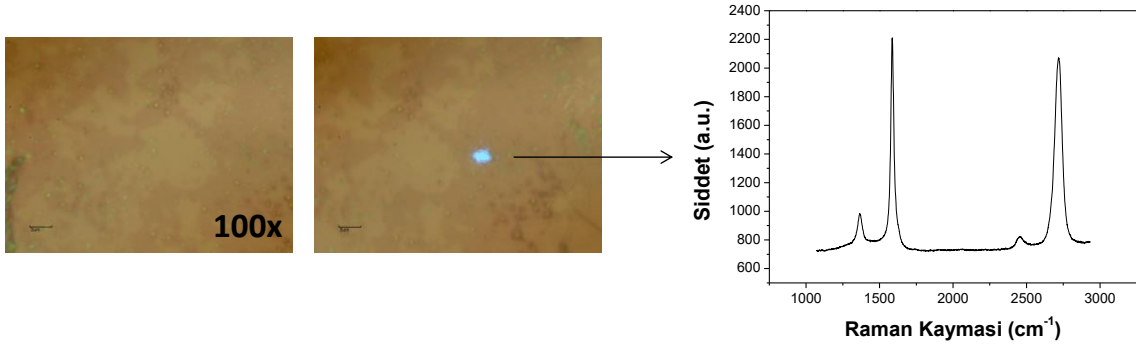
Şekil 254. GRP356 örneğinin aşındırılmış bölgelerinden alınan Raman spektrumu.

Spektrumda G bandı 1597 cm^{-1} , D ve G' bantları ise sırasıyla 1360 cm^{-1} ve 2704 cm^{-1} 'de hizalanmışlardır. G bandının G' bandına şiddet oranı $I_G/I_{G'} \sim 0.89$ bulunurken D bandının G bandına oranı $I_D/I_G \sim 1.32$ olarak hesaplanmıştır. **Şekil 255**'de aşındırılmış bölgeden alınan G' bandının dört Lorentzian fiti ile elde edilmiş spektrumu gösterilmektedir. FWHM değeri 46 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.



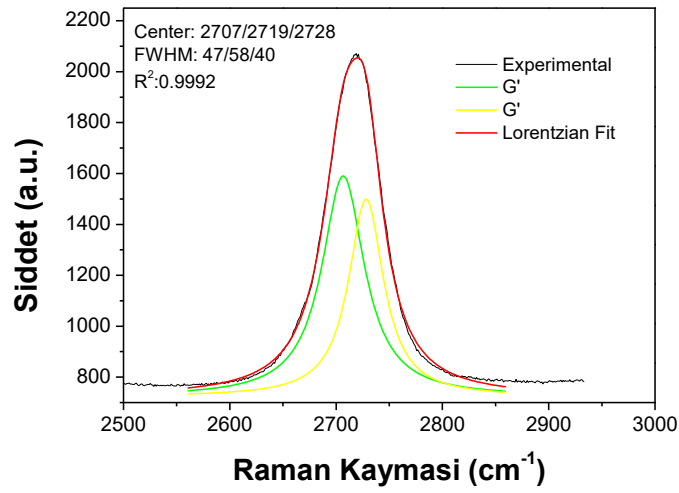
Şekil 255. GRP356 örneğinin aşındırılmış bölgesine ait G' bandının dört Lorentzian ile fit edilmiş Raman spektrumu.

GRP356 örneğinin aşındırılmamış koyu alanlardan alınan Raman spektrumuna göre bu bölgeler çok katman grafen tabakalarından oluşmaktadır



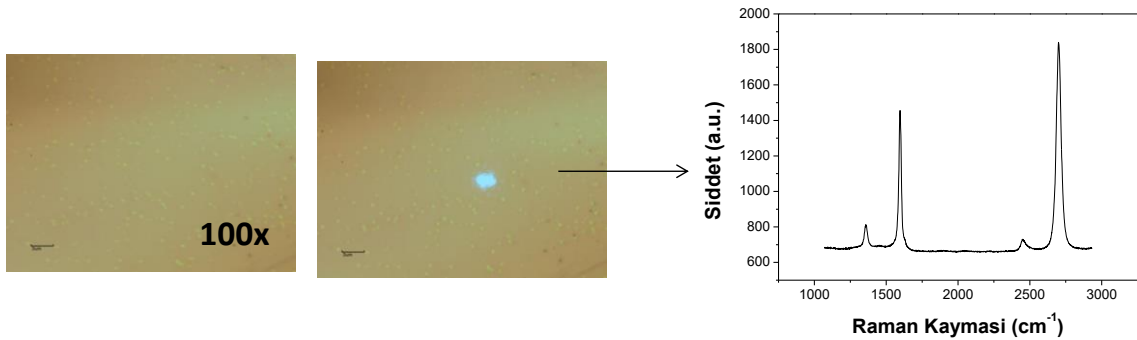
Şekil 256. GRP356 örneğinin aşındırılmamış bölgesinden alınan Raman spektrumu.

Şekil 257’de sunulduğu gibi, G’ bandının FWHM değeri ise $\sim 58 \text{ cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.



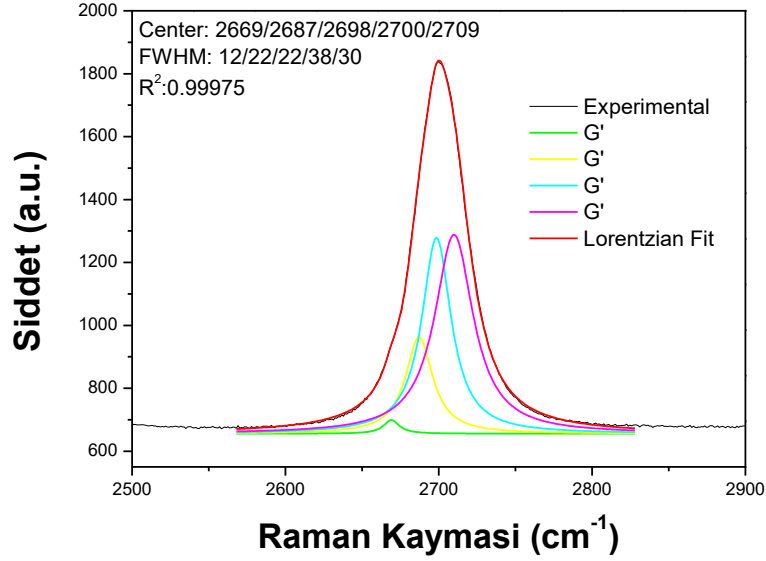
Şekil 257. GRP356 örneğinin aşındırılmamış bölgesinden alınan G’ bandının iki Lorentzian ile fit edilmiş spektrumu.

GRP360 örneği, 150 sccm H₂ ve 800 sccm Ar gazları ile 10 dakika boyunca aşındırılmıştır. Ancak alınan optik mikroskop görüntülerinden ve Raman spektrumundan herhangi bir aşınmanın gerçekleşmediği ve yüzeyin tamamen iki katman grafen ile kaplı olduğu görülmektedir (**Şekil 258**).



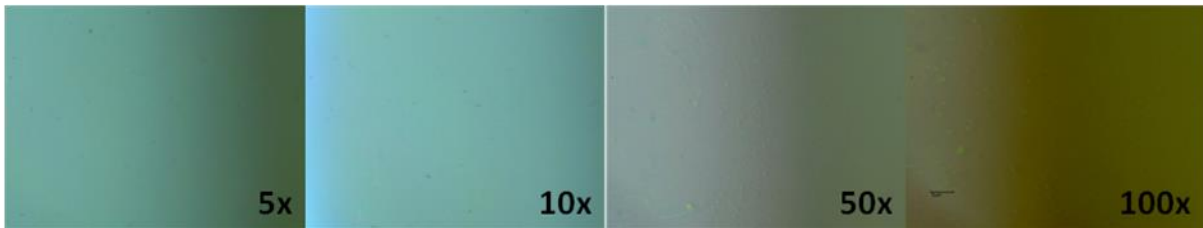
Şekil 258. GRP360 örneğine ait optik mikroskop görüntüsü ve Raman spektrumu.

GRP360 örneğine ait spektrumda G bandı 1596 cm^{-1} 'de, G' ve D bantları ise sırasıyla 2701 cm^{-1} ve 1358 cm^{-1} 'de yer almaktadır. Şiddet oranları; $I_G/I_{G'} \sim 0.79$ ve $I_D/I_G \sim 0.56$ olarak hesaplanmıştır. **Şekil 259**'da görüldüğü gibi FWHM değeri ise 38 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.



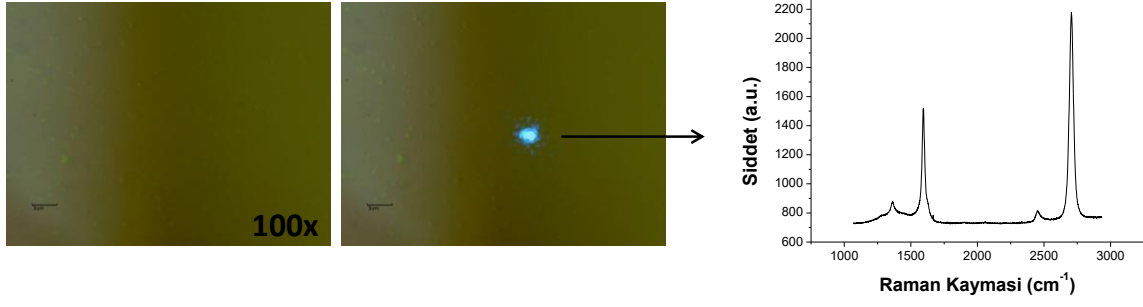
Şekil 259. GRP360 örneğinin G' bandına ait dört Lorentzian ile fit edilmiş Raman spektrumu.

GRP372 örneğinin SiO₂/Si taban üzerindeki optik görüntüleri **Şekil 260**'da gösterilmektedir. GRP372 örneği bakır folyo üzerinde $1070 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 sccm CH₄, 20 sccm H₂ ve 800 sccm gaz akışları altında 10 dakika süresince büyütülmüştür. Aşındırma işlemi ise yine aynı sıcaklıkta 15 dakika boyunca 150 sccm H₂ ve 800 sccm Ar gazları ile uygulanmıştır. Optik mikroskop ampulünün değişiminden ötürü GRP372 ve diğer bazı optik mikroskop görüntülerinde renk değişimi ve netlik kaybolmuştur.



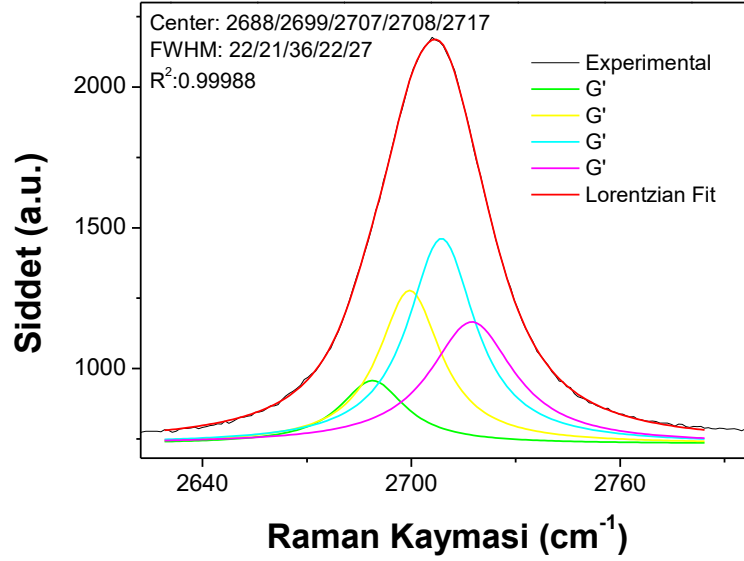
Şekil 260. SiO₂/Si taban üzerindeki GRP372 örneğine ait dört farklı büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

Aydınlatma problemine bağlı olarak GRP372 örneğinin aşınan kısımlarından net optik görüntüsü olarak elde edilememiştir. Aşındırılmayan kısımdan alınan Raman spektrumu **Şekil 261**'de görülmektedir ve iki katman grafen karakteristiği göstermektedir.



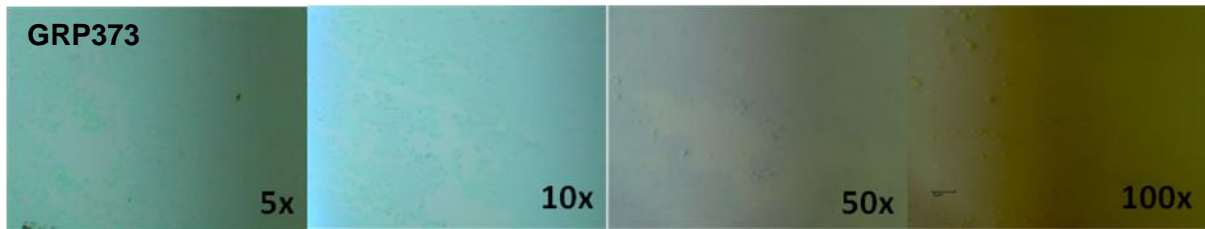
Şekil 261. GRP372 örneğinin aşınmayan bölgesinden alınan Raman spektrumu.

GRP372 örneğinin spektrumunda G bandı 1588 cm^{-1} 'de, G' bandı 2708 cm^{-1} ve D bandı da 1362 cm^{-1} 'de yer almaktadır. Şiddet oranları ise $I_{G'}/I_G \sim 0.69$ ve $I_D/I_G \sim 0.58$ olarak hesaplanmıştır. Simetrik G bandının FWHM değeri ise **Şekil 262**'de da görüldüğü gibi 36 cm^{-1} 'dir.



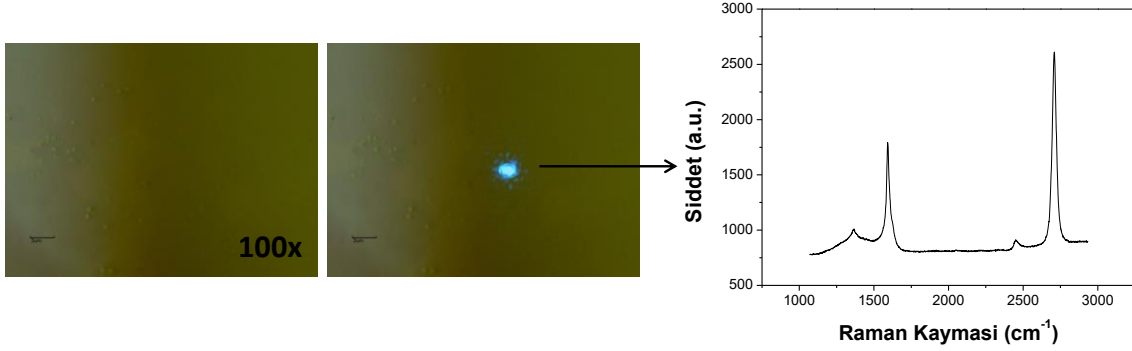
Şekil 262. GRP372 örneğinin G' bandının dört Lorentzian ile fit edilmiş spektrumu.

GRP373 örneği GRP372 ile aynı parametrelerle büyütüldü ve aşındırma işlemi de aynı gaz akışları altında 20 dakika boyunca gerçekleştirildi. **Şekil 263**, GRP373 örneğine ait optik mikroskop görüntülerini göstermektedir.



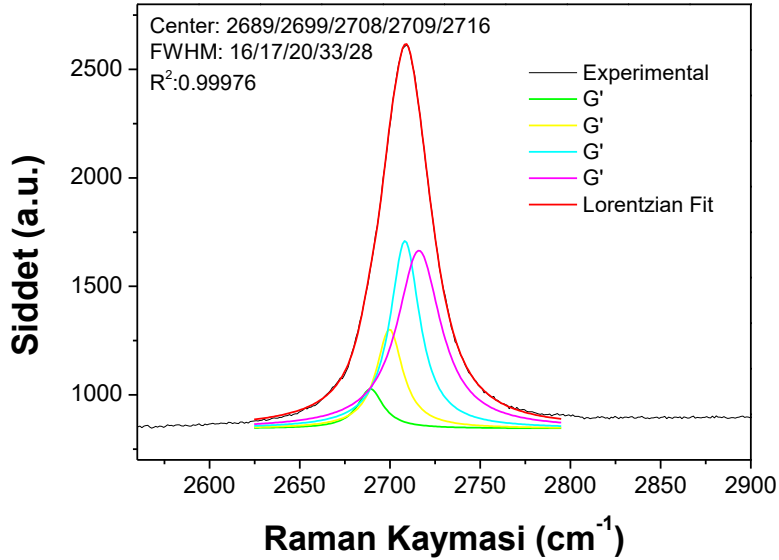
Şekil 263. SiO₂/Si taban üzerindeki GRP373 örneğine ait dört farklı büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

GRP373 örneğinin aşındırılmayan kısmına ait optik mikroskop görüntüleri ve Raman spektrumu **Şekil 264**'de gösterilmektedir. G' pikinin şiddeti G pikinin şiddetinden yüksek ve $I_G/I_{G'}$ oranı ~ 0.68 ve I_D/I_G oranı ~ 0.56 olarak hesaplanmıştır. D bandı 1365 cm^{-1} 'de, G bandı 1592 cm^{-1} 'de ve G' bandı da 2709 cm^{-1} 'de görülmektedir.



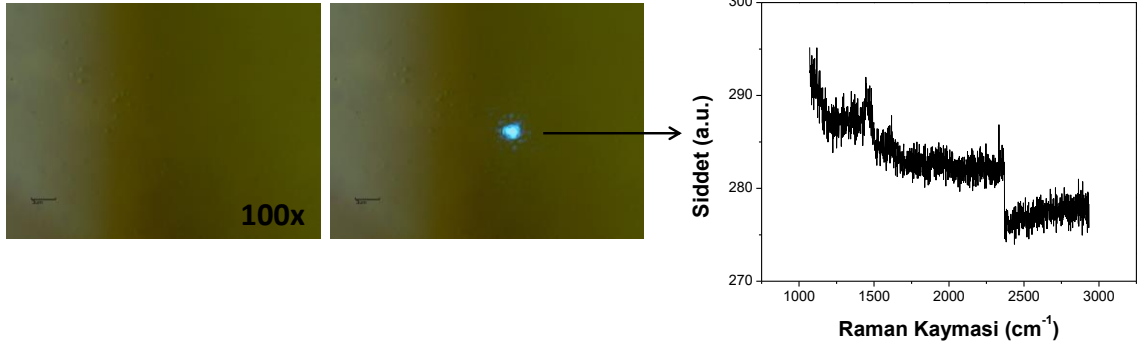
Şekil 264. GRP373 örneğinin aşındırılmamış kısmına ait optik görüntü ve Raman spektrumu.

G' bandı dört Lorentzian ile **Şekil 265**'de görüldüğü gibi fit edilmiş ve FWHM değeri 33 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.



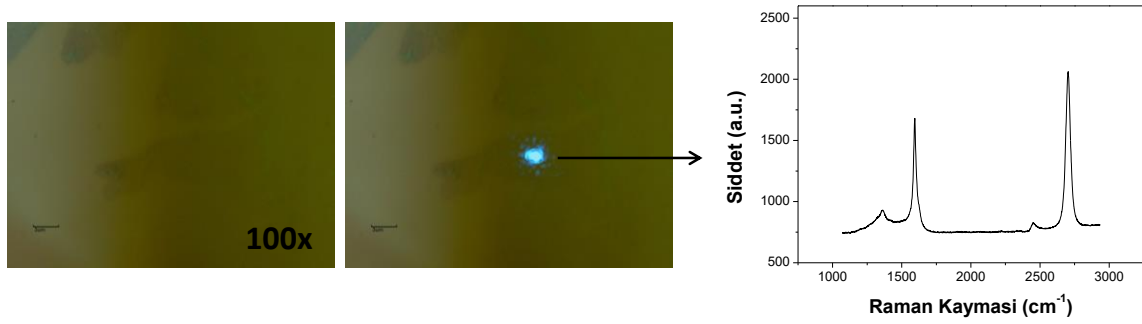
Şekil 265. GRP373 örneğinin G' bandının dört Lorentzian ile fit edilmiş spektrumu.

GRP373 örneğinin aşındırılmış kısmından alınan spektrumda herhangi bir grafitik pike rastlanmamıştır. 1450 cm^{-1} 'de görülen pike ise PMMA kalıntılarından kaynaklandığı öngörülmektedir (**Şekil 266**).



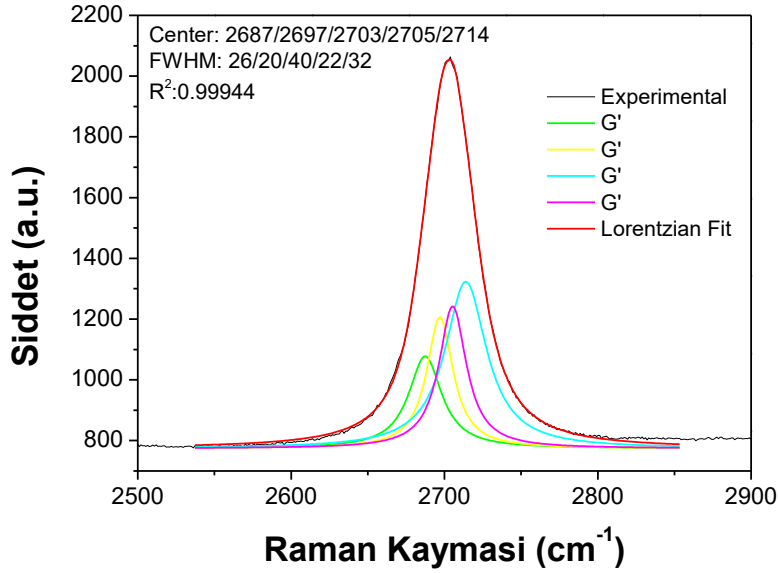
Şekil 266. GRP373 örneğinin aşınan bölgesine ait görüntü ve Raman spektrumu.

Şekil 267’de GRP375 örneğinin aşınmayan kısmından alınan optik görüntüler ve Raman spektrumu gösterilmektedir. Aşınmayan bölgeler iki katman grafen özelliği gösterirken, aşınan kısımlardan sadece gürültülü sinyal alınabildi.

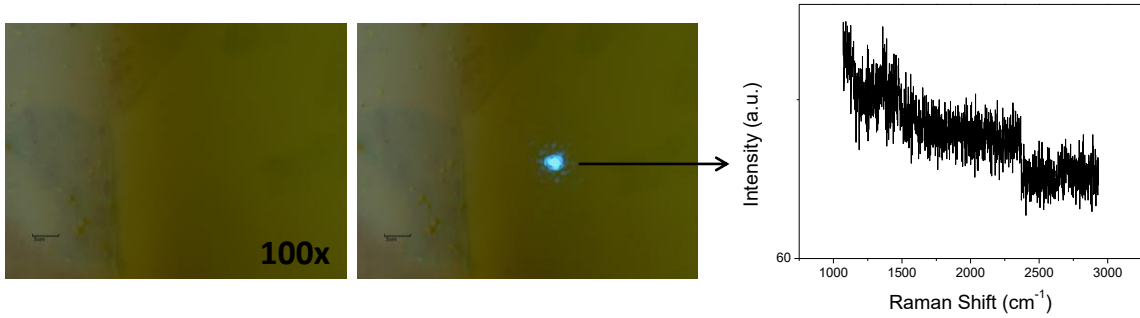


Şekil 267. GRP375 örneğinin aşınmayan kısmından alınan görüntü ve Raman spektrumu.

İki katmanlı grafen kısımlar için G bandı 1588 cm^{-1} ’de, G’ bandı 2698 cm^{-1} ’de ve D bandı da 1362 cm^{-1} ’de görülmektedir. Simetrik G’ bandının FWHM değeri 40 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır (Şekil 268).

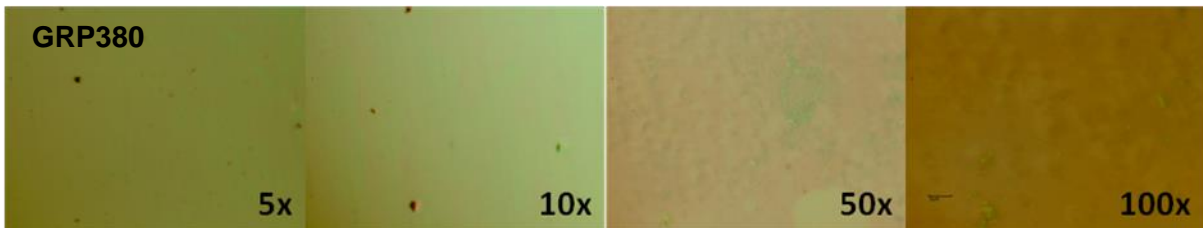


Şekil 268. GRP375 örneğine ait Raman spektrumun G' bandının dört Lorentzian ile fiti.



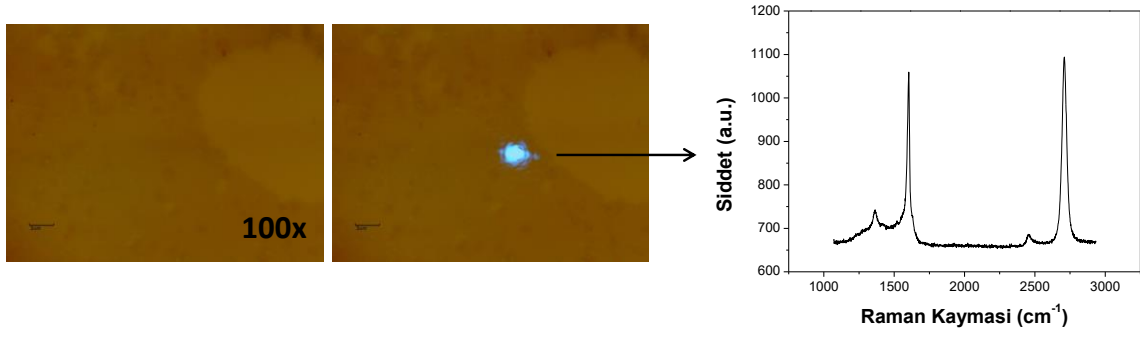
Şekil 269. GRP375 örneğinin aşınmayan bölgesinden alınan görüntü ve Raman spektrumu.

GRP380 örneği 0.5 sccm CH₄, 20 sccm H₂ ve 800 sccm Ar gazları altında 30 dakika boyunca büyütülmüştür. Sistem 800 °C' ye 800 sccm Ar ve 20 sccm H₂ gazları ile soğutulurak aşındırma işlemi 20 dakika boyunca 150 sccm H₂ ve 800 sccm Ar gaz akışları altında gerçekleştirildi. **Şekil 270'**den de görüldüğü gibi, düşük sıcaklıklarda da aşındırma işleminin gerçekleşmektedir.



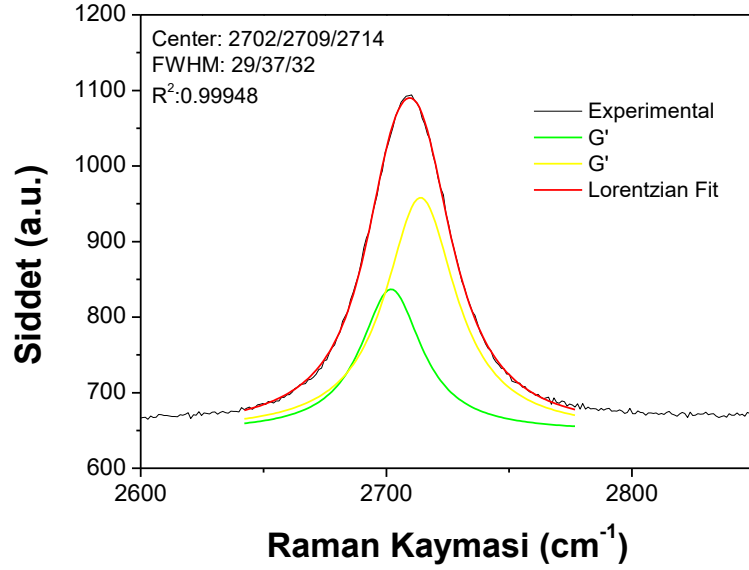
Şekil 270. SiO₂/Si taban üzerindeki GRP380 örneğine ait optik mikroskop görüntüleri.

GRP380 örneğinin aşınmayan bölgesinden alınan Raman spektrumunda G bandı 1603 cm⁻¹'de, G' bandı 2709 cm⁻¹' de ve D bandı 1363 cm⁻¹'de görülmektedir. Şiddet oranları ise; I_G/I_{G'} ~ 0.97, I_D/I_G ~ 0.70 olarak hesaplanmıştır (**Şekil 271**).



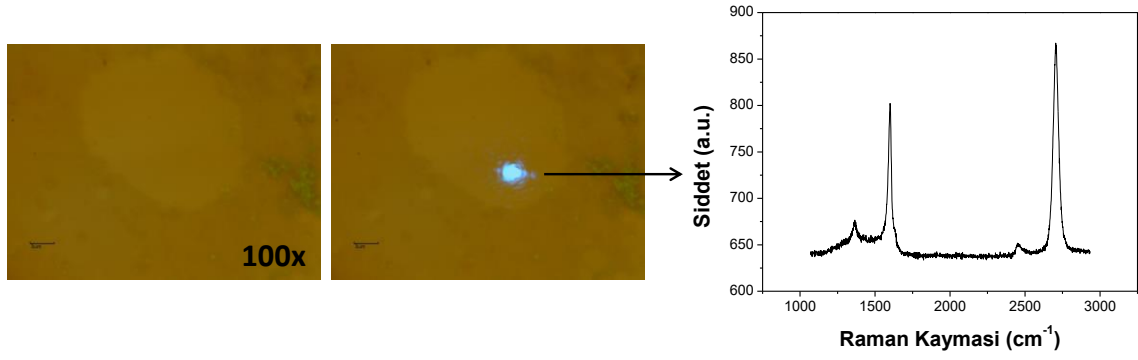
Şekil 271. GRP380 örneğine ait aşınmayan kısımdan alınan optik görüntü ve Raman spektrumu.

Bir kaç katman grafen GRP380 örneğinden alınan G' bandının fit edilmiş spektrumu **Şekil 272**'de gösterilmektedir. FWHM değeri ise 37 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.



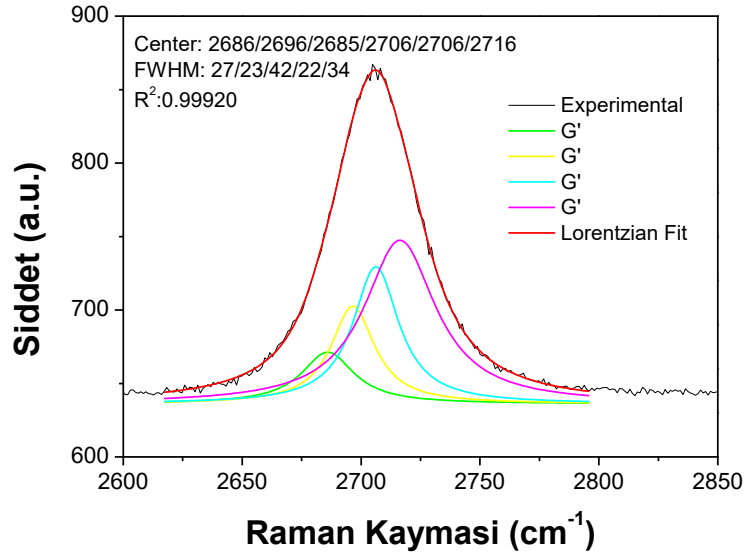
Şekil 272. GRP380 örneğinin aşınmayan kısmından alınan G' bandının iki Lorentzian ile fit edilmiş spektrumu.

GRP380 örneğinin aşınan kısımlarından alınan spektrumunda bölgenin iki katman grafenden oluştuğu ve G bandının 1600 cm^{-1} 'de, G' bandının 2707 cm^{-1} 'de ve D bandının ise 1365 cm^{-1} 'de bulunduğu görülmektedir. Şiddet oranları ise $I_{G'}/I_G \sim 0.92$ ve $I_D/I_G \sim 0.84$ olarak hesaplanmıştır.



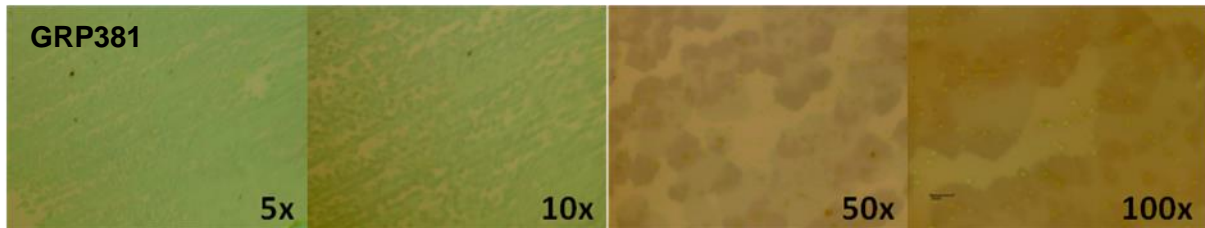
Şekil 273. GRP380 örneğinin aşındırılan kısmından alınan görüntü ve Raman spektrumu.

İki katman GRP380 örneğinin G' bandı **Şekil 274'**de görüldüğü gibi dört Lorentzian ile fit edildi ve FWHM değeri 42 cm^{-1} olarak hesaplandı.



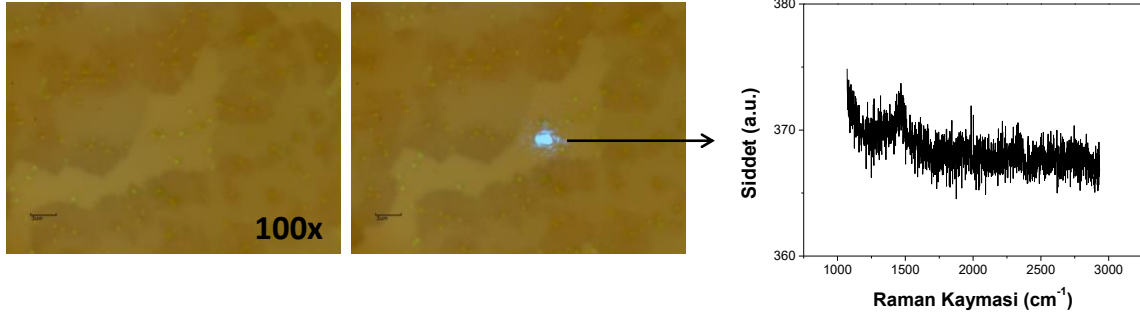
Şekil 274. İki katman GRP380 örneğine ait G' bandının dört Lorentzian ile fit edilmiş spektrumu.

GRP381 örneği bakır folyo üzerinde $1070 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de 2.5 sccm CH_4 , 20 sccm H_2 ve 800 sccm Ar gaz akışları altında 30 dakikada büyütüldü. Aşındırma işlemi ise 150 sccm H_2 ve 800 sccm Ar gazları ile 20 dakika boyunca uygulandı. Örneğe ait optik görüntüler **Şekil 275'**de görülmektedir. Altıgen grafen parçaları bu örnekte net olarak görülmektedir.



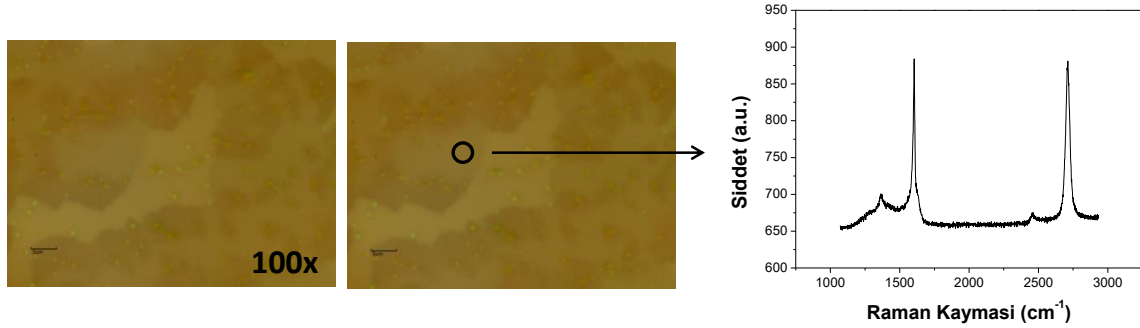
Şekil 275. SiO₂/Si taban üzerindeki GRP381 örneğine ait optik görüntüler.

GRP381 örneğinin optik görüntüleri, alınan SEM görüntüleriyle oldukça uyumludur. Örneğin kademeli olarak aşındığı, koyu bölgelerin çok katman grafenden oluştuğu görülürken daha açık bölgelerin iki katman grafenden oluştuğu görülmektedir. En açık kontrastlı kısımlarda ise grafitik piklere rastlanmamıştır (**Şekil 276**).



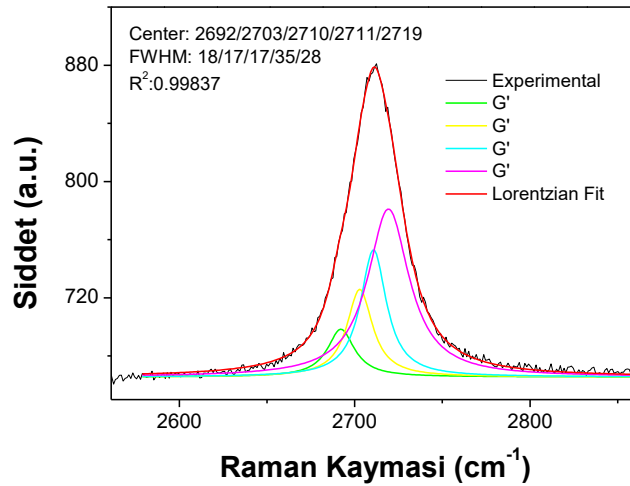
Şekil 276. GRP381 örneğinin tamamen aşınan kısmından alınan Raman spektrumu.

Şekil 277'de görüldüğü gibi iki katman GRP381 örneğine ait G bandı 1605 cm^{-1} 'de, G' bandı 2709 cm^{-1} 'de ve D bandı 1364 cm^{-1} 'de çıkmıştır.



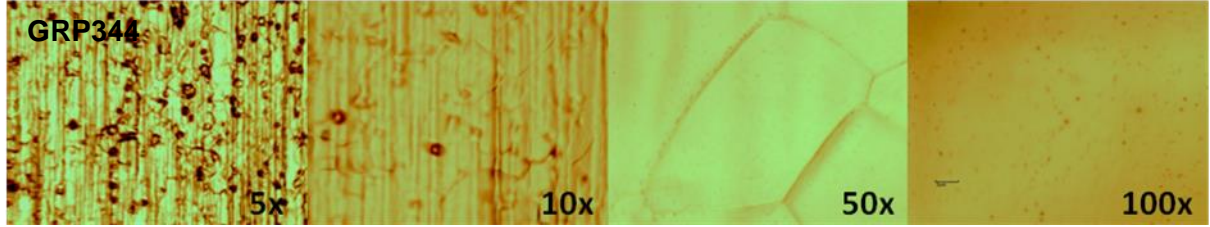
Şekil 277. İki katman GRP381 örneğine ait optik görüntü ve Raman spektrumu.

İki katman GRP381 örneğine ait simetrik G' bandının dört Lorentzian ile fit edilmiş spektrumu **Şekil 278**'de görülmektedir. FWHM değeri 35 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.



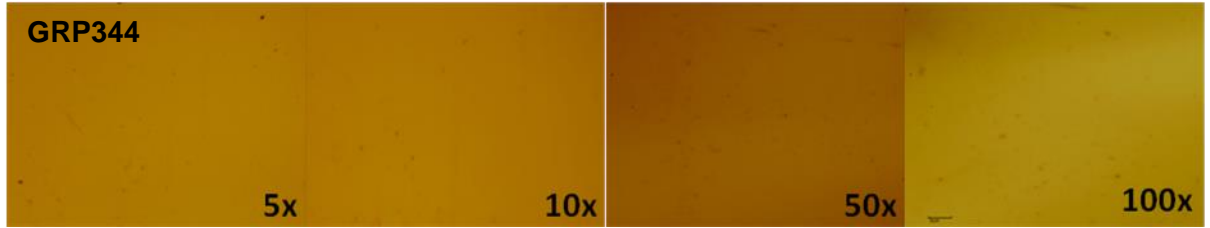
Şekil 278. İki katmanlı GRP381 örneğinin G' bandının dört Lorentzian ile fit edilmiş spektrumu.

Raman sonuçlarının bundan sonraki kısmında H₂ plazma ile aşındırılan örnekler yer verilmiştir. GRP344 örneği bakır folyo üzerinde 5 sccm CH₄, 20 sccm H₂ and 200 sccm Ar gazları altında 1073 °C sıcaklıkta büyütülmüştür. H₂ plazma ile aşındırma işlemi transfer öncesi bakır folyo üzerindeki örneğe, 150 sccm H₂ gazı altında yaklaşık 82 Watt plazma gücü ile 10 dakika süresince uygulanmıştır. Aşındırılan GRP344 örneğine ait bakır folyo üzerindeki optik mikroskop görüntüleri **Şekil 279**'de gösterilmektedir.



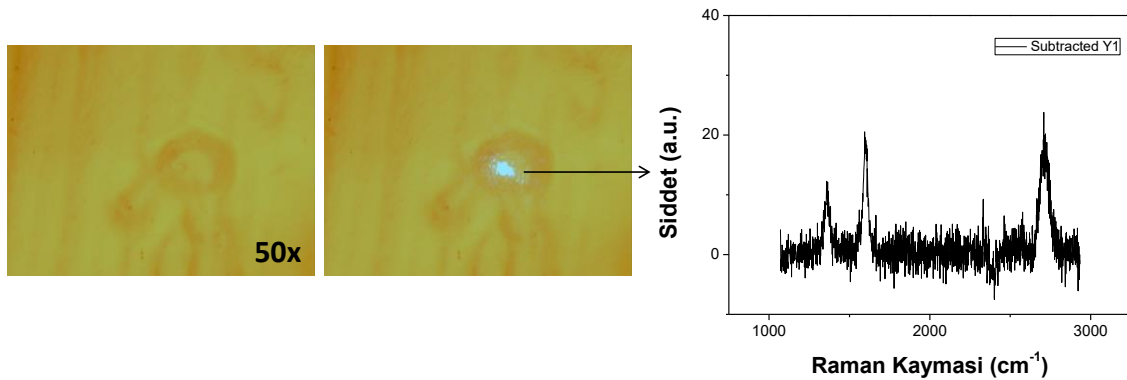
Şekil 279. Bakır folyo üzerindeki GRP344 örneğine ait optik mikroskop görüntüleri.

Daha sonra GRP344 örneği gaz sensörü uygulamalarına yönelik ölçümler için kuvars kristal üzerine transfer edildi. Transfer sonrasında ait optik görüntüler **Şekil 280**'de görülmektedir.



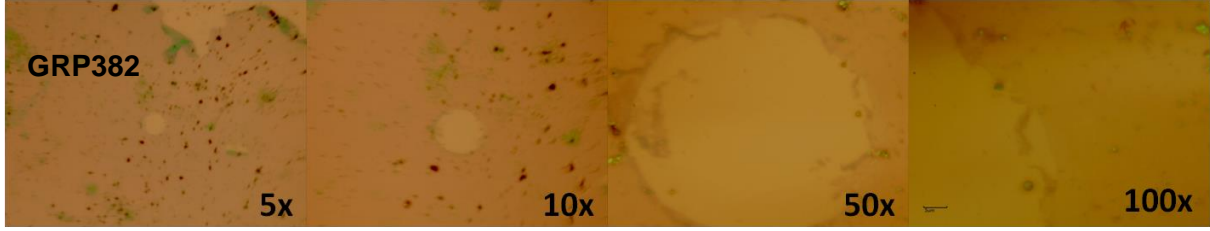
Şekil 280. QCM üzerine transfer edilen H₂ plazma ile aşındırılan GRP344 örneğine ait optik görüntüler.

GRP344 örneğine ait bakır arka planın çıkartıldığı Raman spektrumu **Şekil 281**'de gösterilmektedir. Örneğin süz kısımlarından alınan G bandının şiddeti artarak çok katman grafen karakteristiği gösterirken, daha çukur kısımlardan alınan spektrumlarda azalarak iki katman grafen özelliği göstermektedir.



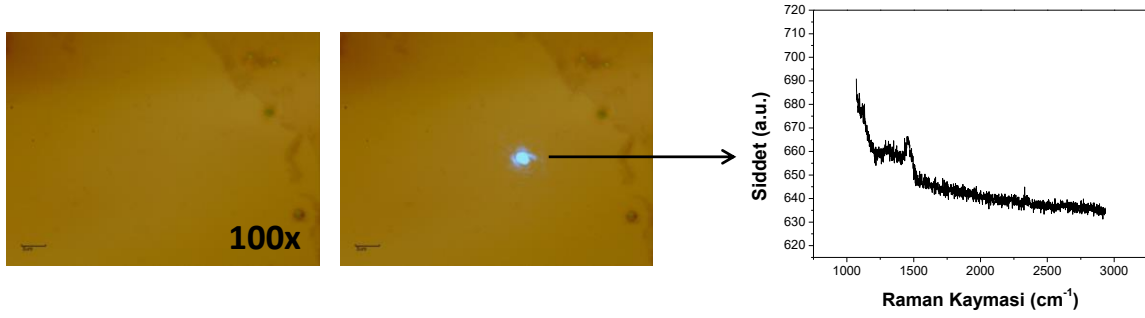
Şekil 281. GRP344 örneğinin çukur kısmından alınan optik görüntüsü ve Raman spektrumu.

GRP382 örneği bakır folyo üzerinde 10 sccm C₂H₄, 10 sccm H₂ 100 sccm Ar gazları ile 1 Torr basınç altında 10 dakika boyunca büyütüldü. Hidrojen plazma GRP382/SiO₂/Si örneğine 5 dakika boyunca 150 sccm H₂ akışı altında 63W gücüyle uygulandı (**Şekil 282**).



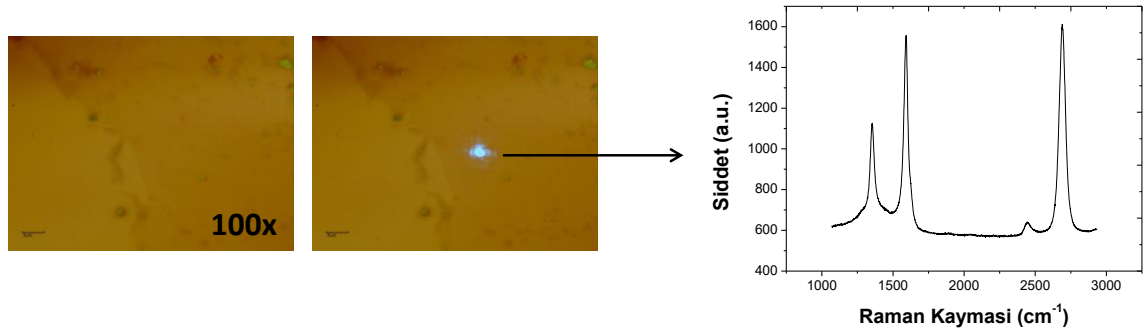
Şekil 282. SiO₂/Si taban üzerindeki GRP382 örneğine ait optik görüntüler.

Hidrojen plazma ile aşındırılan GRP382 örneğine ait Raman spektrumu **Şekil 283**'de görülmektedir. Aşınan kısımlarda herhangi bir grafitik pike rastlanmamıştır.



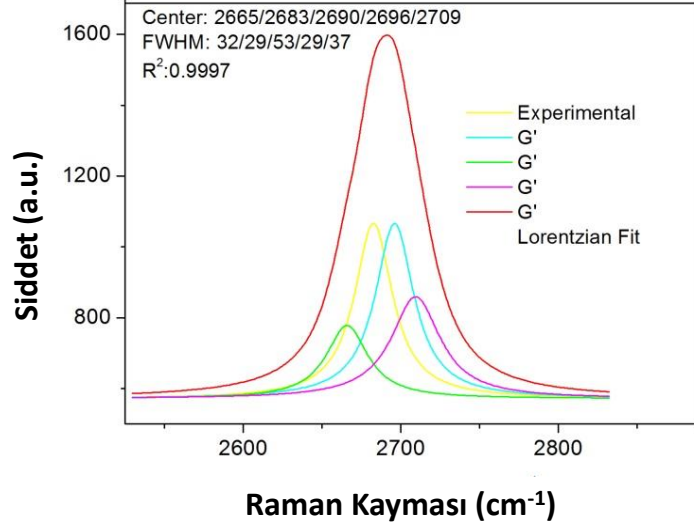
Şekil 283. GRP382 örneğinin aşınan kısımlarından alınan optik görüntü ve Raman spektrumu.

Daha koyu yani aşınmamış bölgelerde is iki katman grafen özellikleri görülmektedir (**Şekil 284**). G' bandı 2691 cm⁻¹' de bulunurken, G' ve D bantları sırasıyla 2691 cm⁻¹ ve 1353 cm⁻¹'de yer almaktadır.



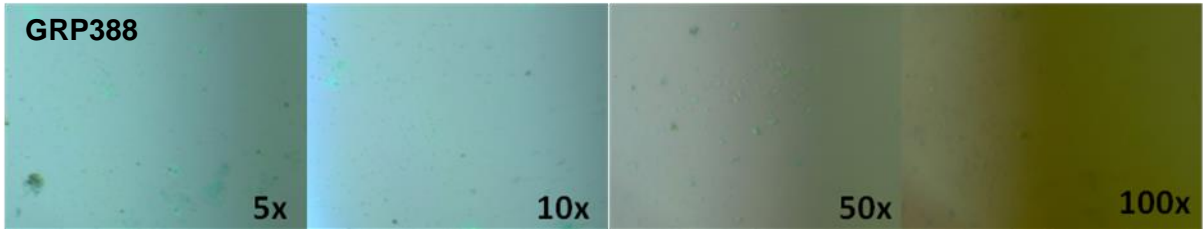
Şekil 284. GRP382 örneğinin aşınmayan kısımlarından alınan görüntü ve Raman spektrumu.

Dört Lorentzian ile fit edilmiş G' bandı **Şekil 285**'de görülmektedir. FWHM değeri 53 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.



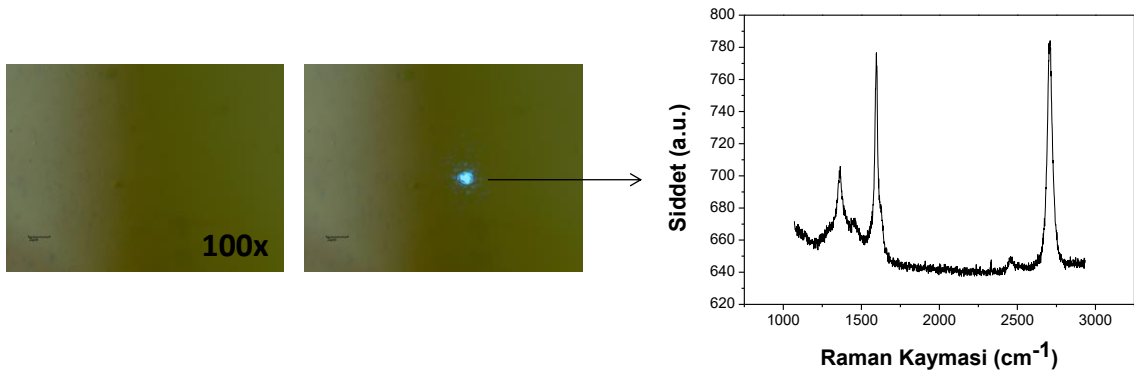
Şekil 285. GRP382 örneğinin iki katman kısmına ait G' bandının dört Lorentzian ile fit edilmiş spektrumu.

Yine etilenle büyütülen ve SiO₂ üzerine aktarılan GRP388 örneği 150 sccm H₂ gazı ile 20 dakika boyunca ~20W güç uygulanarak aşındırıldı. Aşındırılan GRP388 örneğine ait optik görüntüler **Şekil 286**'de görülmektedir. Yine aydınlatma probleminde dolayı aşındırılan bölgeler seçilememektedir.



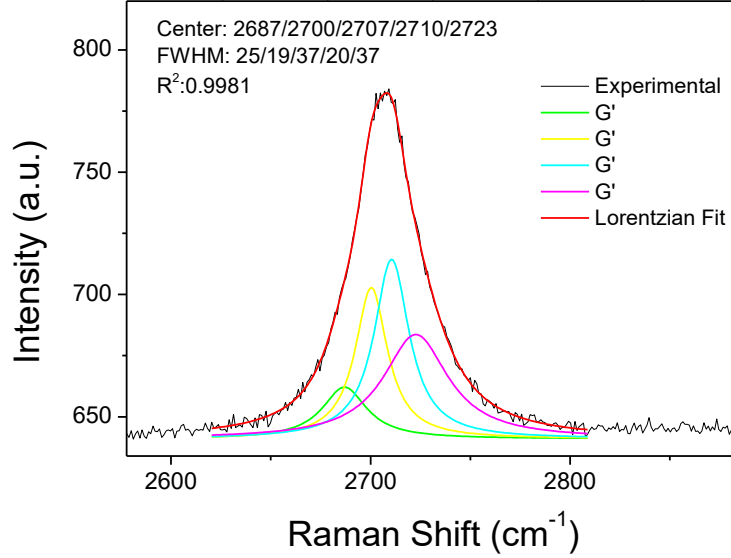
Şekil 286. SiO₂/Si taban üzerindeki GRP388 örneğine ait optik görüntüler.

GRP388 örneğini de H₂ plazma altında aşındırıldı ancak aydınlatma probleminde dolayı aşınan kısımlar optik mikroskopla görüntülenemedi. Aşınmayan kısımdan alınan spektrum **Şekil 287**'de gösterilmektedir.



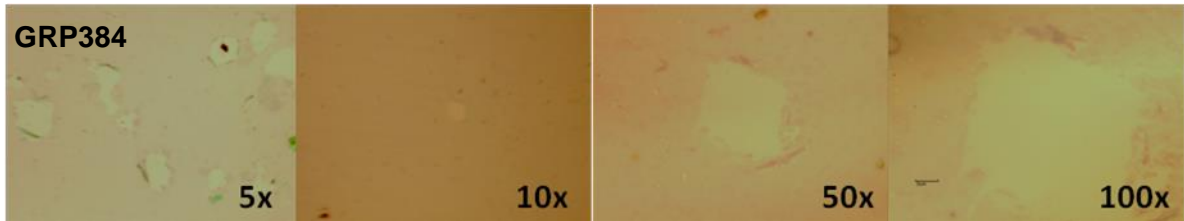
Şekil 287. GRP388 örneğinin aşınmayan kısmından alınan optik görüntü ve Raman spektrumu.

Spektrumda G bandı 1596 cm^{-1} 'de gözlenirken, G' bandı 2708 cm^{-1} ve D bandı 1363 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. G' bandının FWHM değeri ise **Şekil 288**'de görüldüğü gibi 37 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.



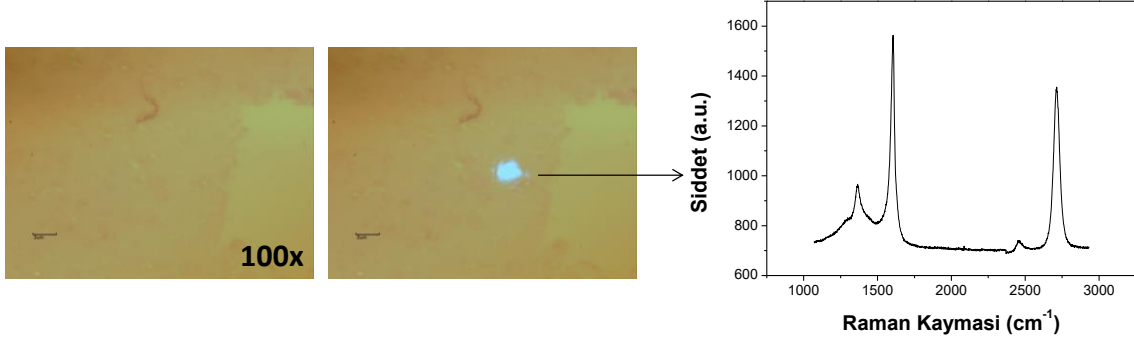
Şekil 288. GRP388 örneğinin G' bandına ait dört Lorentzian ile fit edilmiş spektrum.

GRP384 örneği yine C_2H_4 ile bakır folyo üzerinde büyütüldü ve SiO_2/Si üzerine transfer edildi. Diğer plazma aşındırmalardan farklı olarak GRP384 örneği hem H_2 hem CH_4 gaz karışımı ile aşındırıldı. Plazma 33 sccm H_2 , 33 sccm CH_4 gaz akışları altında $\sim 60\text{W}$ gücüyle 10 dakika boyunca uygulandı. Aşındırılan GRP384 örneğine ait optik görüntüler **Şekil 289**'da gösterilmektedir.



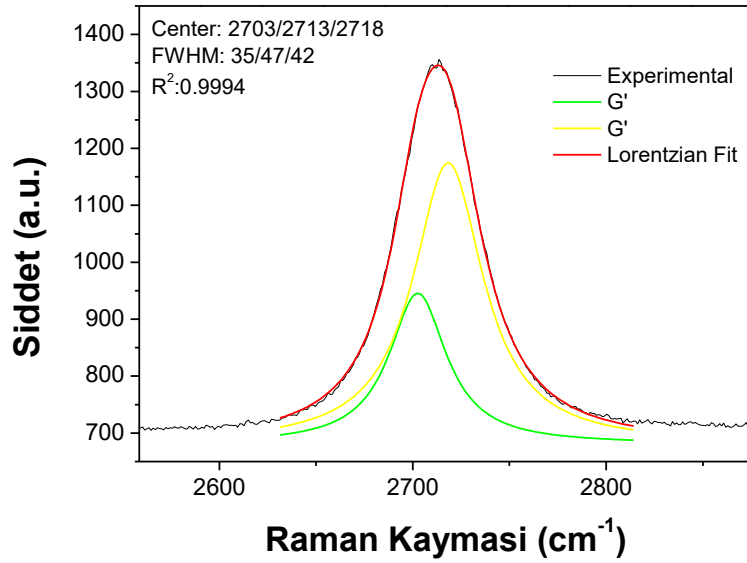
Şekil 289. SiO_2/Si taban üzerindeki GRP384 örneğine ait optik görüntüler.

Örneğin aşınmayan kısımlarından alınan Raman spektrumu **Şekil 290**'da gösterilmektedir. Gbandı 1605 cm^{-1} 'de gözlenirken, G' bandı 2713 cm^{-1} 'de ve D bandı 1366 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



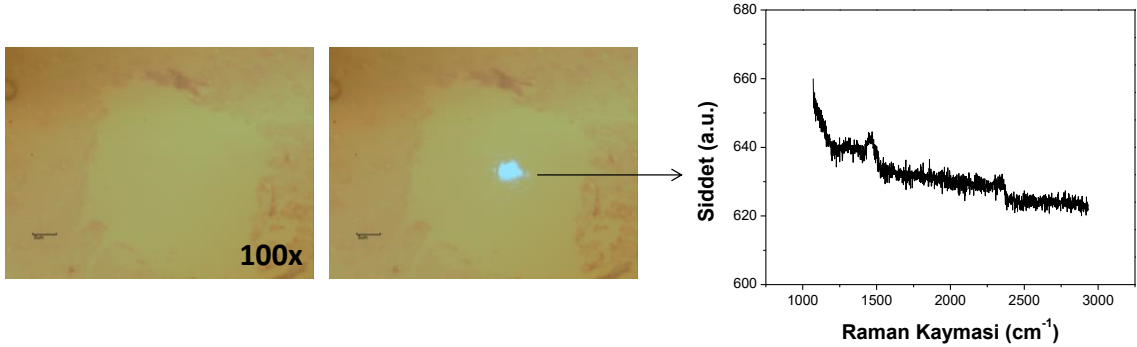
Şekil 290. GRP384 örneğinin aşınmayan kısmına ait optik görüntüsü ve Raman spektrumu.

Çok katman GRP384 örneğinin G' bandı iki Lorentzian ile fit edilmiş ve FWHM değeri 47 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır (**Şekil 291**).



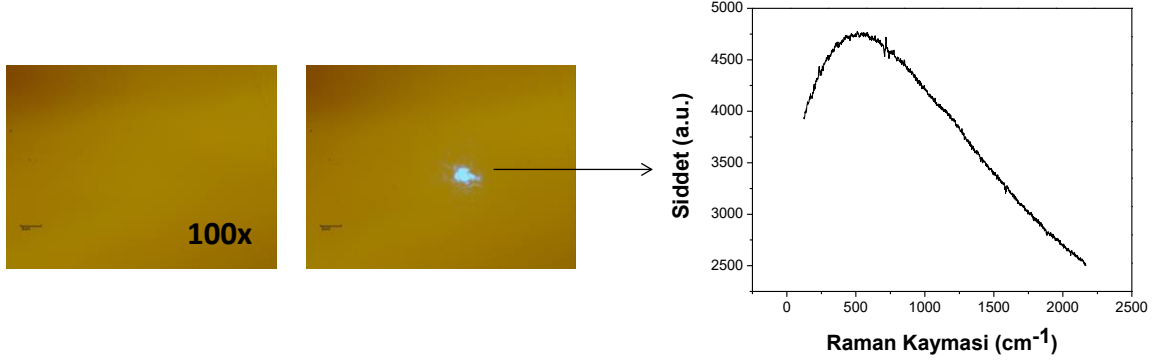
Şekil 291. GRP384 örneğinin G' bandının iki Lorentzian ile fit edilmiş spektrumu.

Şekil 292'de GRP384 örneğinin aşınan kısmından alınan görüntüler ve Raman spektrumu sunulmaktadır. Spektrumdan da görüldüğü gibi aşınan bölgelerden hiçbir grafitik pik elde edilmemiştir.



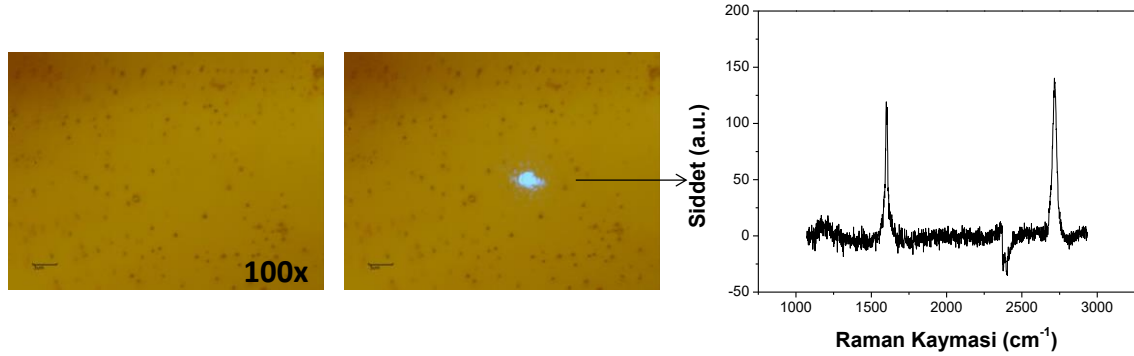
Şekil 292. GRP384 örneğinin aşınan kısmından alınan görüntü ve Raman spektrumu.

Hazırlanan bazı örnekler gaz algılama deneyleri için (Kuars Kristal Mikroterazi yöntemi ile) altın kuvars kristaller üzerine transfer edildi. Boş altın kuvars kristalinden alınan optik görüntü ve Raman spektrumu **Şekil 293**'de gösterilmektedir.



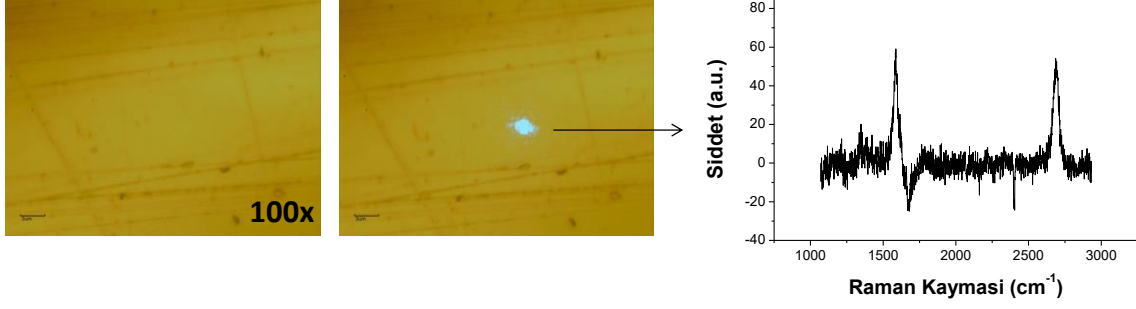
Şekil 293. Boş altın kuvars kristaline ait optik görüntü ve Raman spektrumu.

GRP353 örneği bakır folyo üzerinde 5 sccm CH₄, 20 sccm H₂ ve 200 sccm Ar gazları altında 1073 °C sıcaklıkta büyütülmüş, aynı sıcaklıkta 200 sccm H₂ ve 200 sccm Ar gazları altında aşındırılmıştır. Bu örnek daha sonra kuvars Kristal üzerine transfer edildi. Transfer sonrası optik mikroskop görüntüleri ve Raman spektrumu **Şekil 294**'de gösterilmektedir.



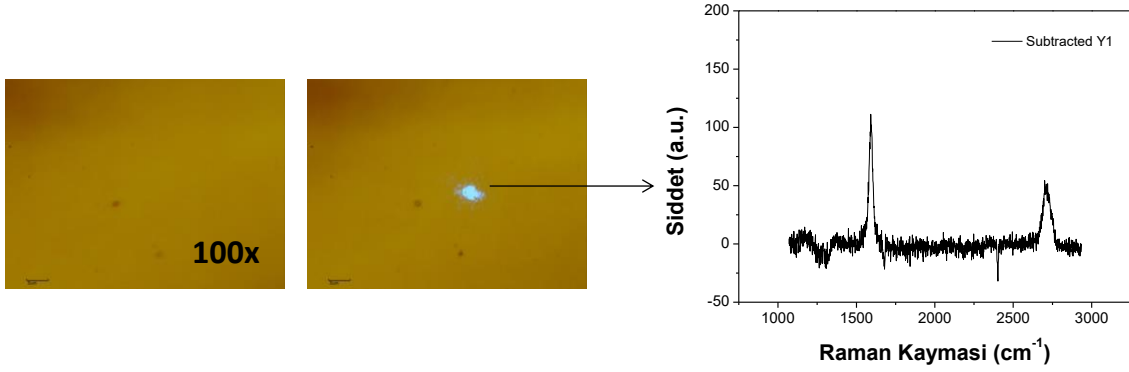
Şekil 294. GRP353 örneğinin altın kuvars üzerinde optik görüntüsü ve Raman spektrumu.

GRP403 örneği 10 sccm C₂H₄, 100 sccm Ar ve 10 sccm H₂ gaz akışları altında ve 1 Torr basınçla bakır folyo üzerinde büyütüldü. Bu örneğinin altın kuvars üzerindeki optik mikroskop görüntüleri ve bakır taban çizgisi çıkartılmış Raman spektrumu **Şekil 295**'de gösterilmektedir.



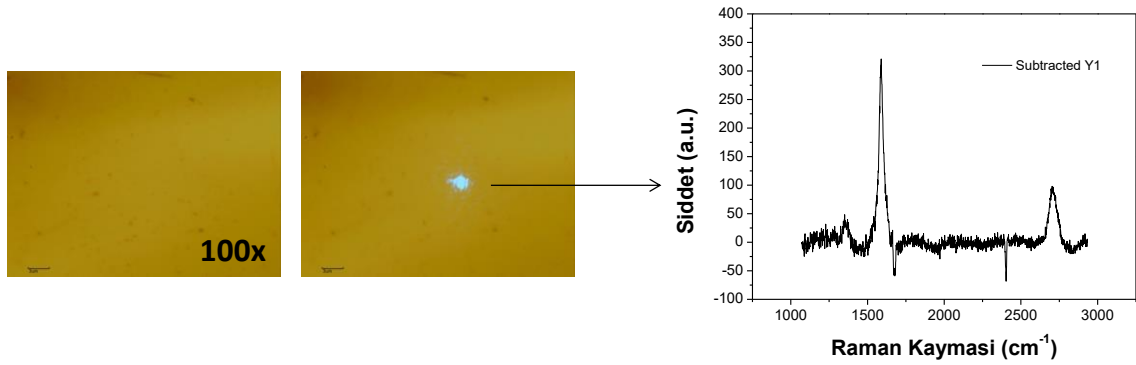
Şekil 295. GRP403 örneğinin altın kuvars üzerinde optik görüntüsü ve Raman spektrumu.

GRP352 örneği yine Cu folyo üzerinde 5 sccm CH₄, 20 sccm H₂ ve 200 sccm Ar gaz akışları altında 1073 °C sıcaklıkta büyütüldü ve altın kuvars üzerine transfer edildi. Transfer sonrası alınan optik görüntüler ve Raman spektrumu **Şekil 296**'da gösterilmektedir.



Şekil 296. GRP352 örneğinin altın kuvars üzerinde optik görüntüsü ve Raman spektrumu.

GRP344 örneği yine bakır folyo üzerinde metan gazı ile standart parametrelerle büyütüldü. Örnek daha sonra plazma ile 150 sccm H₂ gaz akışı altında 10 dakika boyunca aşındırıldı. Aşındırma işlemi sonrasında örnek kuvars üzerine transfer edildi. Optik mikroskop görüntüleri ve Raman spektrumu **Şekil 297**'de gösterilmektedir.



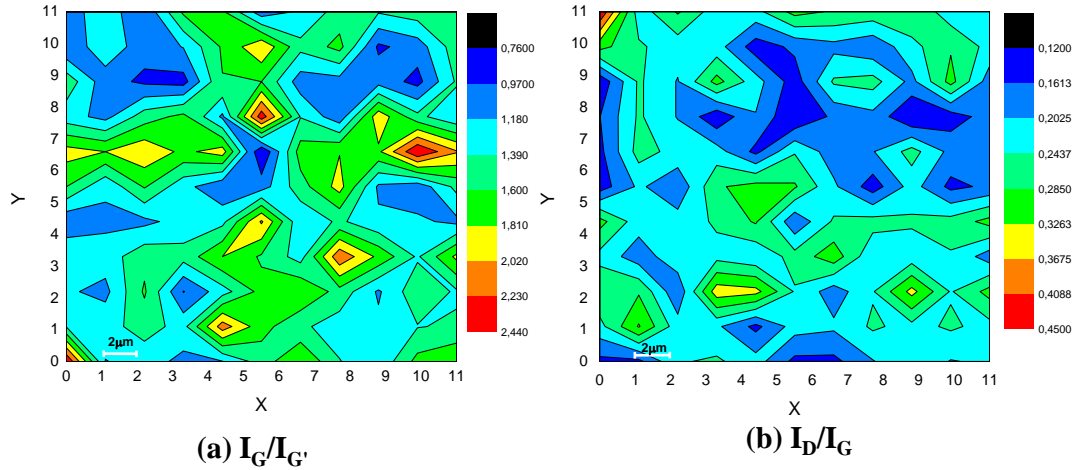
Şekil 297. GRP344 örneğinin altın kuvars üzerinde optik görüntüsü ve Raman spektrumu.

Tablo 33. Aşındırılan örneklerin D, G, G', $I_G/I_{G'}$, FWHM ve Grafen Katman sayısı değerleri.

Örnek	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	G' (cm^{-1})	$I_G/I_{G'}$	FWHM (cm^{-1})	Grafen Sayısı
GRP345	1363	1603	2707	1.28	42	İki katman
GRP356	1360	1597	2704	0.89	46	İki katman
GRP 360	1358	1596	2701	0.79	38	İki katman
GRP372	1362	1588	2708	0.69	36	İki katman
GRP373	1365	1592	2709	0.68	33	İki katman
GRP375	1362	1588	2698	0.80	40	İki katman
GRP380	1363	1603	2709	0.97	42	İki katman
GRP381	1364	1605	2709	1	35	İki katman
GRP382	1353	1600	2691		53	İki katman
GRP388	1363	1596	2708	0.91	37	İki katman
GRP384	1366	1605	2713		47	İki katman

4.2.5.9 Raman Haritalandırma

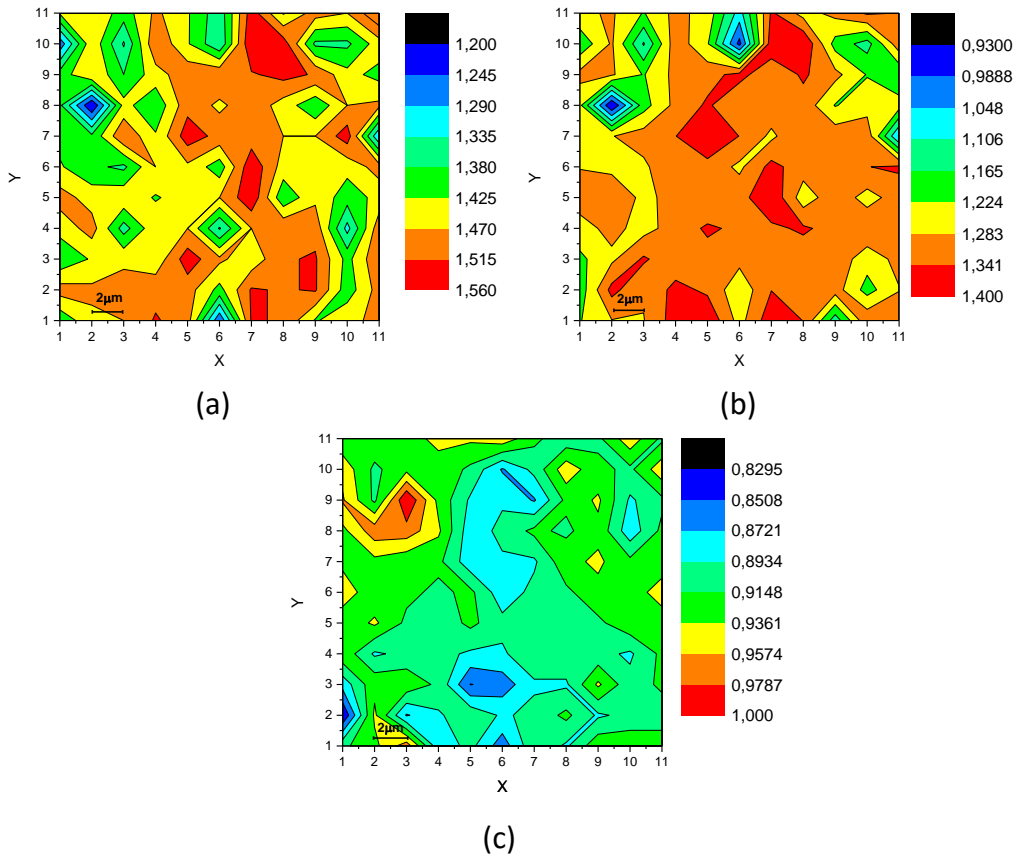
Raman haritalandırma bakır folyo üzerine büyütülen grafen üzerine uygulanmıştır. Elde edilen grafen atmosferik basınç altında ve **Tablo 9'**daki parametrelere göre büyütülmüştür. $22\mu\text{m} \times 22\mu\text{m}$ alanda gerçekleştirilen ve her bir datanın G, G' piklerinin şiddet oranları ($I_G/I_{G'}$) ve D, G piklerinin şiddet oranları (I_D/I_G) hesaplanarak Raman yüzey haritalaması oluşturulmuştur (**Şekil 298**). Genellikle, yüzeyde baskın renkler turkuaz ve yeşildir ve $I_G/I_{G'}$ oranları 1.180-1.810 arasında değişmektedir (**Şekil 298a**). Bu sonuçlar yüzeyde iki ve az katman (beşten küçük) grafen olduğunu doğrular. I_D/I_G oranları arasında fark çok yoktur ve yüzeye baskın olan renklerin oranları 0.161- 0.285 arasında değişmektedir. Bu değerler bize yüzeyin homojen kusurlu yapıya sahip olduğunu gösterir.



Şekil 298. GRP318 örneğinin $I_G/I_{G'}$ (a) ve I_D/I_G (b) Raman yüzey haritalaması.

Literatürde plazma yöntemi ile yapılan katkılama işleminin grafitik örgüde bölgesel olarak bozukluklara yol açtığı ve genel olarak katkılama işleminin tüm yüzeyde homojen dağılım

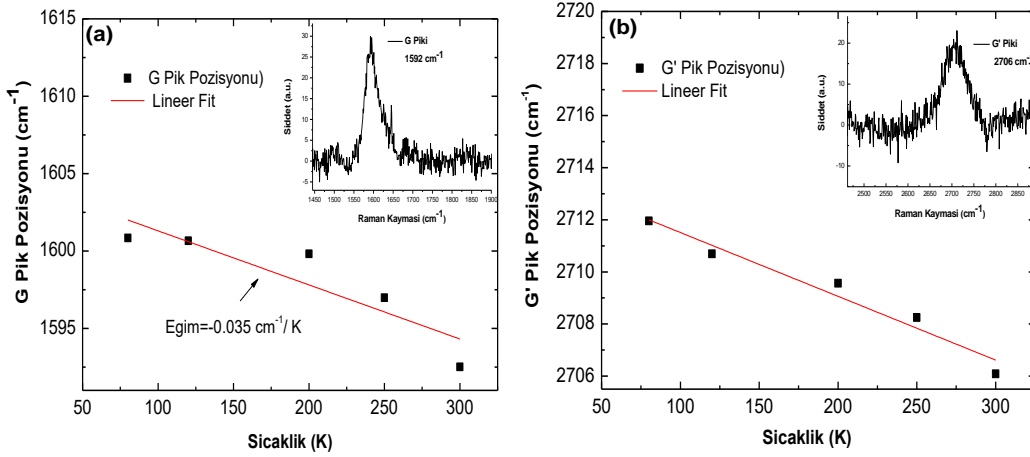
göstermediği belirtilmektedir (Wang et al., 2012; Zafar et al., 2013). Katkılama işlemi sonrası altıgen örgüde meydana gelen kusurların homojen olarak dağılım gösterip göstermediği en iyi yüzey haritalaması ile sağlanmaktadır. Fotoresizt yöntemi ile 300 nm'lik oksit taban üzerine transfer edilmiş olan GRP452 örneğine N₂ plazma ile 10,2 Watt plazma gücü uygulanarak 15 dakika boyunca 9,7 sccm azot akışı ile katkılama yapılmıştır. Katkılama sonrasında örneğin yüzeyinde Raman Spektroskopisi kullanılarak 20 µm x 20 µm alan aralığında yüzey haritalama işlemi gerçekleştirilmiştir. İşlem sonrası her bir datanın G' ve G piklerinin şiddet oranları ($I_{G'}/I_G$), D ve D' piklerinin şiddet oranları ($I_D/I_{D'}$) ve D ve G piklerinin şiddet oranları (I_D/I_G) hesaplanarak, yüzey haritalaması oluşturulmuştur. Taranan bölgeden alınan yüzey haritalamadaki renk aralıklarına bakıldığında, NGRP452 örneğine uygulanan katkılama parametreleri ile altıgen örgüde homojen bir deformasyon oluşturulduğu söylenebilir (**Şekil 299**).



Şekil 299. GRP452 örneğinin sırasıyla $I_D/I_{D'}$ (a), I_D/I_G (b) ve $I_{G'}/I_G$ (c) Raman yüzey haritalaması.

4.2.5.10 Sıcaklığa Bağlı Raman Spektroskopi Ölçümü

GRP260 örneğine sıcaklığa bağlı Raman Spektroskopisi ölçümü yapılarak D, G ve G' piklerinin pozisyonları incelenmiştir. Proje kapsamında alınan Linkam (PE95 / T95) sıcaklık kontrol cihazı kullanılarak sıvı azot ile örnek sırasıyla 293 K, 250 K, 200 K, 120 K ve 80 K' e soğutulularak aynı bölgeden ölçümler alınmıştır. G piki ve G' piklerindeki değişimler **Şekil 300**, **Şekil 301** ve **Şekil 302**'de gösterilmiştir. Sıcaklık azaldıkça D, G ve G' pik pozisyonundaki değerler de artmıştır.



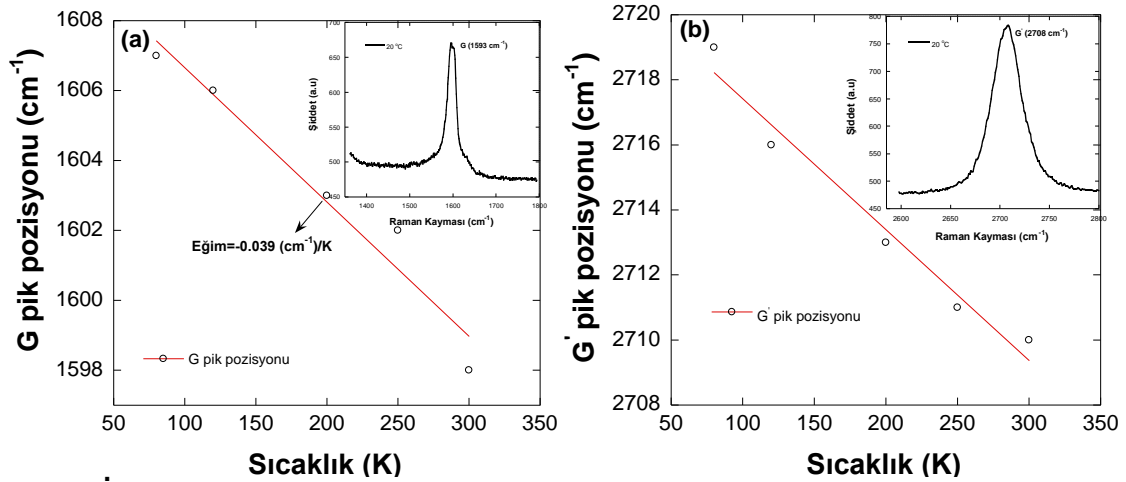
Şekil 300. Çok katman grafen (a) G, (b) G' pik pozisyonunun sıcaklığa bağlı etkisi ve şekilleri (inset).

Si/SiO₂ üzerine transfer edilen katkısız ve nitrojen katkılı iki katman grafenlerin G ve G' pik pozisyonlarının sıcaklığa bağlı etkisi **Şekil 301**'de verilmiştir. Sıcaklık azaldıkça G ve G' pik pozisyon kaymaları artmaktadır. Bunun sebebi fonon frekansındaki değişimlerde örgü potansiyel enerjisinde harmonik olmayan terimlerin varlığıdır. Gözlemlenen sıcaklık etkisi iki şekilde açıklanabilir. Birincisi, fonon modlarının harmonik olmayan çiftlenmeden kaynaklanan Raman kaymasıdır. Diğeri ise, kristalin ısıl genişlemesinden gelen katkıdır. Benzer kaymalar karbon nanotüp (CNT) ve mekanik ayrıştırma yöntemi ile elde edilmiş grafen'lerde de gözlenmiştir (Calizo et al., 2007; Ci et al., 2003).

G modun frekans kaymasının sıcaklığa bağlı ifadesi aşağıdaki gibi verilir:

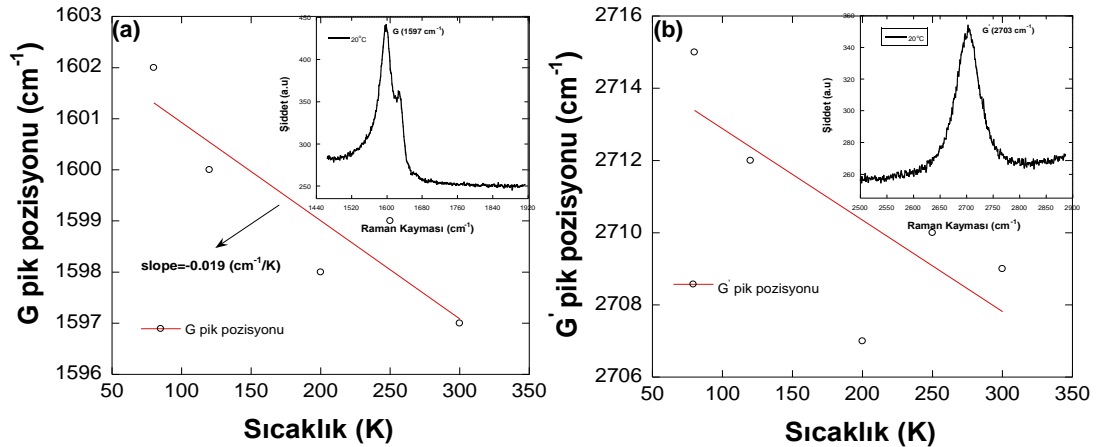
$$\omega = \omega_0 + \chi T.$$

Burada, sıcaklık 0 K'ne (-273,4 °C) giderkenki G modu frekansı, χ ise ilk terim sıcaklık katsayısıdır. G pik pozisyonunun sıcaklığa bağlı grafiği fit edildiğinde, çok katman için $\chi=0.035$ cm⁻¹/K ve $\omega_0=1604$ cm⁻¹, iki katman için $\chi=0.039$ cm⁻¹/K ve $\omega_0=1610$ cm⁻¹ olarak bulunur. Bu sonuçlar, kullanılan tabana göre ve/veya tek veya çok katmanlı grafen olması ile de farklılık gösterebilir (Ci et al., 2003).



Şekil 301. İki katman grafen (a) G, (b) G' pik pozisyonunun sıcaklığa bağlı etkisi ve şekilleri (inset).

Şekil 302. N₂ katkılı iki katman grafen'in G ve G' pik pozisyonunun sıcaklığa bağlı etkisini göstermektedir. Benzer sonuçlar N₂ katkılı grafende de görülür. Sıcaklık azaldıkça G ve G' pik pozisyonları artmaktadır. Ayrıca, katkılama sonrası D' pikinin (~1626 cm⁻¹) net bir şekilde ortaya çıktığı görülmüştür. Bunun sebebi de N₂'nin grafen örgüsünde heteroatom ve/veya boşluk oluşturarak, grafenin daha kusurlu bir hale gelmesidir. N₂ katkılı grafen için $\chi=0.019$ cm⁻¹/K ve $\omega_0=1602$ cm⁻¹ olarak bulunmuştur.



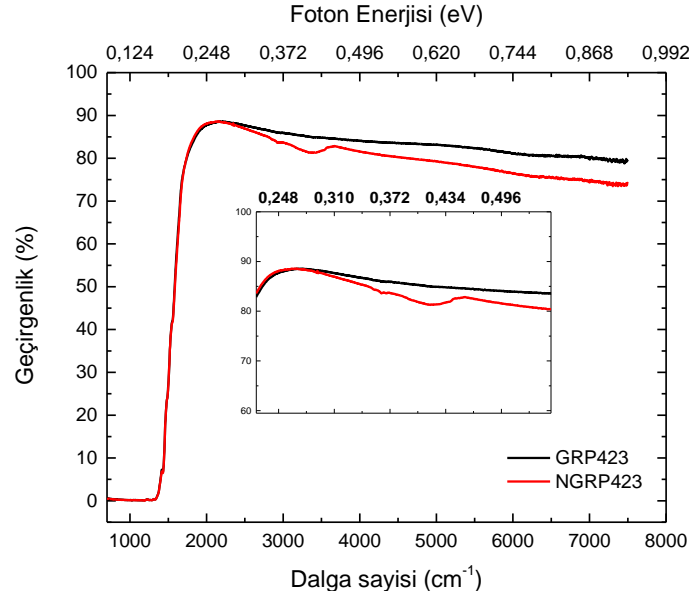
Şekil 302. N₂ katkılı iki katman grafen'in (a) G, (b) G' pik pozisyonunun sıcaklığa bağlı etkisi ve şekilleri (inset).

4.2.6 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Sonuçları

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Matematiksel Fourier dönüşümü spektroskopisinde ışın şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gerekmeksizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde

edilebilir. Bu yöntem ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar belirlenebilir.

İYTE Fizik Bölümü Infrared ve Mikroelektronik Malzeme Araştırma Merkezi'nde bulunan FTIR cihazı (Brucker Vertex 80V Hyperion Mikroskop) ile HgCdTe (MCT) dedektör ile mid-infrared lazer kullanılarak örneğin katkılama öncesi ve sonrası geçirgenlik ölçümleri alınmıştır. Grafenin azot ile katkılanması, grafitik örgüde kusur fazlalığı oluşturacağından elektriksel özelliğini değiştirdiği gibi optik özelliğini de değiştirmektedir. Safir taban üzerine transfer edilmiş olan GRP423 örneğine katkılama öncesi ve sonrası optiksel geçirgenlik ölçümü yapılmıştır. Örnek fotoresist damlatma methodu ile safir taban üzerine transfer edilmiş olup ardından 9,7 sccm N₂ gazı akışı ile 15 dakika boyunca 10,2 Watt plazma gücü uygulanarak katkılanmıştır. Literatürde de bahsedildiği üzere katkılama öncesi ve sonrası düşük foton enerji aralığında yapılan FTIR ölçüm sonuçlarına göre grafendeki band aralığında açıklık gözlemlenemedi ancak Şekil 303' da görüldüğü üzere katkılanmış grafenin geçirgenliğinde azalma meydana gelmiştir ve yaklaşık 0,45 eV civarında azot katkılı grafenin gelen ışığı absorbe etmiş olup 0,37 eV civarında ise valans bandı maksimum eşdeğerinde kayma meydana gelmiştir. Alınan bu sonuçlara göre grafenin katkılanma sonrası elektronik yapısında değişikliklerin meydana geldiği literatür de baz alındığında kolaylıkla söylenebilir (Rybin et al., 2016).



Şekil 303. GRP423 örneğinin N₂ ile katkılama öncesi ve sonrası FTIR ölçüm sonuçları.

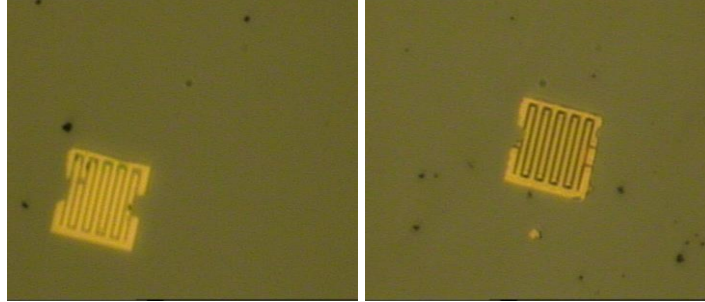
4.2.7 E-ışın Demeti ile Grafen Üzerine Altın Elektrot Oluşturma ve Grafen Şekillendirme Sonuçları

Yalın silikon oksit örneklerin elektron demetine maruz bırakıldıktan sonra geliştirici malzeme ile şekillerin belirginleştirilmesinden sonra alınan optik mikroskop görüntüleri **Şekil 304**'de gösterilmektedir.



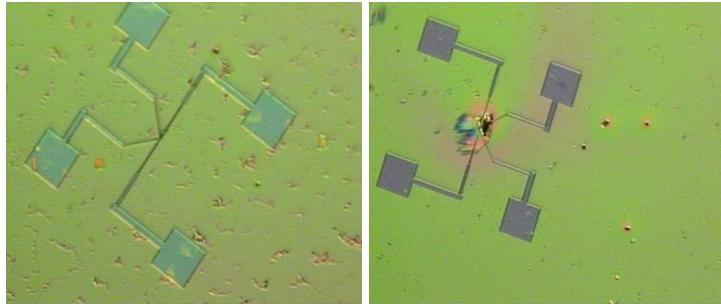
Şekil 304. 1 numaralı elektrot tasarımına ait metal kaplama öncesi optik mikroskop görüntüleri.

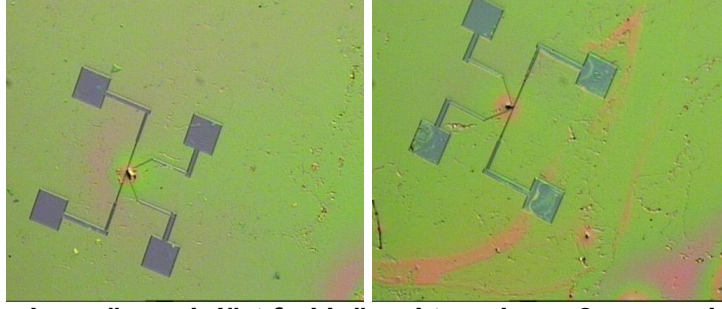
Üzerine altın kaplandıktan ve aseton içerisinde oyulduktan sonra elde edilen 1 numaralı elektrota ait optik mikroskop resmi **Şekil 305**'de gösterilmektedir.



Şekil 305. Silikon oksit film üzerinde oluşturulan 1 numaralı altın elektrotlar.

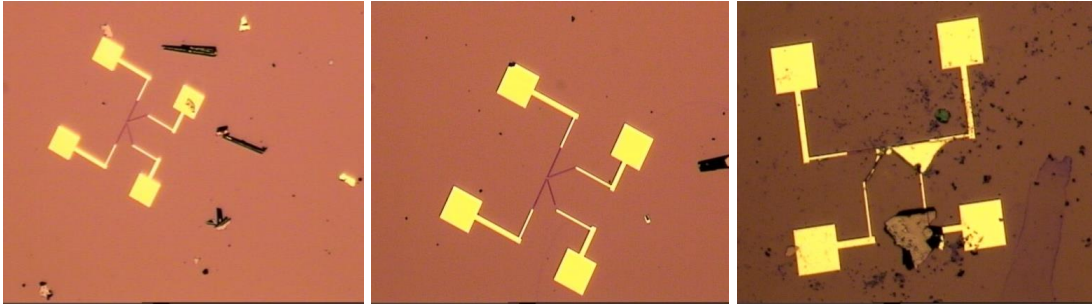
İki numaralı tasarım şekli farklı silikon oksit tabanlar üzerinde mekanik ayrıştırma yöntemiyle elde edilen grafen parçaları üzerinde oluşturulmuştur. **Şekil 306**'da altın kaplama öncesinde dört ayrı örnekte alınmış optik mikroskop görüntüleri gösterilmektedir.





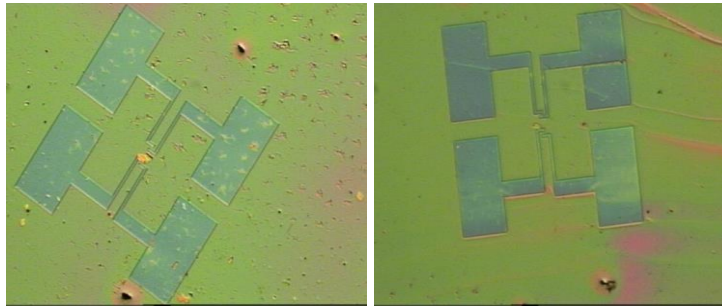
Şekil 306. Altın kaplama öncesi dört farklı örnekten alınan 2 numaralı tasarıma ait optik görüntüleri.

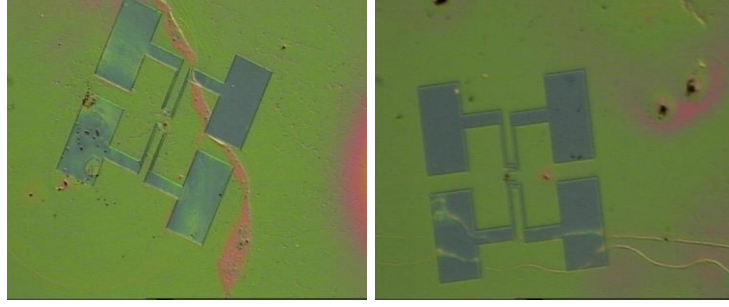
Optik mikroskop görüntülerinden de görüldüğü gibi, yazdırma öncesi grafen parçaların yeri belirlenip kontaklar bu grafen parçaların üzerine gelecek şekilde yazdırılmıştır. Altın kaplama ve kaldırma sonrası oluşturulan elektrotların optik mikroskop görüntüleri **Şekil 307**'de gösterilmektedir.



Şekil 307. Kaplama sonrası grafen parçalar üzerine oluşturulan 2 numaralı altın elektrotlar.

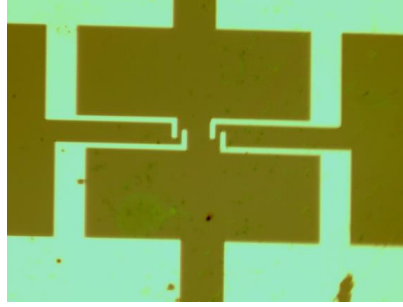
Üçüncü tasarım şekline ait kaplama öncesi optik mikroskop görüntüleri **Şekil 308**'de gösterilmektedir.





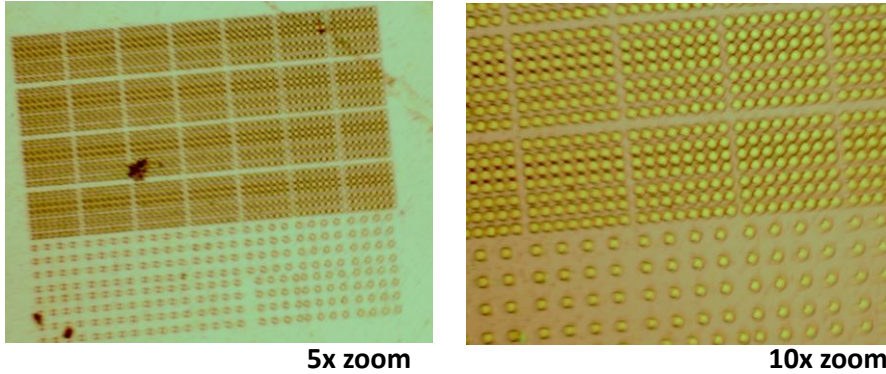
Şekil 308. Altın kaplama öncesi dört farklı örnekten alınan 3 numaralı tasarıma ait optik görüntüleri.

3 numaralı örneklerde aseton içerisinde kaldırma esnasında sorunlar yaşanmış ve elektrot şekilleri düzgün elde edilememiştir. İyi olan örnek **Şekil 309**'da gösterilmektedir.



Şekil 309. Kaplama sonrası grafen parçalar üzerine oluşturulan 3 numaralı altın elektrot.

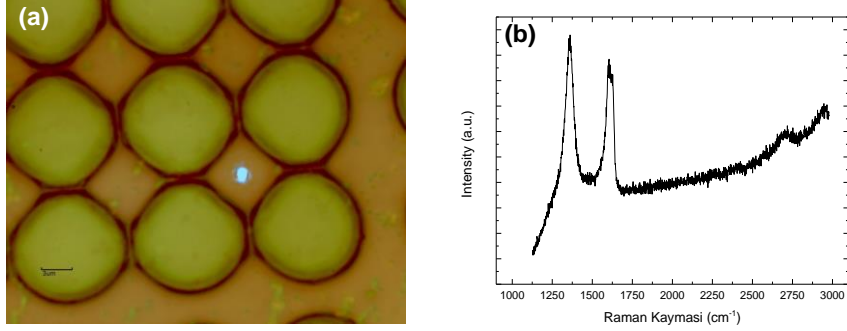
Şekil 310. Si/SiO₂ üzerine transfer edilen grafen'in e-demet litografi tekniğiyle işlenip mikrodizin (microarray) yapılarının başarıyla oluştuğunu göstermektedir.



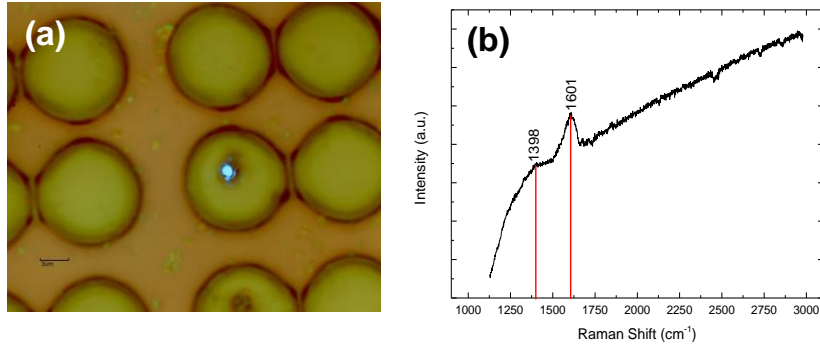
Şekil 310. E demet litografi tekniği ile oluşturulan mikrodizin yapılarının optik görüntüleri.

E-demet litografi tekniği ile şekillendirilen grafen'in optik ve Raman Spektrumu **Şekil 311** ve **Şekil 312**'de verilmiştir. Mikrodizinlerin dışından ve içinden alınan Raman ölçümü sonuçlarına göre, grafen beklenildiği gibi mikrodizinlerin dışında var olduğu gözlenmiş ve D pik şiddeti G ye göre daha büyük olduğu görülmüştür (**Şekil 311b**). Bunu sebebi ise grafen şekillendirme işleminden sonra N₂ katkılamanın gerçekleşmiş olmasıdır. Mikrodizinin içinde

ise lazerin düştüğü noktada optik kontrast değişmiş (**Şekil 312a**) ve lazerin PMMA kalıntılarını yaktığı gözlenmiştir (**Şekil 312b**). Bu bölgelerde grafen'in aşındırıldığı (etching) görülmüştür.

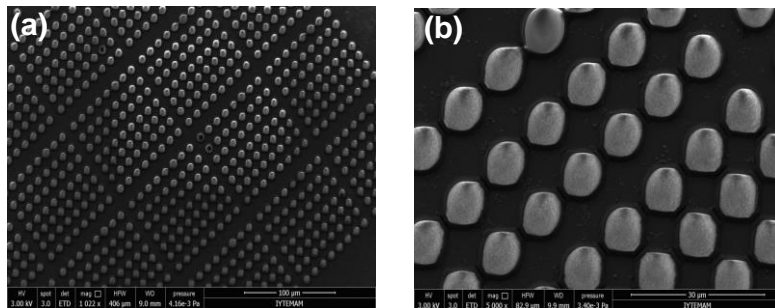


Şekil 311. E-ışın demeti ile şekillendirilen grafen örneğinin (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü (b) lazer ile gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.



Şekil 312. E-ışın demeti ile şekillendirilen grafen (a) 100 kat yakınlaştırılmış optik görüntüsü (b) lazer ile gösterilen bölgeden alınan Raman Spektrumu.

Şekil 313'de E-ışın demeti ile şekillendirilen grafen'in SEM mikrograflarını göstermektedir. Mikrodizinin e-ışın demeti işlemi sonrası düzgün bir şekilde oluştuğu SEM mikrograflarıyla doğrulanmış ve yaklaşık olarak çapının $\sim 9 \mu\text{m}$ olduğu ölçülmüştür.



Şekil 313. E-ışın demeti ile şekillendirilen grafen'in (a) 100 μm (b) 30 μm SEM mikrografları.

4.3 GRAFEN UYGULAMALARI SONUÇLARI

4.3.1 Van der Pauw Ölçüm Sonuçları

SiO₂(300nm)/Si üzerine transfer edilen grafen'in tabaka ölçümleri vander Pauw yöntemiyle bulunmuştur. Tablo 34'de $I=9 \times 10^{-6}$ A de ki grafen'in gerilim değerleri gösterilmiştir. Grafen'in tabaka direnci aşağıdaki formülleri kullanarak $298 \Omega \text{sq}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu değer KBB ile büyütülen iki katman (bilayer) grafen için literatür ile uyumludur (Chen et al., 2011; Madito et al., 2016).

Tablo 34. $I=9 \times 10^{-6}$ A de ki grafen'in voltaj değerleri.

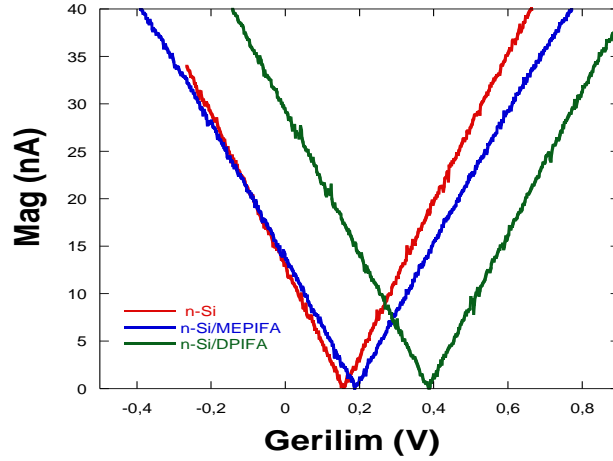
Akım	Gerilim	Gerilim (mV)
I_{21}	V_1	-0,685
I_{12}	V_2	0,609
I_{32}	V_3	-0,629
I_{23}	V_4	0,634
I_{43}	V_5	-0,609
I_{34}	V_6	0,608
I_{41}	V_7	-0,630
I_{14}	V_8	0,631

4.3.2 Grafen/SAMs/n-Si Schottky Diyot Sonuçları

Kendiliğinden Organize Tek Katman Moleküllerinin, n-Si yüzeyinin modifikasyonunu gerçekleştirdiğini anlayabilmek için Kelvin Probe Kuvvet Mikroskobu (KPFM) kullanıldı. KPFM ölçümleri iletken TiN iğnesi ile elde edildi. İğne ile örnek arasındaki yüzey potansiyel farkı (SPD) aşağıdaki formül ile elde edilir (Kumar et al., 2016).

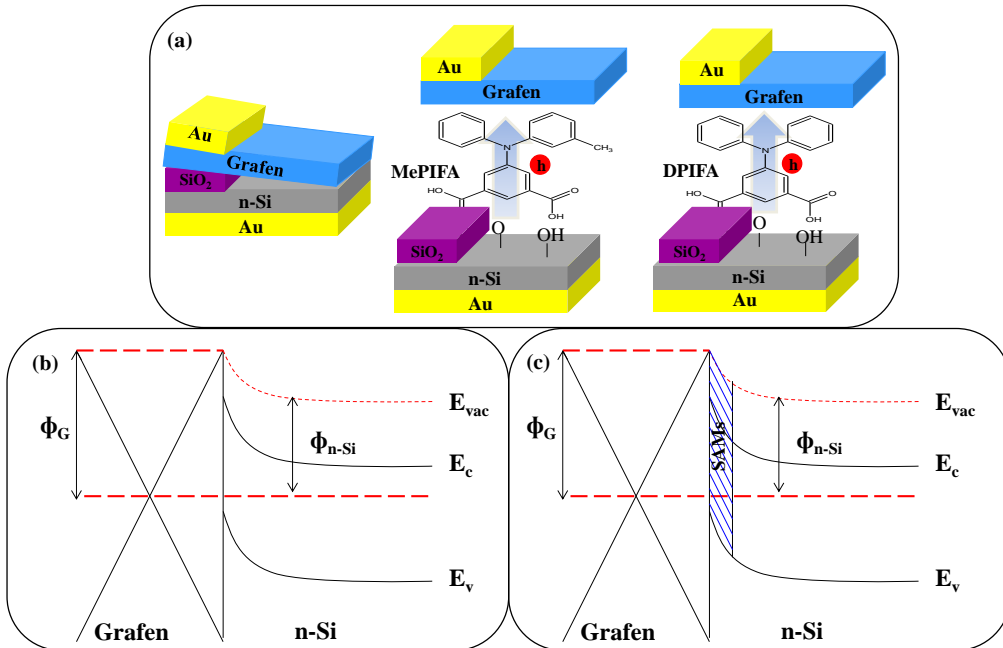
$$V_{SPD} = \frac{\varphi_{sample} - \varphi_{tip}}{e}$$

Formülde φ_{sample} ve φ_{tip} örnek ile iğne iş fonksiyonunu gösterir. Yukarıdaki denkleme göre, yüzey potansiyel değerini eV değeri ile elde etmek mümkündür. **Şekil 314**'de kol (cantilever) osilasyon genliğinin gerlime göre grafiğini gösterir. n-Si, n-Si/MePIFA ve n-Si/DPIFA nın yüzey potansiyel değerleri sırasıyla 0.158V, 0.188V ve 0,383V dur. Yüzey potansiyel değerlerindeki farklılıklar n-Si yüzeyinin MePIFA ve DPIFA SAMs molekülleriyle modifikasyonu ortaya koymaktadır.



Şekil 314. Yalın ve SAMs molekülleriyle elde edilmiş yüzey potansiyel değerleri.

Çift karboksilik asit molekülleriyle modifiye edilmiş n-Si yüzeylerinin diyot yapıları **Şekil 315'** de verilmiştir. n-Si doğal oksidiyle SAM moleküllerinin karboksilik molekülleri arasında ester güçlü kimyasal ester bağları oluşmaktadır. Böylece, molekül boyunca yük enjeksiyonu ve taşınımı meydana gelir. Ayrıca, π -konjuge yapı üzerinde esnek olmayan tünelleme mekanizması sayesinde yük iletimi ve taşınımı grafene aktarılır. **Şekil 315b** Au/n-Si/Grafen/Au yapısının enerji-bant diyagramını gösterir. n-Si ve grafen arasındaki iş fonksiyonu farkı n-Si dan grafene Fermi seviyeleri eşitlenene kadar yük transferi gerçekleşir. Sonuç olarak, eklem bölgesi yakınlarında enerji seviyeleri bükülür. **Şekil 315c** SAMs molekülleriyle modifiye edilmiş grafen/n-Si diyotun enerji bant diyagramını gösterir. Grafen/n-Si arasında moleküler dipol katman yaratılmasıyla grafen-SAMs arasında π -bağı oluşur ve enerji bariyeri azalır bu da SAMs molekülden grafene yük transferini kolaylaştırır.



Şekil 315. (a) Au/n-Si/Grafen/Au ve Au/n-Si/SAMs/Grafen/Au (a) diyot yapıları (b) enerji bant diyagramı.

MePIFA ve DPIFA SAMs molekülleriyle modifiye edilmiş grafen diyotlar, modifiye edilmemiş grafen diyota göre daha iyi doğrultucu (rectifying) karakteristiği gösterir. 260K üzerinde akım-voltaj davranışı termoiyonik salınım ile analiz edilir (Sze and Ng, 2006).

$$I = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right]$$

formülde, A etkili kontak alan, A^* Richardson sabiti, T mutlak sıcaklık, ϕ_B bariyer yükseklik, k Boltzmann sabiti, q elektronik yük ve n idealite faktörüdür. İdealite faktörü 1' den yüksek olduğu değerlerde seri direnç (R_s) etkisi dâhil edilmelidir ve aşağıdaki gibi yazılmaktadır.

$$I = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT}\right) \quad \begin{matrix} q(V - IR_s) > kT \\ q(V - IR_s) > kT \end{matrix}$$

Yukarıdaki denklem yeniden düzenlenirse,

$$V = n \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_0}{AA^*T^2}\right) + IR_s + n\phi_B$$

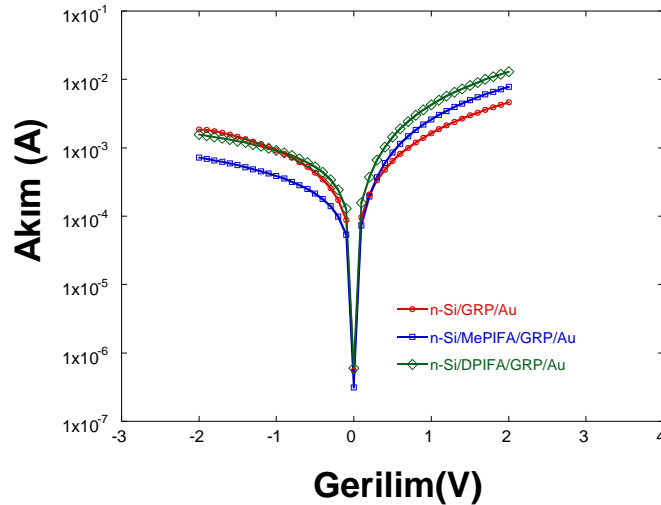
Yukarıdaki denklemi diferansiyellerine ayrılırsa,

$$\frac{dV}{d\ln(I)} = n \frac{kT}{q} + IR_s$$

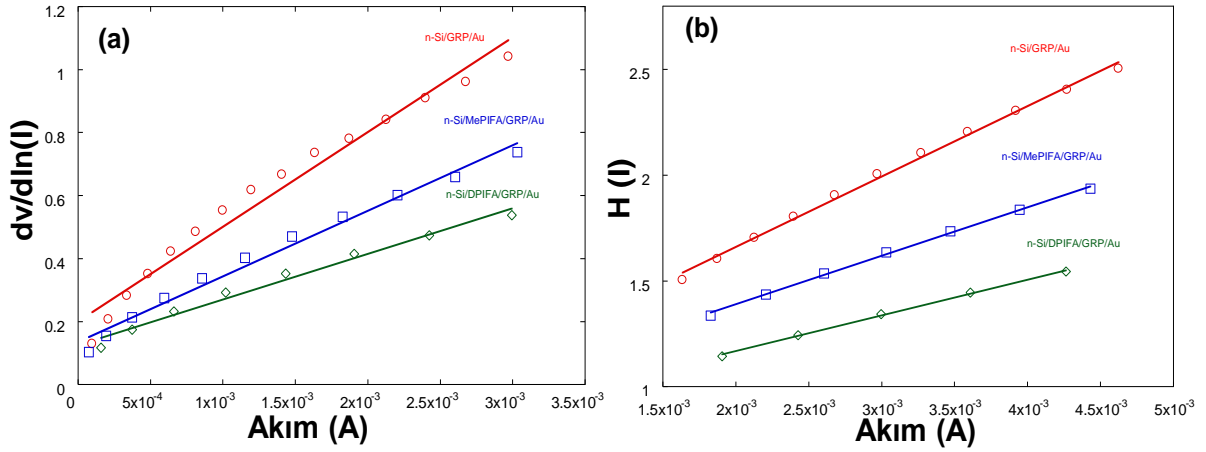
ve $H(I)$ fonksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilir

$$H(I) = V - n \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_0}{AA^*T^2}\right) = IR_s + n\phi_B$$

formülde, I_0 doyum akımı, Şekil 317. diyotların için $dV/d\ln(I) - I$ ve $H(I) - I$ grafiği gösterir ve elektriksel parametreler bu grafiklerin eğim-kesme noktalarından bulunur (**Tablo 35**).



Şekil 316. n-Si/GRP/Au, n-Si/MePIFA/GRP/Au ve n-Si/DPIFA/GRP/Au diyotların akım-gerilim karakteristiği.



Şekil 317. n-Si/GRP/Au, n-Si/MePIFA/GRP/Au ve n-Si/DPIFA/GRP/Au diyotların $dV/d\ln(I)$ vs I ve $H(I)$ vs I grafiği.

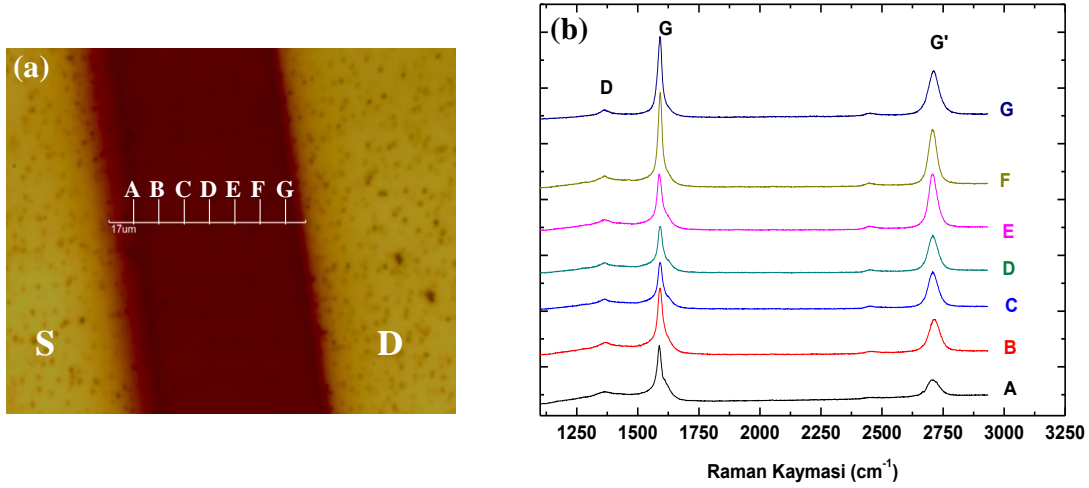
Seri direnç değerleri (R_s), $dV/d\ln(I)$ vs I ve $H(I)$ vs I grafiğinden hesaplanır ve SAM modifikasyonuyla değerleri azaltılmıştır. Bunun sebebi ise yük enjeksiyonunun SAM modifikasyonu ile artırılmış olmasıdır. İdealite faktör, $dV/d\ln(I)$ - I kesme değerinden hesaplanmıştır ve SAM modifikasyonuyla arttığı görülmüştür (**Tablo 35**). Grafen/n-Si bariyer yüksekliği ise SAM modifikasyonuyla azaldığı görülmüştür. Sonuç olarak, SAM modifikasyonlu grafen modifiye edilmemiş göre daha iyi diyot karakteristiği göstermiştir. DPIFA molekülünün MePIFA molekülüne göre daha iyi performans gösterir. Çünkü MePIFA molekülü grafenle π - π etkileşimini sınırlayan hem metil grubu içerir ve hem de ekstra molekül zinciri bulundurur. Bu yüzden, bariyer yüksekliği ve seri direnç değerleri DPIFA SAM molekülün MePIFA ya göre daha düşüktür.

Tablo 35. Modifiye edilmiş ve edilmemiş Schottky diyotların elektriksel parametreleri ve yüzey potansiyel değerleri.

	n (idealite faktör)	Φ_B (eV) (bariyer yükseklik)	Yüzey Potansiyel (V)	$\frac{dV}{d\ln I} R_s$ (Ω)	$H(I) R_s$ (Ω)
n-Si/GRP	1.068	0.931	0.158	301	333.15
n-Si/MePIFA/GRP	1.133	0.820	0.188	208.40	229.86
n-Si/DPIFA/GRP	1.152	0.720	4.383	4.82	4.83

4.3.3 Grafen Transistör

Şekil 318a'da ki optik görüntüde koyu renkte görülen yerler grafeni açık renkli olan yerleri ise kaynak (S) ve akaç (D) elektrotlarını gösterir. Raman ölçümleri optik görüntüdeki seçili noktalardan kanal boyunca $2\mu\text{m}$ artırılarak alınmıştır. Bu sonuçlara göre grafen'in aktif kanalı tümüyle kapladığı görülmüştür (**Şekil 318b**).



Şekil 318. Kanal boyunca seçili noktalardan alınmış örneğin (a) optik görüntü ve (b) Raman spektrumları.

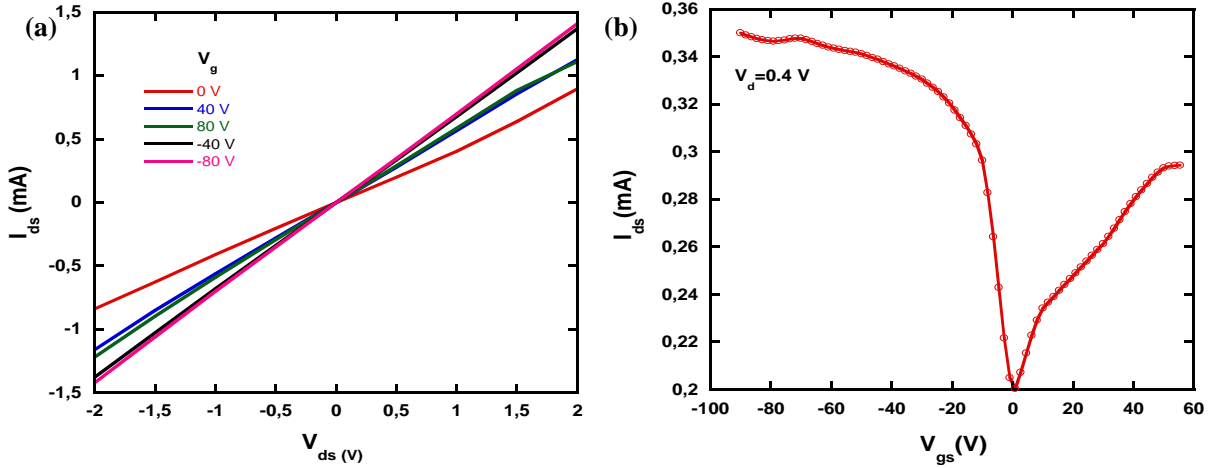
ITO/PMMA/Grafen/Au-Au konfigürasyonunda grafen'in farklı kapı (gate) gerilimlerinde akış-kaynak akımının (I_{ds}) akış-kaynak gerilimine (V_{ds}) göre grafiği **Şekil 319a**'da verilmiştir. I_{ds} - V_{ds} grafiği lineer ve altın-grafen arasında iyi bir ohmik kontak davranışı göstermektedir. **Şekil 319b**'de ise sabit akış ($V_d=0.4V$) geriliminde grafen transistörün transfer karakteristiği gösterilmektedir. Grafen transistör ambipolar davranışa sahiptir ve akımın düştüğü yani iletkenliğin azaldığı noktaya Dirac noktası denir. Dirac noktasının sol tarafı p tipi (p-type), sağ tarafı n tipi (n-type) bölgesini gösterir. Dirac noktasının pozisyonu grafen-kapı elektrotunun iş fonksiyonu farkına ve grafen ile dielektrik tabaka arasındaki yük yoğunluğuna bağlı olarak birçok faktöre bağlı olarak değişir. Ayrıca, transfer karakteristiği asimetriktir. Çünkü grafen sentezi sırasında ya da transfer işlemi sırasında kasıtsız (unintentional) katkılama olabilir ve bu da elektron ve boşlukların farklı saçılma (scattering) kesitlerine sebep olur (Lu et al., 2012; Zhang et al., 2012).

Grafen'in alan etkili mobilite (μ) değeri transfer karakteristiğinin lineer kısmı fit edilerek ve aşağıdaki formül kullanılarak bulunmuştur.

$$\mu = \frac{\Delta I_{ds} t_{oxide}}{\frac{W}{L} V_{ds} \Delta V_{gs} \epsilon \epsilon_{oxide}}$$

Formülde t_{oxide} PMMA kalınlığı 320 nm dir. $W=4mm$ kanal genişliği, $L=17\mu m$ kanal uzunluğu ve akış-kaynak voltajı $V_{ds}=0.4V$ dur. ϵ ve ϵ_{oxide} ise vakum ve PMMA filmin dielektrik sabitidir sırasıyla değerleri 8.85×10^{-12} F/m ve 4 dür.

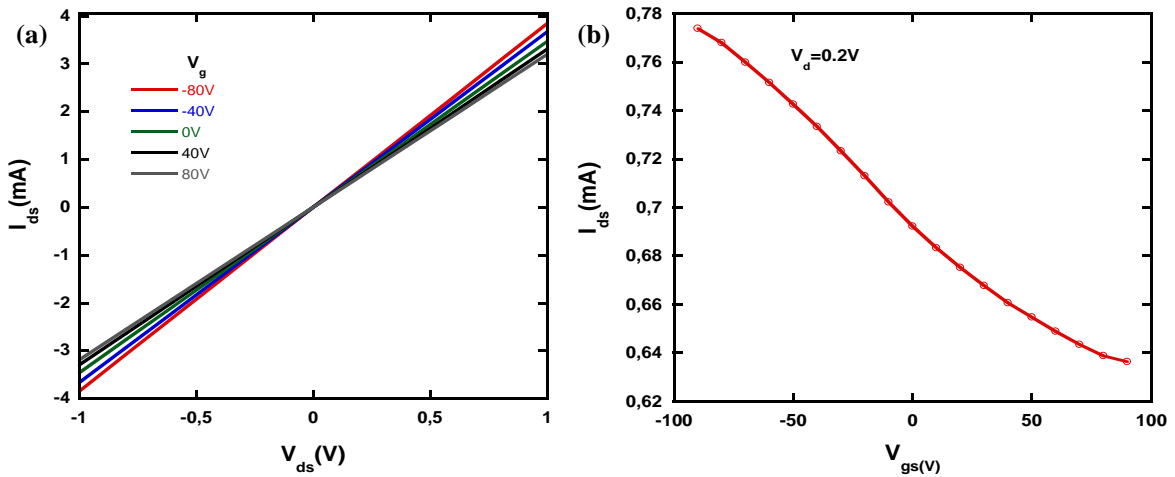
Grafen'in alan etkili mobilitesi (μ) $2450 \text{ cm}^2/Vs$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 319. (a) Farklı kapı voltajlarında akçe-kaynak akımının akçe-kaynak voltajına göre grafiği ve (b) sabit akçe geriliminde ($V_d=0.4$ V) grafen transistörün transfer karakteristiği.

Şekil 320a Si/SiO₂/Grafen/Au-Au konfigürasyonundaki grafen transistörün I_{ds} - V_{ds} grafiğini verir. Grafik farklı kapı gerilimlerinde lineerdir. Bu da tipik metal-sıfır bant aralığına sahip yarıiletken kontak davranışı olduğunu gösterir. Grafen transistörün transfer karakteristiği **Şekil 320b**'de verilmiştir. Eğri sabit akçe geriliminde ($V_d=0.2$ V) azalan bir davranış göstermektedir. Bu da grafenin kaynak-akçe kanalı boyunca sadece p tipi katkılandığını gösterir. Grafen'in alan etkili mobilite değeri (μ) 405 cm²/Vs olarak hesaplanmıştır.

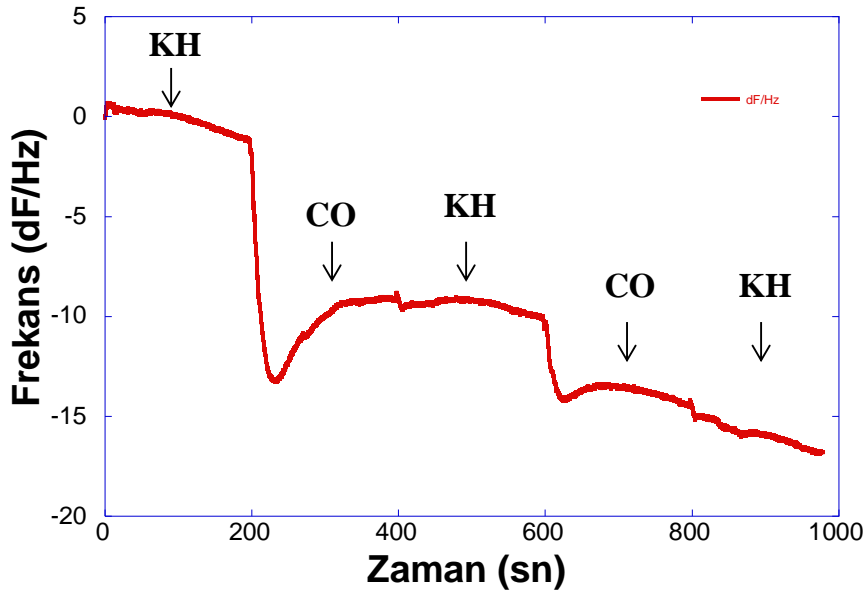
Grafen'in farklı mobiliteleri farklı dielektrik katmaları arasında yük yoğunluğu ile ilintilidir. Grafen hidrofilliktir, SiO₂ gibi oksit bazlı dielektrikler polar malzemelerdir. Bu yüzden grafen-SiO₂ polar dielektrik yapıları zayıf etkileşme, inhomojenlik ve delikli yapı gösterir. Bu tarz yapılar yüklerin saçılma merkezleri olarak görüldüğu için grafenin mobilitelerini azaltırlar. Grafen-PMMA kontağı güçlü yapışma, yüksek stabilite ve van der Waals etkileşiminin SiO₂ ya göre yüksek olması nedeniyle polimer dielektrik yapıya sahip grafen'in alan etkili mobilite değeri daha yüksek çıkmıştır.



Şekil 320. (a) Farklı kapı voltajlarında akaç-kaynak akımının akaç-kaynak voltajına göre grafiği ve (b) sabit akaç geriliminde ($V_d=0.2$ V) grafen transistörün transfer karakteristiği.

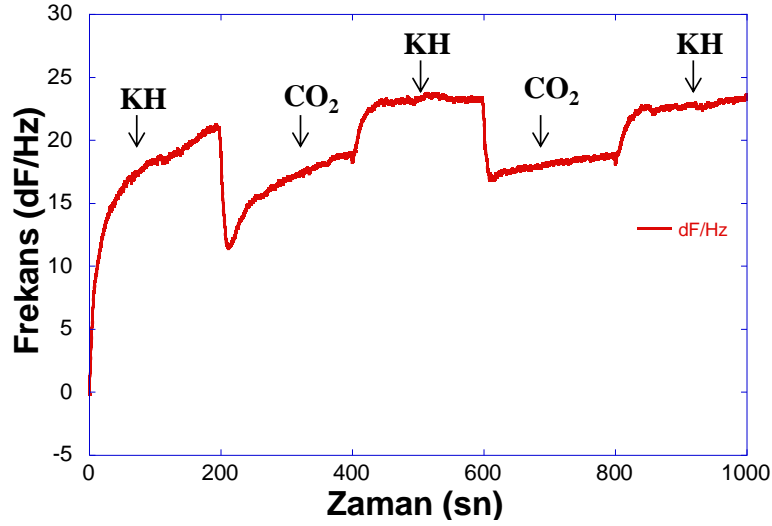
4.3.4 QCM Sonuçları

Ters reaksiyon uygulanarak aşındırılan GRP353 örneği 200'er saniyelik periyotlarla 500 sccm CO ve 500 sccm kuru hava gazlarına maruz bırakıldı ve frekans değişimi kaydedildi (**Şekil 321**). CO gönderilen ilk periyotta, gaz molekülleri grafen yüzeyine aşındırılan kenarlardan tutundu ve kuru hava geçişiyle de yüzeyden kaldırılamadı. Bu da CO moleküllerinin kenarlardan grafen ile kimyasal bağ yaptığını göstermektedir. İkinci CO akışıyla daha fazla sayıda molekül yüzeye tutunmaya devam etmiştir.



Şekil 321. GRP353 örneğinin periyodik kuru hava/CO gaz akışları altındaki zamana karşılık frekans değişim grafiği.

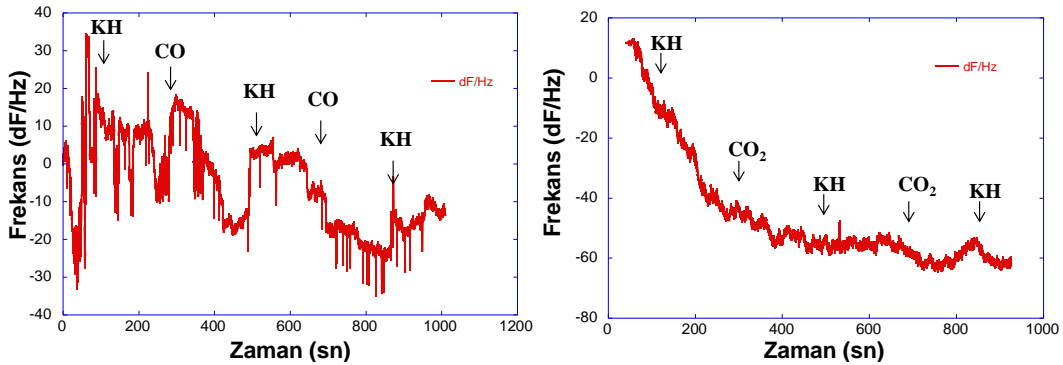
Aynı örnek daha sonra 200 saniyelik periyotlar da 1000 sccm'lik kuru hava/CO₂ gaz akışlarına maruz bırakıldı. Elde edilen frekans değişim grafiği **Şekil 322**'de görülmektedir.



Şekil 322. GRP353 örneğinin periyodik kuru hava/CO gaz akışları altındaki zamana karşılık frekans değişim grafiği.

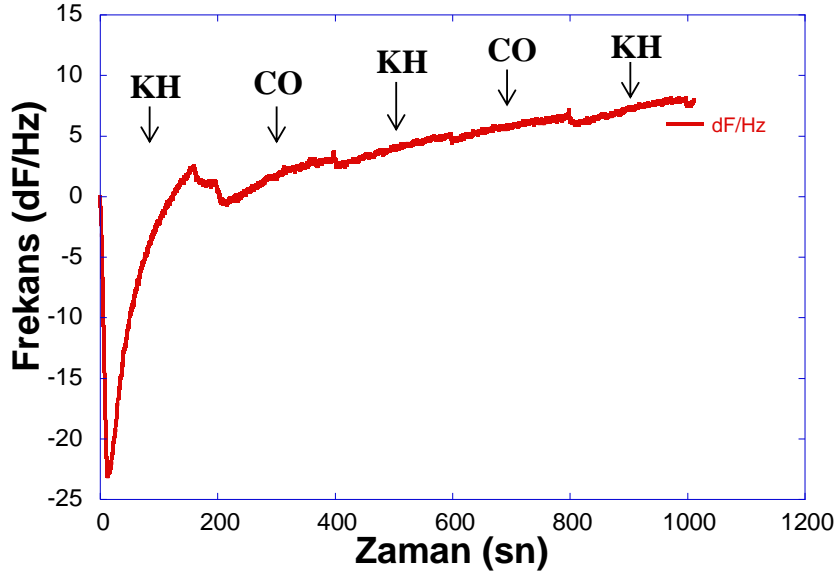
CO ölçümünde de aynı örnek kullanıldığı için, kuru hava akışıyla beraber frekans değişimi pozitif değerler almıştır. CO₂ akışıyla moleküler yüzeye tutunmuş ve frekans düşüşü gözlenmiştir. Gaz algılama cihazı olarak kullanılacağından, tekrarlanabilir sonuçların elde edilmesi ve hızlı tepki vermesi çok olumludur.

GRP403 örneği ise etilen ile büyütülmüş ve kuvars üstüne transfer edilmiştir. Frekans değişimleri periyodik kuru hava/CO ve kuru hava/CO₂ akışları altında kaydedildi. Optik görüntülerde de görüldüğü gibi, fazla kullanımdan ötürü kristalin yüzeyi oldukça aşınmıştır. Bu sebepten ötürü frekans değişimi iki ölçüde de çok gürültülü sinyal olarak yansımıştır (**Şekil 323**).



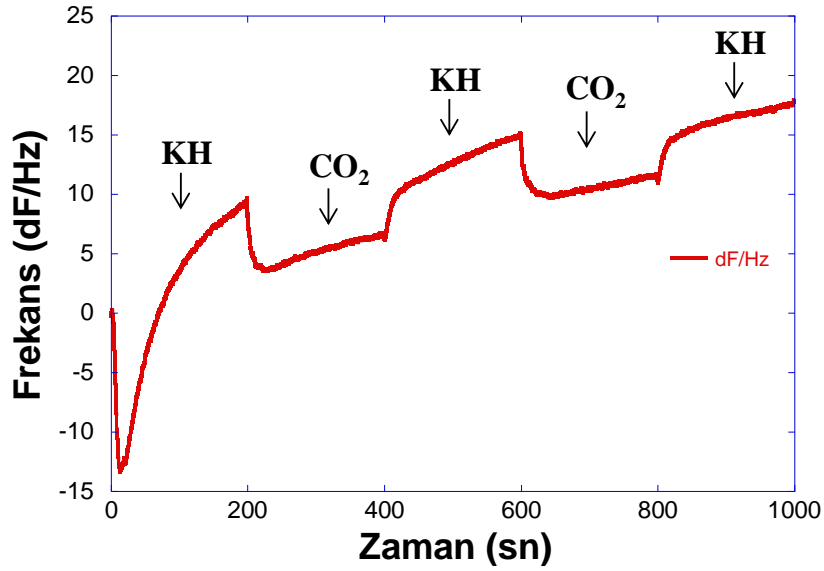
Şekil 323. GRP403 örneğinin periyodik kuru hava/CO ve kuru hava/CO₂ akışları altında gösterdiği zamana karşılık frekans değişimi.

Metan ile büyütülen kuvars üzerine transfer edilen GRP352 örneğinin 1000 sccm'lik periyodik kuru hava/CO gaz akışları altında gösterdiği frekans değişimi **Şekil 324**'de gösterilmektedir. Örnek CO moleküllerine az tepki göstermiştir. Pozitif frekans değerine kayma eğilimi yine yüzeyde moleküllerin salınmasından kaynaklanmaktadır.



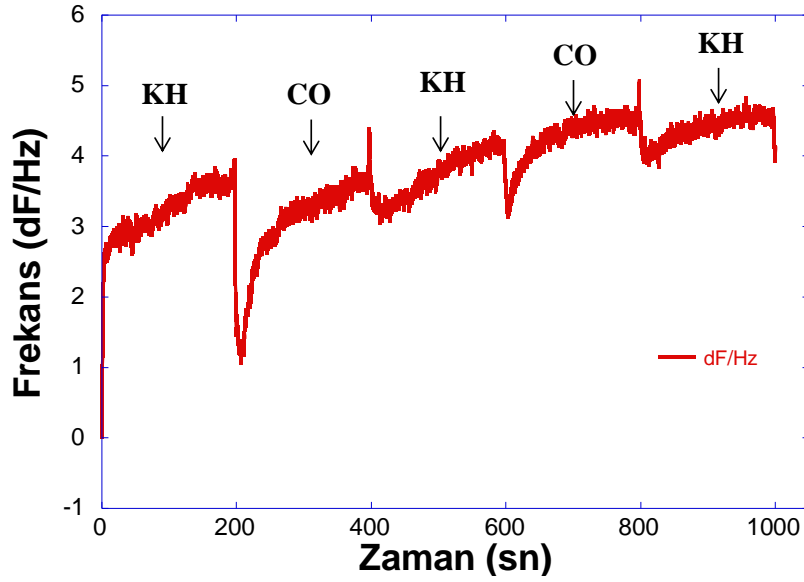
Şekil 324. GRP352 örneğinin periyodik kuru hava/CO gaz akışları altındaki zamana karşılık frekans değişim grafiği.

Aynı örnek kuru hava/CO₂ akışı altında da test edilmiş ve CO deneyiyle karşılaştırıldığında CO₂ moleküllerine daha iyi tepki verdiği görülmüştür (Şekil 325).



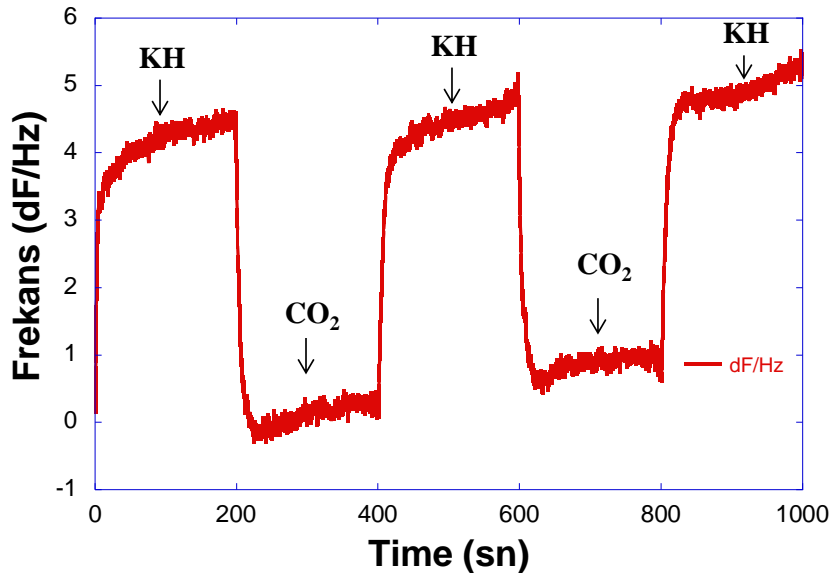
Şekil 325. GRP352 örneğinin periyodik kuru hava/CO₂ gaz akışları altındaki zamana karşılık frekans değişim grafiği.

Hidrojen plazma ile aşındırılan GRP344 örneği de 1000 sccmlik kuru hava/CO gaz akışlarına maruz bırakılmıştır. Şekil 326'da görüldüğü gibi, sensör CO moleküllerine az ama periyodik ve tekrarlanan tepkiler vermiştir.



Şekil 326. GRP344 örneğinin periyodik kuru hava/CO gaz akışları altındaki zamana karşılık frekans değişim grafiği.

GRP344 örneği ayrıca kuru hava/CO₂ akışlarına da maruz bırakıldığında, frekans değişiminin daha tutarlı, periyodik ve tekrarlanabilir olduğu görülmektedir (Şekil 327).

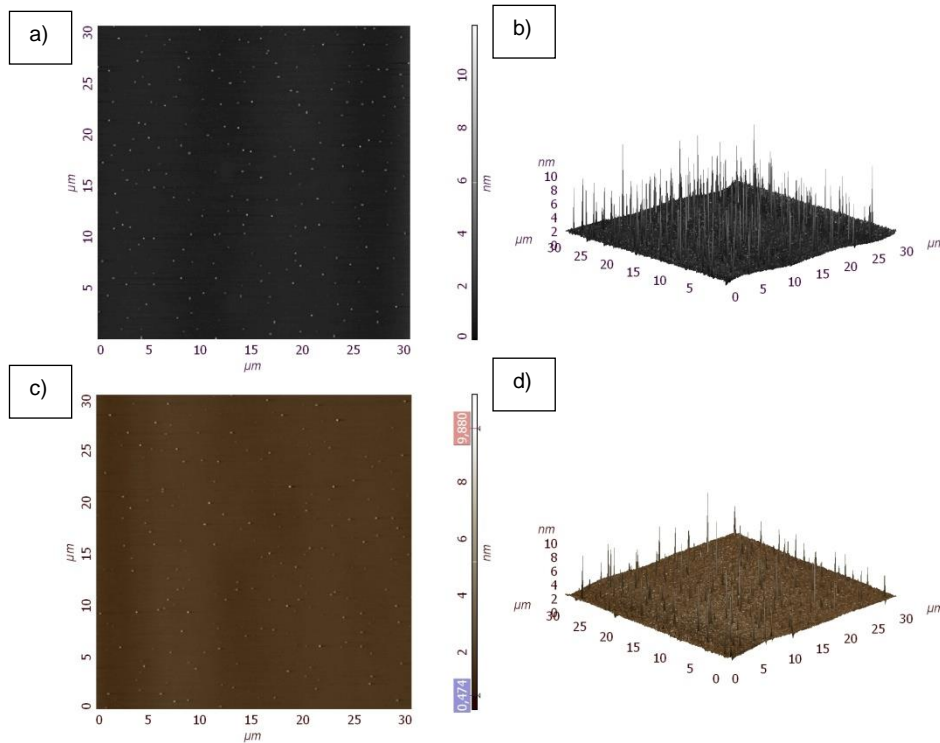


Şekil 327. GRP344 örneğinin periyodik kuru hava/CO₂ gaz akışları altındaki zamana karşılık frekans değişim grafiği.

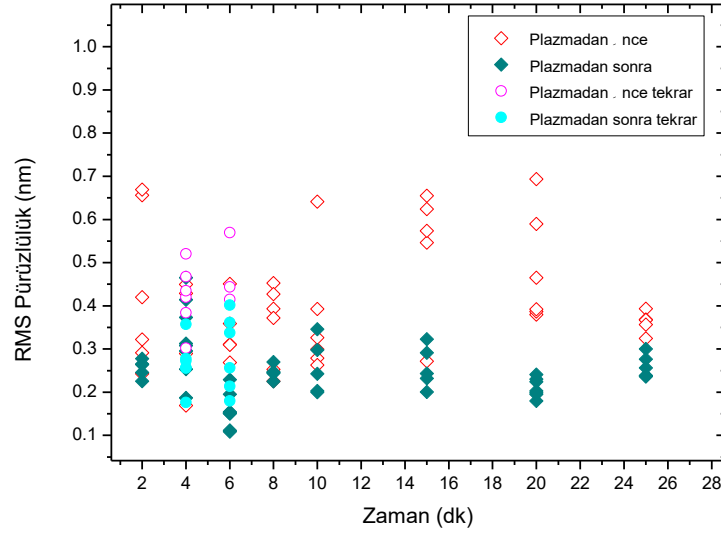
4.4 İNCE FİLM YÜZEYLERİNİN PLAZMA İLE MODİFİYE EDİLMESİ

Daha iyi kalitede grafen elde etmek için kullanılan silikon tabanlar üzerine tampon katmanlar büyütülmektedir. Tampon katmanlar üzerine büyütülen Fe, Ni, Cu gibi filmler ile tampon katman arasında zayıf bir çekim (genelde van der Waals) kuvveti mevcut olduğu için tampon katmanların yüzeyleri modifiye edilerek bu zayıf çekim kuvveti (yapışma veya filmin

yüzeyi ıslatması) güçlendirilebilir. Bu sebeple tampon katmanların yüzeyleri O₂ plazma ile modifiye edilmiştir. Bu çalışma dahilinde SiO₂ ve Cr yüzeyleri, proje kapsamında edinilen plazma sistemi ile O₂ plazmaya tabi tutulup AFM ile yüzey pürüzlülükleri belirlenmiş ve temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Bunun için Si (100) tabanlar elmas kesici ile ~5x5 mm²lik kare parçalara ayrıldı ve bunlar farklı sürelerle plazmaya tabi tutuldu. Tüm örneklerde arkaplan basıncı 36 mTorr ve plazma başlangıç basıncı 1044 mTorr'da sabit tutuldu. Uygulanan RF gücü olarak 29.6 W kullanıldı. Örnekler 2dk, 4dk, 6dk, 8dk, 10dk, 15dk, 20dk ve 25dk sürelerle plazmaya tabi tutulmuştur. Her örneğin 5 farklı bölgesinden, plazmadan önce ve plazmadan sonra AFM (atomik kuvvet mikroskobu) ile görüntü alınmış ve RMS pürüzlülükleri hesaplanmıştır (**Şekil 328**). Hesaplanan RMS pürüzlülük değerlerinin örneklere uygulanan plazma sürelerine bağlı olarak değişimi grafikleştirilmiştir (**Şekil 329**). Bu grafikte örneklerin plazma öncesindeki RMS değerleri kırmızı boş kutucuklar ile plazmadan sonraki RMS pürüzlülük değerleri mavi kutucuklar ile temsil edilmiştir, pembe boş küreler aynı parametrelerin tekrar edilmiş plazma öncesi RMS pürüzlülük değerlerini açık mavi dolu küreler ise tekrar edilmiş plazma sonrası RMS pürüzlülük değerlerini göstermektedir. Grafiğe göre Si yüzeyine plazma uygulandığında plazmaya maruz bırakma zamanından bağımsız olarak örneklerin RMS pürüzlülük değerlerinin düştüğü gözlenmiştir.

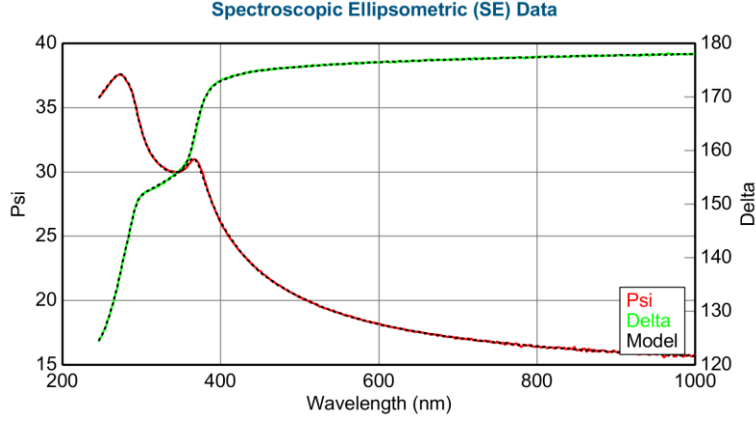


Şekil 328. si10p1 örneğinin a) plazma modifikasyonu öncesi alınan iki boyutlu, ve b) üç boyutlu, c) plazma modifikasyonundan sonra başka bir bölgeden alınan iki boyutlu ve d) üç boyutlu görüntüleri.

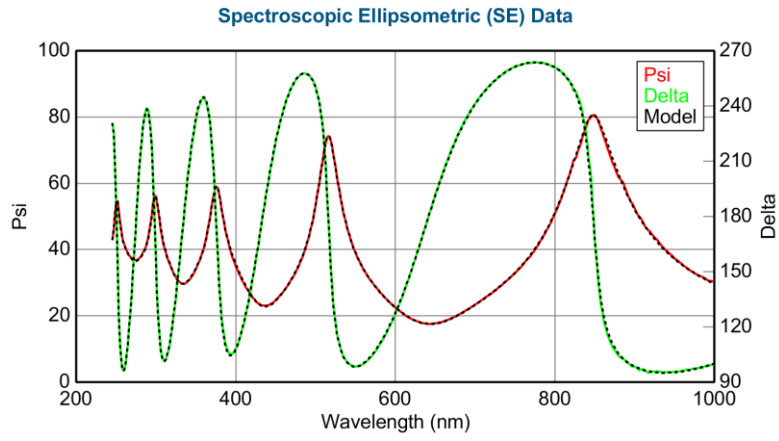


Şekil 329. SiO₂ yüzeyinin plazma öncesi ve plazma sonrası RMS pürüzlülük değerlerinin zamana bağlı grafiği. İçi boş küre ve kareler plazma öncesini temsil etmekte ve içi dolu küre ve kareler plazma sonrası temsil etmektedir.

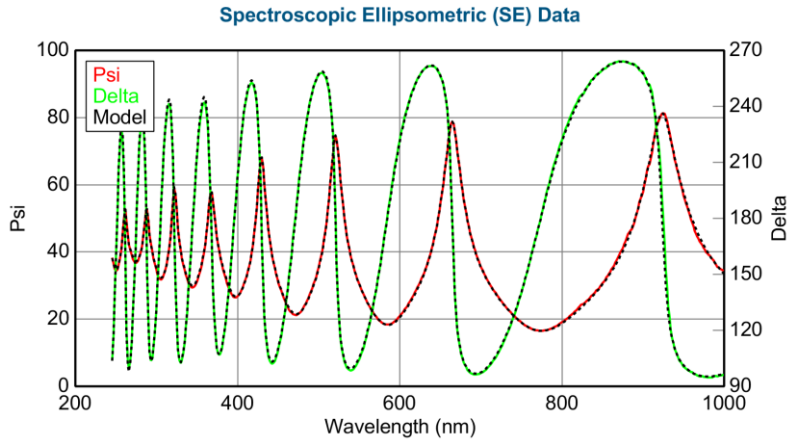
Silikon örnekler plazma uygulandıktan sonra temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Temas açısı yüzeyin oksidasyonu hakkında bilgi vermektedir. Temas açısı ölçümleri için 3 farklı kalınlıkta silikon ince film kullanılmıştır. Bunlardan Si1 örneği satın alınan 2" lik (100) örneğidir. Bu örnek zamanla kendiliğinden oksitlenmiştir. Oksit kalınlığı Elipsometri spektroskopisi Psi ve Delta grafikleri fit edilerek hesaplanmıştır (**Şekil 330**). Bu ölçümlerden oksit kalınlığı 5 nm olarak bulunmuştur. Sio1 örneği ise 2" lik satın alınan Si (100) tabanın su buharı ile oksidasyon fırınında 2 saat süre ile oksitlenmesiyle elde edilmiştir. Oksit kalınlığı **Şekil 331** de görüldüğü gibi elipsometri Psi Delta eğrileri fit edilerek hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda oksit kalınlığı yaklaşık 500 nm olarak bulunmuştur. Sisioc1 örneği satın alınan 1um kalınlıkta termal oksite sahip örnektir. Bu örneğin zamanla oksitlenmesine karşın elipsometri ile kalınlığı hesaplanmıştır ve 1032 nm kalınlığa sahip olduğu bulunmuştur (**Şekil 332**). Elipsometre ölçümlerinin fitinden elde edilen SiO₂ kalınlıkları ve yüzey pürüzlülükleri **Tablo 36**'da verilmiştir.



Şekil 330. Si1 örneğinin fit edilmiş elipsometri Psi ve Delta grafikleri.



Şekil 331. Sio1 örneğinin fit edilmiş Elipsometri Psi ve Delta grafikleri.

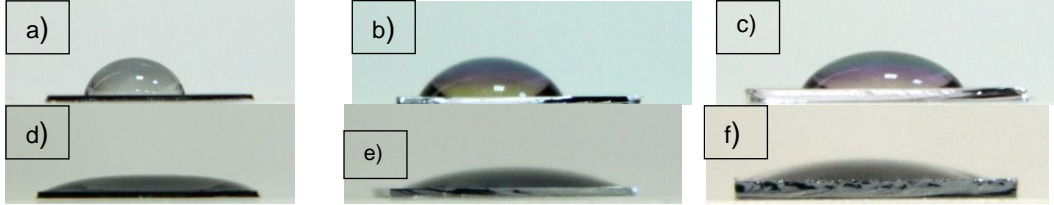


Şekil 332. Sio1c1 örneğinin elipsometri Psi ve Delta eğrileri.

Tablo 36. SiO₂ kalınlıkları.

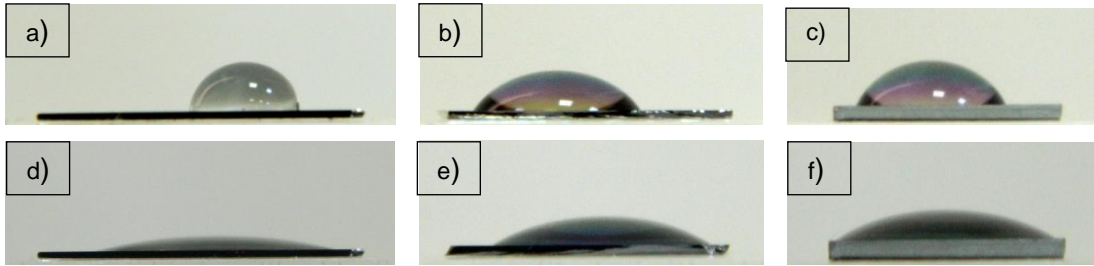
	İlk katman (nm)	İkinci katman (nm)	pürüzlülük (nm)
Si1	5		5,52
Sio1	202,74	355,92	7,38
Sio1c1	230,16	785,94	7,73

Bu üç farklı oksit kalınlığına sahip örnekler 6dk plazmaya tabi tutulmuştur. Bu örneklerin plazmadan önce ve plazmadan hemen sonra mikropipet yardımı ile üzerlerine 4 µl saf su damlatılmıştır, kesit fotoğrafları çekilmiştir ve temas açıları fotoğraflardan damlanın hem sağından hem solundan ölçülmüştür. **Şekil 333**'den temas açısının plazma yapıldıktan sonra oldukça artığı görülmektedir.



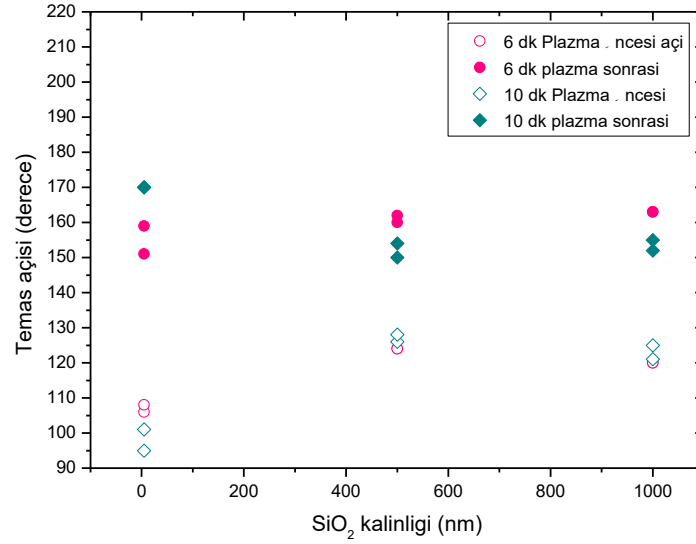
Şekil 333. Plazmaya 6dk maruz bırakılan a)si1op21 örneğinin plazmadan önce, b) sio1op12 örneğinin plazmadan önce, c) sio1op1 örneğinin plazmadan önce, d) si1op21 örneğinin plazmadan sonra, e) sio1op12 örneğinin plazmadan sonra ve f) sio1op1 örneğinin plazmadan sonra damla fotoğrafları.

Aynı örnekler daha sonra 10 dk plazmaya da tabi tutulmuştur. Bu örneklerde de 6dk lık örneklerde olduğu gibi plazmadan önce ve sonra üzerlerine 4ul lik saf su damlaları damlatılarak temas açıları ölçülmüştür. Damlalardaki açı farklılığı **Şekil 334**'de açık şekilde görülmektedir.



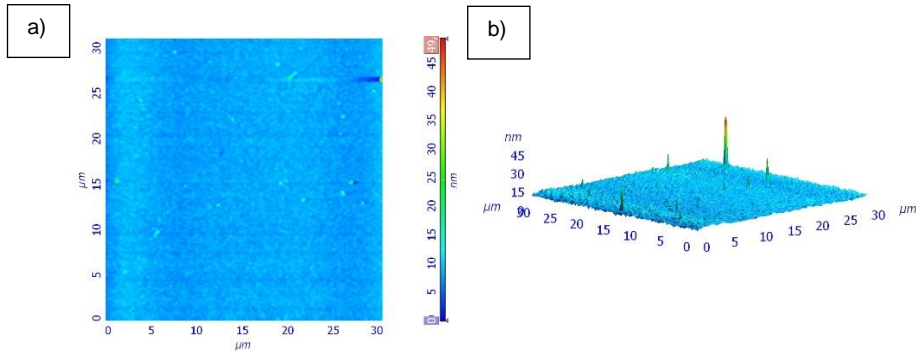
Şekil 334. Plazmaya 10dk maruz bırakılan a) si1op22 örneğinin plazmadan önce, b) sio1op13 örneğinin plazmadan önce, c) sio1op2 örneğinin plazmadan önce, d) si1op22 örneğinin plazmadan sonra, e) sio1op13 örneğinin plazmadan sonra ve f) sio1op2 örneğinin plazmadan sonra damla fotoğrafları.

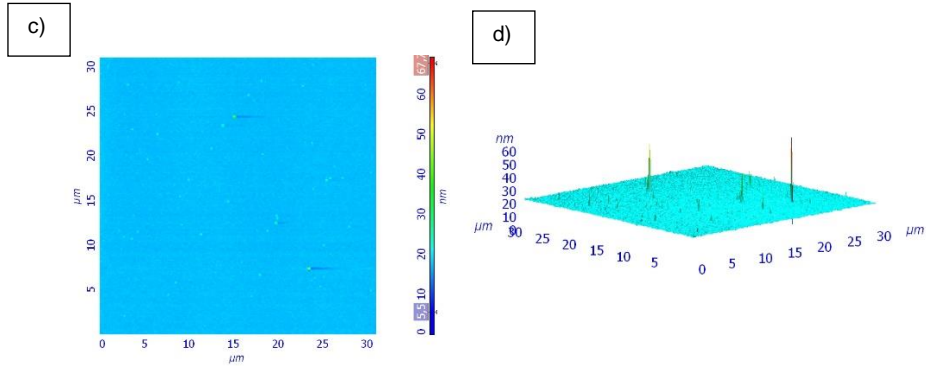
Plazmaya 6dk ve 10dk aynı koşullar da maruz bırakılan örneklerin ölçülen temas açılarının kalınlığa bağlı grafiği **Şekil 335**'de ki gibidir. Bu grafikten de görüldüğü gibi örneklerle plazma uygulandığında temas açılarının artığı ve örnek yüzeylerinin daha hidrofilik olduğu görülmüştür.



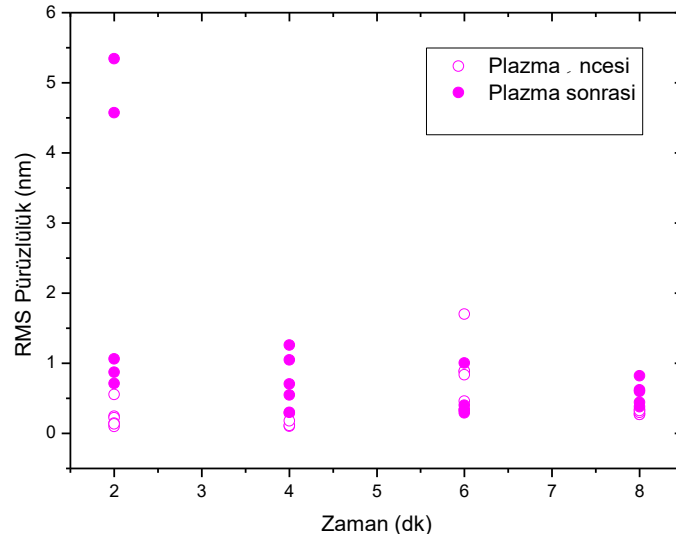
Şekil 335. Plazmaya 6dk ve 10dk maruz bırakılan SiO₂ örneklerin SiO₂ kalınlığına bağlı temas açısı.

Manyetik püskürtme yöntemi ile kaplanan Cr filmlerin yüzeylerine de oksijen plazma modifikasyonu uygulanmıştır. Plazma süresi 2dk, 4dk, 6dk ve 8dk tutularak plazma süresinin yüzey pürüzlülüğüne etkisi incelenmiştir. Her örneğin beş farklı yerden plazmadan önce ve sonra AFM verileri alınarak RMS pürüzlülük değerleri hesaplanmıştır. Altı dakika plazmaya maruz bırakılan Sisioalocr1op3 örneğinin plazma öncesi ve sonrası AFM fotoğrafları **Şekil 336**'de verilmektedir. RMS pürüzlülük değerinin zamana bağlı değişimi **Şekil 337**'de ki gibidir. İçi boş pembe çemberler plazma öncesi beş farklı noktadan hesaplanan RMS değerlerini, içi dolu pembe daireler ise plazmadan sonra beş farklı bölgeden hesaplanan RMS pürüzlülük değerlerini temsil etmektedir.





Şekil 336. Sioalocr10p4 örneğinin a) plazmadan önce iki boyutlu, b) plazmadan önce üç boyutlu, c) 6dk plazmadan sonra iki boyutlu ve d)6dk plazmadan sonra üç boyutlu AFM fotoğrafları.



Şekil 337. Sioalocr1 film yüzeyinin pürüzlülüğünün plazmaya maruz kalma zamanına göre değişimi.

Cr üzerine yapılan plazma süresine bağlı olarak yüzey modifikasyonuna kesin kanı oluşturacak bir sonuca ulaşılmamıştır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu kısımda proje çalışmalarını kapsamında elde edilen bilgiler verilecektir. Sonuçlar proje önerisinde verilen başarı ölçütleri ile de ilişkilendirilecektir.

5.1 İNCE FİLM BÜYÜTMELERİ

Proje kapsamında farklı büyütme koşullarında Nikel ince filmler büyütülmüştür. Tavlama işlemleri 30, 60 ve 90 dakika olarak üç farklı sürede yapılmıştır. XRD sonuçları, 60 ve 90

dakika tavlamanın, Ni (111) yöneliminin baskın hale gelmesini sağladığını göstermektedir. Tavlama süresinin yanında filmin kalınlığı ve büyütme süresince uygulanan gücün de tavlama sonucu erişilen tanecik boyutlarını etkilemektedir. Tanecik büyümesini yavaşlatan başka etkilere biri de tanecik sınırlarının hareketini engelleyen tavlama ile oluşan oyuklardır. Literatürde grafen büyütmesi için Ni (111) yöneliminin önemli olduğu ifade edilmektedir. Bu nedenle, bu yönelimde, tanecikleri daha büyük olan film daha büyük alan grafen büyütülebilmek için önemlidir. Kaplanan ince filmlerin tavlama öncesi ve sonrası alınan XRD sonuçlarına göre başarı ölçütlerinde de yer alan Cr adhezon katman ve Al_2O_3 tampon katman ile büyütülen filmlerin yüzey pürüzlülüğüne olumlu etki ettiği görülmüştür **(Başarı Ölçütleri - 1)**.

Ayrıca XRD sonuçları, tampon katman ne kadar ince olursa Ni filmin (111) yönelimini arttırmakta o kadar etkin olduğunu işaret etmektedir. Bununla birlikte filmin kalınlığının artması ve filmin örgü sabitinin azalmasıyla, gerilmenin azaldığı görülmüştür. Kaplama sırasında taban sıcaklığının $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılarak büyütülen ince filmlerde (200) yönelimin baskın olduğu görülmüş, bu filmlerde tampon katman kalınlığının yönelimde etkili olmadığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, Al_2O_3 tampon katmanının gerilmeyi azaltmada daha etkin olduğu söylenebilir. Ayrıca Ni(111) yöneliminin baskın olduğu örneklerin her biri için tavlama öncesi ve sonrası tanecik boyutlarındaki değişim hesaplanmış olup detaylı bir şekilde rapor edilmiştir.

5.2 FİMLERİN YAPISAL KARAKTERİZASYONU

5.2.1 AFM Sonuçları

Yapısal incelemelerde AFM ve SEM sonuçları birbiri ile oldukça uyumlu sonuçlar vermiştir. Tavlama sonucunda oluşan büyük topraklar ve Ni ile güçlü bir şekilde etkileşen AFM uçları nedeni ile AFM ölçümleri oldukça zorlukla gerçekleştirilmiştir. Termal tavlama sonrası polikristal Ni yüzeyi çok tanecikli bir görünüm almıştır. Tavlama yapılarak tanecik boyutu büyütülmüş ve Ni filmin topraklanması, yüzeye iyi yapışmaması nedeniyle yüzeyde büyük parçacıkların oluştuğu görülmektedir.

Tavllanmış ve tavlansız durumlarda, film kalınlığı arttığında, Ni parçacıklarının ortalama yüksekliği ve yüzey pürüzlülük değerleri de artmıştır. Ayrıca yüzey pürüzlülüğü (RMS değeri), ortalama Z değeri ve film kalınlığı arasında bir ilişki vardır. Fakat $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavlansız filmler de böyle bir ilişki tanımlamak mümkün olmamıştır. Sonuç olarak Al_2O_3 tampon katmanı yüzey pürüzlülüğünün ve ortalama tanecik yüksekliğinin azaltılmasında etkili olduğu söylenebilir **(Başarı Ölçütleri - 2)**.

5.2.2 SEM Sonuçları

Ni1-18 filmlerine uygulanan tavlama sıcaklığı grafen büyütmesinde kullanılan hidrokarbon kaynağının metan olmasından dolayı 900°C'de yapılmıştır. Ni20-36 filmlerine ise grafen büyütülmesinde hidrokarbon kaynağı metan yerine etilen olarak seçildiğinden uygulanan tavlama sıcaklıkları filmden filme farklılık göstermiş olup bu aralık 750°C ile 1000°C arasında tutulmuştur (**Başarı Ölçütleri - 6**). Etilen, metana göre daha az kararlı olduğu için dekompozisyonu daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Bu nedenle, önceki çalışmalardan farklı olarak Ni ince filmlerin tavlama işlemleri öncekilere nazaran daha düşük sıcaklık olan 850 °C sıcaklığında 150 sccm Ar ve 100 sccm H₂ gazı akışı altında 90 dakika boyunca yapılmıştır. Düşük güçte büyütülen filmlerde, Ni (111) yöneliminin baskın olduğunu, 850 °C' de 90 dakika tavlamanın kristal kaliteyi arttırdığını XRD ölçüm sonuçları ile kanıtlanmıştır. Ayrıca 390 nm kalınlıkta Ni filmlerin, etilen kullanımında grafen büyütme sıcaklığı olan 850 °C de kavlamadan kalabildiği gösterilmiştir (**Başarı Ölçütleri - 3**).

Tavlama süresinin yanında, daha önce bahsedildiği üzere, filmin kalınlığı da tavlama sonucu erişilen tanecik boyutlarını etkilemektedir. Ni20 filmi, Ni15 filmi ile yaklaşık olarak aynı kalınlığa sahiptir. Ni20 filmini Ni15 filminden ayıran en büyük özellik taban ile Ni film arasında tampon (Al₂O₃) ve adhesif (Cr) katman bulunmamasıdır. Oksit taban üzerine yapılan plazma oksidasyon çalışmasının, Al₂O₃/Cr filmin yapıştırıcı özelliği ile benzer sonuçlar verdiği gösterilmiştir (**Başarı Ölçütleri - 4**).

Tavlama öncesi film tanecikli yapıya sahipken, tavlama sonrası taneciklerin boyutunun arttığı görülmüştür. Tavlama ile birlikte toplam tane sınırı alanı azalmış ve malzemenin toplam enerjisinde bir azalma meydana gelmiştir. Sonuç olarak tanecik boyutundaki değişimin tavlama sıcaklığı, tavlama süresine, kaplama süresince uygulanan güç ve filmin kalınlığa bağlı olduğu gösterilmiştir.

Kaplama süresince iç stresi azaltmak ve kristalografik yırtılmaları engellemek için küçük tepelikler ve çukurlar oluşarak hacimsel yayılma meydana gelir. Ayrıca topaklanma film üzerinde boşlukların oluşmasına neden olur. Ni30 filminde tampon (Al₂O₃) ve adhesif (Cr) katman bulunmasına rağmen 900 °C' de 90 dakika tavlama işleminden sonra kümeler meydana gelmiş ve tanecik boyutları küçülmüştür. Bu nedenle grafen büyütme tepeli ve düzlüklerden oluşacağından geniş alan grafen büyümesinin gerçekleşemeyeceği yorumu yapılabilir.

Film-taban arasında yüzey gerilim enerjisini az olduğu ve taban yüzeyi ıslatmasının kullanılan ara katmanlardan daha iyileştirilmiş bir film elde edildiği gösterilmiştir. Benzer taban yapısına sahip filmler ile kıyaslandığında taneciklerin daha da genişlediği görülmüştür. Bunun sebebi ise SiO₂ katmanının doğal oksit katmanına göre, Al₂O₃ oksit tamponuyla daha iyi

bağ yapmasından ve nispeten kalın SiO₂ katmanının metal-silisit oluşumunu efektif bir şekilde engellemesinden olduğu düşünülmektedir.

Filmlere son olarak 900 °C' de ısıtma işlemi uygulanmıştır kaplanan tüm filmler arasında Al₂O₃ oksit tampon ve Cr yapışma katmanları olmasına rağmen tavlama sıcaklığı arttıkça filmin üzerinde difüzyondan kaynaklı meydana gelen topaklar artmış olup, kümeler meydana gelmiştir ancak tanecik boyutlarında fazla büyüme görülmemiştir.

Ni30 filmi proje kapsamında düşük güç uygulanarak kaplanan ince filmidir ve diğer filmler ile kıyaslandığında kaplama süresince uygulanan güç miktarının fazlalığının, film yüzeyinde oluşan topaklanma miktarı ile doğrudan ilişkili olduğu görüşünü desteklemektedir (**Başarı Ölçütleri - 7**). Dönem içerisinde kaplanan filmlerin tavlama işlemi sonrası SEM mikrografları göz önünde bulundurulduğunda, geniş alanlı grafen büyümesi için en uygun Ni film büyütme parametresi Ni30 örneğine ait olduğu saptanmıştır.

5.2.3 STM Ölçümleri

Bazı örnekler için yüzey karakterizasyonu STM ile de yapılmıştır. Farklı büyütme gücü, tampon ve adhesif katmanlardan oluşan 10 Ni film incelenmiştir. Ölçüm sonuçlarının AFM ve SEM sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür.

Ayrıca, SiO₂/Si üzerine transfer edilen katkısız ve N₂ katkılı grafenin STM ve STS ölçümleri alınmıştır. Bu sonuçlara göre katkısız grafen de birden fazla katman olduğu için bazı bölgeler de altıgen örgü diğer bölgelerde ise üçgen örgü yapısı açıkça görülmüştür. N₂ katkılı grafende katkılanmadan kaynaklı elektron saçılmaları artmış ve bu bölgeler daha parlak gözlemlenmiştir. STM sonuçları ile de grafen'in N₂ katkılanmasının başarıyla gerçekleştiği gösterilmiştir.

5.3 GRAFEN BÜYÜTÜLMÜŞ FİMLERİN ENERJİ DAĞITICI X-IŞINI SPEKTROSKOPİSİ (EDX) KARAKTERİZASYONU

Nikel ve Bakır filmler üzerinde büyütülen grafen örneklerine kompozisyon tayini için Taramalı Elektron Mikroskobu ile EDX ölçümleri yapılmıştır. EDX analizlerinde yüzeyde beklenildiği gibi grafenden kaynaklı karbon (C), SiO₂/Si tabanından gelen oksijen (O₂) ve silisyum (Si), yapışma katmanından gelen krom (Cr) ve geçiş metali olarak kullanılan nikel (Ni) ve bakır (Cu) gözlenmiştir.

5.4 XPS ÖLÇÜMLERİ

Proje kapsamında azot plazma ile katkılanan grafen örneklerinin yapısal analizi XPS ile yapılmıştır. Raman spektroskopisi sonuçları ile katkılama sonrası grafendeki kusurlu yapının

meydana geldiği gösterilmişti, bu kusurların azot atomları ile sağlandığı da XPS sonuçları ile desteklenmiştir. Ayrıca katkılama sırasında uygulanan plazma gücünün düşük olmasına rağmen plazma süresinin uzun tutulması ile azot atomlarının altıgen örgüye bağlandığı gösterilmiştir.

5.5 RAMAN SONUÇLARI

5.5.1 Ni Filmler Üzerine Metan ve Etilen (CH₄, C₂H₄) ile Grafen Büyütme

Farklı büyütme parametreleri kullanılarak kaplanmış ~400 nm kalınlıktaki Nikel ince filmler üzerine CH₄ ve C₂H₄ gazları kullanılarak grafen büyütme çalışmaları yapılmıştır. Kataliz film (taban) tavlama sırasında örneklerin oksitlenmesinden korunmak için Ar veya Ar ve H₂ birlikte kullanılmıştır. Grafen katman sayısını kontrol etmek için birçok büyütme parametresi çalışılmıştır. Ni ince filmlerin üzerine büyütülen grafenin katman sayısını kullanan hidrokarbon miktarı etkilediği gibi KBB evrelerinden biri olan soğutma aşamasındaki hız da etkilemektedir. Hızlı soğutma oranlarına sahip örneklerde Raman spektroskopisi sonuçlarına göre çoğunlukla çok katmanlı grafen ya da grafit olduğu görülmüştür. Bu eğilimin H₂ gazı kullanılmadığından dolayı olduğu düşünülmüştür ve büyütme parametrelerinde H₂ gazı büyütmenin tüm evrelerinde kullanılmıştır. Geniş alanda üretilebilen ve tekrarlanabilirliği olan grafen elde edilmek için büyütme parametrelerinde kullanılan gaz akış miktarları optimize edilerek yavaş soğutma hızı ile kaliteli grafen elde edilmiş olup her iki hidrokarbon kaynağı ile de başarılı sonuçlar elde edilmiştir (**Başarı Ölçütleri - 11**). Düşük sıcaklıkta (~850 °C ve altı) grafen büyütülmesi için metana göre daha düşük sıcaklıklarda dekompozite olan etilen gazı tercih edilmiş olup Raman spektroskopisi sonuçlarına göre de düşük sıcaklıkta ince film üzerinde geniş alanda grafen üretim gerçekleştirilmiştir. Ayrıca büyütme parametreleri ile geniş alan grafen büyütmesinin tekrarlanabilir olduğu gösterilmiştir (**Başarı Ölçütleri - 10**).

5.5.2 Cu Filmler Üzerine Metan ve Etilen (CH₄, C₂H₄) ile Grafen Büyütme

Proje kapsamında kaplanan ısı buharlaştırma ve magnetron püskürtme yöntemi ile büyütülen Cu ince filmler kullanılarak yapılan grafen büyütme çalışmalarında da hidrokarbon kaynağı olarak etilen ve metan gazları kullanılmıştır. Metan gazı kullanılarak yapılan grafen büyütme çalışmalarında Cu film örneklerinin hiç birinde grafen pikinin gözlemlenmemesinin büyütme sıcaklığının yüksek olmasından dolayı filmlerin kalitesinin (kalınlık azalması ile) düşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Etilen ile yapılan çalışmalarda ise düşük sıcaklıkta 800 °C ile 850 °C arası farklı oranlarda gaz akışları kullanılarak grafen büyütme

çalışmaları başarı ile gerçekleştirilmiştir. Raman Spektroskopisi sonuçlarına göre film üzerinde 800 °C' de kusurlu ve çok katman grafen büyürken, 850 °C' de hidrokarbon gaz akışı azaltılarak örnek üzerinde geniş alanda daha iyi kaliteye sahip grafen üretimi sağlanmıştır (**Başarı Ölçütleri - 10, 11 ve 12**).

5.5.3 Cu folyo Üzerine Metan, Etilen ve Alkol Türevleri (CH₄, C₂H₄, C₂H₆O, CH₃OH) ile Grafen Büyütme

Düşük karbon çözünürlüğüne sahip olması nedeniyle Cu folyo, genelde tek katman grafen üretimi için uygun bir tabandır. Cu folyo üzerinde de filmlerde olduğu gibi farklı hidrokarbon (etilen ve metan) ve alkol türevleri olan etanol ve metanol buharları ile başarılı bir şekilde geniş alan da yüksek kaliteye sahip grafen büyütülmesi sağlanmış olup, Raman Spektroskopisi ile karakterize edilmiştir (**Başarı Ölçütleri - 8**). Proje kapsamında hem atmosferik basınç KBB hem de düşük basınç KBB yöntemleri ile Cu folyo üzerinde grafen büyütme çalışmaları ile basınç ve gaz akışları değiştirilerek geniş alan yüksek kalite grafen elde edilmesine çalışılmış ve tekrarlanabilirliği olan optimum büyütme parametreleri bulunmuştur. Raman sonuçlarına göre Cu folyo üzerinde büyütme sıcaklığının, hidrokarbon gaz akışının ve büyütme zamanının uzun tutulduğu örneklerde genelde çok katman grafen, sıcaklıkla birlikte hidrokarbon gaz akışı ve büyütme zamanı azaltıldığında ise tek ya da iki katman grafen elde edilmiştir (**Başarı Ölçütleri - 11 ve 12**). Ayrıca atmosferik basınçta Cu folyo üzerinde metan gazı kullanılarak geniş alanda elde edilen grafene Raman haritalandırma yapılmış olup elde edilen sonuçlara göre yüzeyin homojen yapıya sahip olduğu gösterilmiştir.

5.5.4 KTT-KBB ile Grafen Büyütme

Proje kapsamında KT-KBB ile metan gazı kullanılarak düşük sıcaklıklarda (~680 °C) grafen büyütme çalışmaları yapılmıştır. Çalışma kapsamında H₂ gazı (50 sccm) ve kızgın tele uygulanan potansiyel fark (13.5 Volt) sabit tutulup, hidrokarbon gaz akışı ve grafen büyütme zamanı değiştirilerek çeşitli grafen büyütme denemeleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlarda oksit alıtış üzerinde KT-KBB ile geniş alanlı kusurlu grafen üretimi gerçekleştirilmiştir (**Başarı Ölçütleri – 9**).

5.5.5 Grafenin Azot ile katkılanması

Transfer işlemi gerçekleştirilen örneklerin N₂ ile katkılanması farklı plazma süresi, azot akışı ve plazma gücü ile sağlanmıştır. Raman Spektroskopisi ile azot katkılı grafenlerin G' ve G piklerinin şiddet oranları (I_G/I_G), D ve D' piklerinin şiddet oranları (I_D/I_D), D ve G piklerinin şiddet oranları (I_D/I_G) belirlenmiştir. Ayrıca grafenin katkılanması sonrası G' ve G piklerinde

meydana gelen kaymalar belirlenmiş olup dolaylı olarak örneğin elektronlarla (n-tipi) ya da boşluklar (p-tipi) ile katkılандığı tespit edilmiştir. Katkılama sonrası G' ve G piklerinde birbirlerine zıt yönde kayma meydana gelen örneklerin katkılanma parametreleri ile raporda detaylı olarak incelenmiş olup bu Raman spektroskopisi ölçüm sonuçlarına göre bu örneklerde grafenin n tipi katkılanmasının gerçekleştiği yorumu yapılmıştır (**Başarı Ölçütleri - 14**). Azot plazma ile yapılan katkılama işlemi sonrası altıgen örgüde meydana gelen kusurların homojen olarak dağılım gösterdiği örnek üzerinde yapılan Raman haritalandırma ile doğrulanmıştır.

5.5.6 Sıcaklığa bağlı Raman Ölçümü

Proje kapsamında Raman ölçümleri düşük sıcaklıklarda da (293 K, 250 K, 200 K, 120 K ve 80 K) gerçekleştirilmiştir. Çünkü düşük sıcaklıklarda fonon bantları daha dar ve şiddetlidir (sıcaklıkla genişleme etkisi). Ayrıca değişik safsızlık atomları düşük sıcaklıklarda taban durumundadırlar. Bunların üst enerji seviyeleri de sıcaklıkla beraber daha da keskinleşir. Bu sebeplerden dolayı düşük sıcaklıklarda yapılan ölçümler daha hassas ve detaylı bilgi verir. Proje kapsamında, çok katman, iki katman ve N₂ katkılı grafenlere sıcaklığa bağlı olarak Raman etkisi incelendiğinde, D, G ve G' pik pozisyonlarının değiştiği görülmüştür. Bunun sebebi, fonon frekansındaki değişimlerin örgü potansiyel enerjisinde harmonik olmayan terimlerin varlığıdır. Sonuç olarak, gözlemlenen sıcaklık etkisi iki şekilde açıklanabilir. Birincisi, fonon modlarının harmonik olmayan çiftlenmeden kaynaklanan Raman kayması, diğeri ise, kristalin ısı genleşmesinden gelen katkısıdır.

5.6 FTIR ÖLÇÜMLERİ

Safir katman üzerine transfer edilen grafene sonrasında N₂ plazma ile katkılama işlemi yapılmıştır. Katkılamada öncesi ve sonrası alınan Raman spektroskopisi ölçüm sonuçlarından elde edilen G ve G' piklerindeki kayma miktarı ve yönü incelendiğinde, katkılama parametreleri ile grafenin n tipi katkılanması gerçekleştirilmiştir. Ayrıca katkılama öncesi ve sonrası alınan FTIR ölçümlerine göre de katkılı grafenin optiksel geçirgenliğinde azalma görülmüş olup valans bandı maksimum eşdeğerinde kayma meydana gelmiştir. Grafenin elektronik ve optik yapısında gözlenen bu değişikliklerden dolayı katkılanmanın gerçekleştiği söylenebilir.

5.7 KONTAK AÇI ÖLÇÜMÜ

Kaliteli grafen üretmek için silikon tabanlar üzerine SiO₂ ve Cr gibi tampon katmanlar büyütülmüştür. Tampon katmanlar üzerine büyütülen Ni ve Cu gibi geçiş metal filmleri ile tampon katman arasında zayıf bir çekim kuvveti mevcut olduğu için tampon katmanların yüzeyleri O₂ plazma ile modifiye edilerek bu zayıf çekim kuvveti (yapışma veya filmin yüzeyi

ıslatması) güçlendirilmesine çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, örneklere plazma uygulandığında temas açılarının arttığı ve örnek yüzeylerinin daha hidrofilik olduğu görülmüştür.

5.8 E-IŞIN DEMETİ İŞLEMLERİ

E-ışın demeti litografi işlemi sonrasında altın elektrotların ve grafen'in işlenip mikrodizinler oluşturulması başarıyla gerçekleştirilmiştir (**Başarı Ölçütleri - 15**). Mikrodizin yapılarının içinden alınan Raman ölçüm sonuçları, grafen'in bu gölgelerden tamamen kalktığı ve bir miktar PMMA kalıntılarının var olduğunu göstermiştir. Mikrodizin dışında ki bölgelerde yüzeyin tamamen grafen olduğu gözlenmiştir. Ayrıca optik ve SEM görüntülerinden mikrodizinlerin yüzeyde düzgün bir şekilde oluştuğu görülmüştür.

5.9 GRAFEN UYGULAMALARI

5.9.1 Schotky Bariyer Uygulamaları

Proje kapsamında iki farklı SAMs molekülleri kullanılarak Grafen/SAMs/n-Si konfigürasyonun da Schottky diyot uygulamaları başarıyla gerçekleştirilmiştir (**Başarı Ölçütleri - 16**). n-Si yüzeyi SAMs ile yüzey modifikasyonu KPFM tekniğiyle doğrulanmıştır (**Başarı Ölçütleri - 13**). Elektriksel ölçümlerde, SAMs molekülleriyle modifiye edilmiş grafen diyotlar, modifiye edilmemiş grafen diyota göre daha iyi rektifiye karakteristiği gösterdiği gözlenmiştir. Bu ise Grafen/n-Si arasında moleküler dipol katman yaratılmasıyla grafen-SAMs arasında π -bağı oluşması ve enerji bariyerinin azalması ile SAMs molekülden grafene yük transferini kolaylaşması ile açıklanabilir. Kullanılan SAMs molekülleri arasında performans farklılığı mevcuttur. Çünkü MePIFA molekülü grafenle π - π etkileşimini sınırlayan hem metil grubu içerir hem de ekstra molekül zinciri bulundurur. Bu yüzden, bariyer yüksekliği ve seri direnç değerleri DPIFA SAM molekülün MePIFA ya göre daha düşük olduğu gözlenmiştir.

5.9.2 Grafen Bazlı Alan Etkili Transistör

Proje kapsamında, ITO/PMMA/Grafen/Au-Au ve Si/SiO₂/Grafen/Au-Au olmak üzere iki farklı konfigürasyon da grafen transistör başarıyla üretilmiştir (**Başarı Ölçütleri - 16**). Grafen'in tüm aktif kanalı kapladığı Raman sonuçlarıyla da doğrulanmıştır. Grafen transistörlerin farklı V_g lerde akaç-kaynak I_{ds} - V_{ds} grafiği ve transfer karakteristiği incelenmiş olup I_{ds} - V_{ds} grafiklerinde lineer davranış gözlenmiştir. Bu da tipik Au-grafen arasında omik kontak olduğunu gösterir. Grafen'in transfer karakteristiği ampibolar davranış gösterir ve Dirac noktasında iletkenliği minimum değere ulaşır. Transfer karakteristiğinin lineer kısmında elde edilen grafen alan etkili mobilite (μ) değerleri oksit bazlı grafen transistör için 2450 cm²/Vs, polimer bazlı grafen transistör için ise 405 cm²/Vs olarak hesaplanmıştır.

Grafen'in farklı mobiliteleri farklı dielektrik katmaları arasında yük yoğunluğu ile ilintilidir. Grafen hidrofilitiktir ve SiO₂ gibi oksit bazlı dielektrikler polar malzemelerdir. Bu yüzden grafen-SiO₂ polar dielektrik yapıları zayıf etkileşme, inhomojenlik ve delikli yapı gösterir. Bu tarz yapılar yüklerin saçılma noktaları olduğu için grafenin taşıyıcı mobilitelerini azaltırlar. Grafen-PMMA kontağı güçlü yapışma, yüksek stabilite ve van der Waals etkileşiminin SiO₂ ya göre yüksek olması nedeniyle polimer dielektrik yapıya sahip grafen'in alan etkili mobilite değeri daha yüksek çıkmıştır.

5.9.3 QCM Ölçümleri

QCM ölçümlerini özetlemek gerekirse, GRP403 ile gerçekleştirilen deneyler dışında, her örnek CO ve CO₂ gaz moleküllerine farklı tepkiler göstermiştir. En iyi sonuç GRP344 örneği ile CO₂ gaz ölçümünde elde edilmiştir. Grafenlere genel olarak CO gaz molekülleri kimyasal bağ yaparak daha kuvvetli bağlanmıştır ve dolayısıyla kuru hava geçişi ile bu moleküllerin koparılması zorlaşmıştır. Deneyler başka bir temizleyici gaz (Argon, azot gibi) ile tekrarlanabilir ve daha başarılı sonuçlar elde edilebilir.

Başarı ölçütleri yukarıda verildiği üzere büyük oranda (%94) gerçekleştirilmiştir. Başarı ölçütü - 5 teknik zorluklar nedeniyle gerçekleştirilememiştir.

Bu proje çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar ve deneyimler sonucunda, karşılaşılan sorunlar ve bunların çözümlerine yönelik öneriler aşağıda verilmiştir.

- ✓ Sıvı hidrokarbon kaynakları kullanılarak büyütülen grafenler için hazırlanmış olan Kimyasal Buhar Biriktirme kurulumunda hidrokarbonları gaz fazına dönüştürmek için ısıtıcı kullanılmıştır. Isıtıcıdan kaynaklanan sıcaklık farkından dolayı bazı örneklerde istenen sürekli gaz akışı, büyütme süresince sağlanamamıştır. Bu nedenle büyütme aşamasında sistemin toplam basıncında dalgalanmalar meydana gelmiştir. Grafen büyütme aşamasında sistem içerisine düzenli hidrokarbon akışı Argon gazı ile birlikte sağlanabilir.
- ✓ Grafen bazlı Schottky diyot üzerine ışık düşürülerek grafen bazlı fotodiyot üretimi, karakterizasyonu, optimizasyonu yapılabilir ve duyarlılık, fotokazanım ve kuantum verimi gibi parametreler belirlenebilir.
- ✓ Elde edilen oksit bazlı grafen transistör de mobilite değeri görece düşüktür. Mobilite değerini artırmak için yüzeye bir çekirdeklenme (PVA veya SAMs) katmanı atılarak

grafen-dielektrik ara yüzeyinde yüklerin tuzaklanması azaltılır ve böylece mobilite değeri artırılabilir.

KAYNAKLAR

- Akturk, A., and N. Goldsman. 2008. Electron transport and full-band electron-phonon interactions in graphene. *Journal of Applied Physics*. 103:053702.
- Arco, D., L. Gomez, Y. Zhang, A. Kumar, and C. Zhou. 2009. Synthesis, transfer, and devices of single-and few-layer graphene by chemical vapor deposition. *Nanotechnology, IEEE Transactions on*. 8:135-138.
- Bae, S., H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H.R. Kim, and Y.I. Song. 2010. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature nanotechnology*. 5:574-578.
- Balandin, A.A., S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C.N. Lau. 2008. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*. 8:902-907.
- Bertoni, G., L. Calmels, A. Altibelli, and V. Serin. 2005. First-principles calculation of the electronic structure and EELS spectra at the graphene/Ni (111) interface. *Physical Review B*. 71:075402.
- Bhaviripudi, S., X. Jia, M.S. Dresselhaus, and J. Kong. 2010. Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst. *Nano letters*. 10:4128-4133.
- Bi, H., S. Sun, F. Huang, X. Xie, and M. Jiang. 2012. Direct growth of few-layer graphene films on SiO₂ substrates and their photovoltaic applications. *Journal of Materials Chemistry*. 22:411-416.
- Blake, P., P.D. Brimicombe, R.R. Nair, T.J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L.A. Ponomarenko, S.V. Morozov, H.F. Gleeson, and E.W. Hill. 2008. Graphene-based liquid crystal device. *Nano letters*. 8:1704-1708.
- Bolotin, K.I., K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. Stormer. 2008. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*. 146:351-355.
- Bonaccorso, F., Z. Sun, T. Hasan, and A. Ferrari. 2010. Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*. 4:611-622.
- Cai, W., Y. Zhu, X. Li, R.D. Piner, and R.S. Ruoff. 2009. Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes. *Applied physics letters*. 95:123115.
- Calizo, I., A. Balandin, W. Bao, F. Miao, and C. Lau. 2007. Temperature dependence of the Raman spectra of graphene and graphene multilayers. *Nano letters*. 7:2645-2649.
- Carey, J., L. Ong, and S. Silva. 2003. Formation of low-temperature self-organized nanoscale nickel metal islands. *Nanotechnology*. 14:1223.
- Cassell, A.M., J.A. Raymakers, J. Kong, and H. Dai. 1999. Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*. 103:6484-6492.
- Celebi, K., M. Cole, K. Teo, and H. Park. 2011. Observations of early stage graphene growth on copper. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 15:K1-K4.
- Chen, J.-H., C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M.S. Fuhrer. 2008. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nature nanotechnology*. 3:206-209.

- Chen, S., W. Cai, R.D. Piner, J.W. Suk, Y. Wu, Y. Ren, J. Kang, and R.S. Ruoff. 2011. Synthesis and characterization of large-area graphene and graphite films on commercial Cu–Ni alloy foils. *Nano letters*. 11:3519-3525.
- Cho, H., C. Lee, I.S. Oh, S. Park, H.C. Kim, and M.J. Kim. 2012. Parametric study of methanol chemical vapor deposition growth for graphene. *Carbon letters*. 13:205-211.
- Cho, J., L. Gao, J. Tian, H. Cao, W. Wu, Q. Yu, E.N. Yitamben, B. Fisher, J.R. Guest, and Y.P. Chen. 2011. Atomic-scale investigation of graphene grown on Cu foil and the effects of thermal annealing. *ACS nano*. 5:3607-3613.
- Chung, M.G., D.H. Kim, H.M. Lee, T. Kim, J.H. Choi, J.-B. Yoo, S.-H. Hong, T.J. Kang, and Y.H. Kim. 2012. Highly sensitive NO₂ gas sensor based on ozone treated graphene. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 166:172-176.
- Ci, L., Z. Zhou, L. Song, X. Yan, D. Liu, H. Yuan, Y. Gao, J. Wang, L. Liu, and W. Zhou. 2003. Temperature dependence of resonant Raman scattering in double-wall carbon nanotubes. *Applied physics letters*. 82:3098-3100.
- Copel, M., M. Reuter, E. Kaxiras, and R. Tromp. 1989. Surfactants in epitaxial growth. *Physical review letters*. 63:632.
- Coraux, J., M. Engler, C. Busse, D. Wall, N. Buckanie, F.-J.M. Zu Heringdorf, R. Van Gastel, B. Poelsema, and T. Michely. 2009. Growth of graphene on Ir (111). *New Journal of Physics*. 11:023006.
- Cui, Y., Q. Fu, and X. Bao. 2010. Dynamic observation of layer-by-layer growth and removal of graphene on Ru (0001). *Physical Chemistry Chemical Physics*. 12:5053-5057.
- Daves, W., A. Krauss, V. Häublein, A.J. Bauer, and L. Frey. 2011. Enhancement of the stability of Ti and Ni ohmic contacts to 4H-SiC with a stable protective coating for harsh environment applications. *Journal of electronic materials*. 40:1990-1997.
- Dean, C., A. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, and K. Shepard. 2010. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature nanotechnology*. 5:722-726.
- Dedkov, Y.S., and M. Fonin. 2010. Electronic and magnetic properties of the graphene–ferromagnet interface. *New Journal of Physics*. 12:125004.
- Delgado, J.C. Graphene synthesis using alcohol precursors.
- Derbyshire, F., A. Presland, and D. Trimm. 1972. The formation of graphite films by precipitation of carbon from nickel foils. *Carbon*. 10:114-115.
- Derived, C. 2008. Ultrasoother Graphene Nanoribbon Semiconductors Li, Xiaolin; Wang, Xinran; Zhang, Li; Lee, Sangwon; Dai, Hongjie. *Science (Washington, DC, United States)*. 319:1229-1232.
- Dias, A., N. Bundaleski, E. Tatarova, F. Dias, M. Abrashev, U. Cvelbar, O. Teodoro, and J. Henriques. 2016. Production of N-graphene by microwave N₂-Ar plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 49:055307.
- Dong, X., P. Wang, W. Fang, C.-Y. Su, Y.-H. Chen, L.-J. Li, W. Huang, and P. Chen. 2011. Growth of large-sized graphene thin-films by liquid precursor-based chemical vapor deposition under atmospheric pressure. *Carbon*. 49:3672-3678.
- Dorgan, V.E., M.-H. Bae, and E. Pop. 2010. Mobility and saturation velocity in graphene on SiO₂. *arXiv preprint arXiv:1005.2711*.
- Emtsev, K.V., A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S.A. Reshanov, and J. Röhr. 2009. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature materials*. 8:203-207.
- Eom, D., D. Prezzi, K.T. Rim, H. Zhou, M. Lefenfeld, S. Xiao, C. Nuckolls, M.S. Hybertsen, T.F. Heinz, and G.W. Flynn. 2009. Structure and electronic properties of graphene nanoislands on Co (0001). *Nano letters*. 9:2844-2848.
- Fasolino, A., J. Los, and M.I. Katsnelson. 2007. Intrinsic ripples in graphene. *Nature materials*. 6:858-861.
- Ferrari, A., J. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. Novoselov, and S. Roth. 2006. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*. 97:187401.

- Firebaugh, S.L., K.F. Jensen, and M.A. Schmidt. 1998. Investigation of high-temperature degradation of platinum thin films with an in situ resistance measurement apparatus. *Microelectromechanical Systems, Journal of*. 7:128-135.
- Fowler, J.D., M.J. Allen, V.C. Tung, Y. Yang, R.B. Kaner, and B.H. Weiller. 2009. Practical chemical sensors from chemically derived graphene. *Acs Nano*. 3:301-306.
- Frank, I., D.M. Tanenbaum, A. Van der Zande, and P.L. McEuen. 2007. Mechanical properties of suspended graphene sheets. *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 25:2558-2561.
- Gao, L., J.R. Guest, and N.P. Guisinger. 2010. Epitaxial graphene on Cu (111). *Nano letters*. 10:3512-3516.
- Geim, A.K. 2009. Graphene: status and prospects. *science*. 324:1530-1534.
- Geim, A.K. 2011. Nobel Lecture: Random walk to graphene. *Reviews of modern physics*. 83:851.
- Geim, A.K., and K.S. Novoselov. 2007. The rise of graphene. *Nature materials*. 6:183-191.
- Geng, D., B. Wu, Y. Guo, B. Luo, Y. Xue, J. Chen, G. Yu, and Y. Liu. 2013. Fractal etching of graphene. *Journal of the American Chemical Society*. 135:6431-6434.
- Gómez-Navarro, C., R.T. Weitz, A.M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, and K. Kern. 2007. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano letters*. 7:3499-3503.
- Gomez De Arco, L., Y. Zhang, C.W. Schlenker, K. Ryu, M.E. Thompson, and C. Zhou. 2010. Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics. *ACS nano*. 4:2865-2873.
- Gomez de Arco, L.M. 2010. Graphene and carbon nanotubes: synthesis, characterization and applications for beyond silicon electronics.
- Gong, Y., X. Zhang, G. Liu, L. Wu, X. Geng, M. Long, X. Cao, Y. Guo, W. Li, and J. Xu. 2012. Layer-Controlled and Wafer-Scale Synthesis of Uniform and High-Quality Graphene Films on a Polycrystalline Nickel Catalyst. *Advanced Functional Materials*. 22:3153-3159.
- Guermoune, A., T. Chari, F. Popescu, S.S. Sabri, J. Guillemette, H.S. Skulason, T. Szkopek, and M. Siaj. 2011. Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors. *Carbon*. 49:4204-4210.
- Guo, B., L. Fang, B. Zhang, and J.R. Gong. 2011. Graphene doping: a review. *Insciences J*. 1:80-89.
- Han, M.Y., B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim. 2007. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical review letters*. 98:206805.
- Hawaldar, R., P. Merino, M. Correia, I. Bdikin, J. Grácio, J. Méndez, J. Martín-Gago, and M.K. Singh. 2012. Large-area high-throughput synthesis of monolayer graphene sheet by Hot Filament Thermal Chemical Vapor Deposition. *Scientific reports*. 2.
- Hayashi, K., S. Sato, M. Ikeda, C. Kaneta, and N. Yokoyama. 2012. Selective graphene formation on copper twin crystals. *Journal of the American Chemical Society*. 134:12492-12498.
- Hernandez, Y., V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. McGovern, B. Holland, M. Byrne, and Y.K. Gun'Ko. 2008. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature nanotechnology*. 3:563-568.
- Howsare, C.A., X. Weng, V. Bojan, D. Snyder, and J.A. Robinson. 2012. Substrate considerations for graphene synthesis on thin copper films. *Nanotechnology*. 23:135601.
- Hu, Y., and X. Sun. 2013. Chemically Functionalized Graphene and Their Applications in Electrochemical Energy Conversion and Storage. *Advances in Graphene Science; Aliofkhazraei, M., Ed.; INTECH*.
- Huang, B., Z. Li, Z. Liu, G. Zhou, S. Hao, J. Wu, B.-L. Gu, and W. Duan. 2008. Adsorption of gas molecules on graphene nanoribbons and its implication for nanoscale molecule sensor. *The Journal of Physical Chemistry C*. 112:13442-13446.

- Huang, L., Q. Chang, G. Guo, Y. Liu, Y. Xie, T. Wang, B. Ling, and H. Yang. 2012. Synthesis of high-quality graphene films on nickel foils by rapid thermal chemical vapor deposition. *Carbon*. 50:551-556.
- Hummers Jr, W.S., and R.E. Offeman. 1958. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 80:1339-1339.
- Iwasaki, T., H.J. Park, M. Konuma, D.S. Lee, J.H. Smet, and U. Starke. 2010. Long-range ordered single-crystal graphene on high-quality heteroepitaxial Ni thin films grown on MgO (111). *Nano letters*. 11:79-84.
- Jacobberger, R.M., and M.S. Arnold. 2013. Graphene growth dynamics on epitaxial copper thin films. *Chemistry of Materials*. 25:871-877.
- Jin, Z., T.P. McNicholas, C.-J. Shih, Q.H. Wang, G.L. Paulus, A.J. Hilmer, S. Shimizu, and M.S. Strano. 2011. Click chemistry on solution-dispersed graphene and monolayer CVD graphene. *Chemistry of Materials*. 23:3362-3370.
- Jorio, A., M.S. Dresselhaus, R. Saito, and G. Dresselhaus. 2010. Raman spectroscopy in graphene related systems. John Wiley & Sons.
- Kamiko, M., H. Mizuno, H. Chihaya, J.-H. Xu, I. Kojima, and R. Yamamoto. 2004. Ag-enhanced layered growth in Fe (100) homoepitaxy. *Applied Surface Science*. 222:116-124.
- Kılıç, E., F. Köseoğlu, and H. Yılmaz. 1992. Enstrümantal Analiz İlkeleri. *Diferansiyel Taramalı Kalorimetri*. 805.
- Kim, E.S., H.-J. Shin, S.-M. Yoon, G.H. Han, S.J. Chae, J.J. Bae, F. Gunes, J.-Y. Choi, and Y.H. Lee. 2011. Low-temperature graphene growth using epochal catalyst of PdCo alloy. *Applied physics letters*. 99:223102.
- Kim, K.K., A. Reina, Y. Shi, H. Park, L.-J. Li, Y.H. Lee, and J. Kong. 2010. Enhancing the conductivity of transparent graphene films via doping. *Nanotechnology*. 21:285205.
- Kim, K.S., Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B.H. Hong. 2009. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*. 457:706-710.
- Kinaret, J., V. Falko, A. Ferrari, A. Helman, J. Kivioja, D. Neumaier, K. Novoselov, V. Palermo, and S. Roche. GRAPHENE-CA. *Coordination Action for Graphene-Driven Revolutions in ICT and Beyond Coordination and support action WP3 Defining the Research Agenda, Deliverable*. 3.
- Kumar, R., D. Varandani, and B. Mehta. 2016. Nanoscale interface formation and charge transfer in graphene/silicon Schottky junctions; KPFM and CAFM studies. *Carbon*. 98:41-49.
- Kuzmenko, A., E. Van Heumen, F. Carbone, and D. Van Der Marel. 2008. Universal optical conductance of graphite. *Physical review letters*. 100:117401.
- Lazzeri, M., C. Attaccalite, L. Wirtz, and F. Mauri. 2008. Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion: Failure of LDA and GGA DFT functionals in graphene and graphite. *Physical Review B*. 78:081406.
- Lee, J.M., H.Y. Jeong, and W.I. Park. 2010a. Large-scale synthesis of graphene films by Joule-heating-induced chemical vapor deposition. *Journal of electronic materials*. 39:2190-2195.
- Lee, S., K. Lee, and Z. Zhong. 2010b. Wafer scale homogeneous bilayer graphene films by chemical vapor deposition. *Nano letters*. 10:4702-4707.
- Lenski, D.R., and M.S. Fuhrer. 2011. Raman and optical characterization of multilayer turbostratic graphene grown via chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*. 110:013720.
- Levendorf, M.P., C.S. Ruiz-Vargas, S. Garg, and J. Park. 2009. Transfer-free batch fabrication of single layer graphene transistors. *Nano letters*. 9:4479-4483.
- Li, P.C. 1961. Preparation of single-crystal graphite from melts.
- Li, Q., H. Chou, J.-H. Zhong, J.-Y. Liu, A. Dolocan, J. Zhang, Y. Zhou, R.S. Ruoff, S. Chen, and W. Cai. 2013. Growth of adlayer graphene on Cu studied by carbon isotope labeling. *Nano letters*. 13:486-490.



- Li, X., W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, and E. Tutuc. 2009a. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*. 324:1312.
- Li, X., W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, and E. Tutuc. 2009b. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*. 324:1312-1314.
- Li, X., Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R.D. Piner, L. Colombo, and R.S. Ruoff. 2009c. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. *Nano letters*. 9:4359-4363.
- Liao, L., J. Bai, R. Cheng, Y.-C. Lin, S. Jiang, Y. Qu, Y. Huang, and X. Duan. 2010a. Sub-100 nm channel length graphene transistors. *Nano letters*. 10:3952-3956.
- Liao, L., Y.-C. Lin, M. Bao, R. Cheng, J. Bai, Y. Liu, Y. Qu, K.L. Wang, Y. Huang, and X. Duan. 2010b. High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate. *Nature*. 467:305-308.
- Liu, N., Z. Pan, L. Fu, C. Zhang, B. Dai, and Z. Liu. 2011. The origin of wrinkles on transferred graphene. *Nano Research*. 4:996-1004.
- Liu, S., and C.R. Loper. 1991. The formation of kish graphite. *Carbon*. 29:547-555.
- Liu, W., Z. Wang, Q. Shi, J. Yang, and F. Liu. 2009. Band-gap scaling of graphene nanohole superlattices. *Physical Review B*. 80:233405.
- Liu, Z., A.A. Bol, and W. Haensch. 2010. Large-scale graphene transistors with enhanced performance and reliability based on interface engineering by phenylsilane self-assembled monolayers. *Nano letters*. 11:523-528.
- Lu, C.-C., Y.-C. Lin, C.-H. Yeh, J.-C. Huang, and P.-W. Chiu. 2012. High mobility flexible graphene field-effect transistors with self-healing gate dielectrics. *ACS nano*. 6:4469-4474.
- Luo, Z., S. Lim, Z. Tian, J. Shang, L. Lai, B. MacDonald, C. Fu, Z. Shen, T. Yu, and J. Lin. 2011. Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property. *Journal of Materials Chemistry*. 21:8038-8044.
- Lv, R., Q. Li, A.R. Botello-Méndez, T. Hayashi, B. Wang, A. Berkdemir, Q. Hao, A.L. Elías, R. Cruz-Silva, and H.R. Gutiérrez. 2012. Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing. *Scientific reports*. 2.
- Madito, M., A. Bello, J. Dangbegnon, C. Oliphant, W. Jordaan, D. Momodu, T. Masikhwa, F. Barzegar, M. Fabiane, and N. Manyala. 2016. A dilute Cu (Ni) alloy for synthesis of large-area Bernal stacked bilayer graphene using atmospheric pressure chemical vapour deposition. *Journal of Applied Physics*. 119:015306.
- Martín, A., and A. Escarpa. 2014. Graphene: the cutting-edge interaction between chemistry and electrochemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*.
- Marx, K.A. 2003. Quartz crystal microbalance: a useful tool for studying thin polymer films and complex biomolecular systems at the solution-surface interface. *Biomacromolecules*. 4:1099-1120.
- Mattevi, C., H. Kim, and M. Chhowalla. 2011. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*. 21:3324-3334.
- Mermin, N.D., and H. Wagner. 1966. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models. *Physical review letters*. 17:1133.
- Meyer, J.C., A.K. Geim, M. Katsnelson, K. Novoselov, T. Booth, and S. Roth. 2007. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*. 446:60-63.
- Mohanty, N., and V. Berry. 2008. Graphene-based single-bacterium resolution biodevice and DNA transistor: interfacing graphene derivatives with nanoscale and microscale biocomponents. *Nano letters*. 8:4469-4476.
- Moreau, E., F. Ferrer, D. Vignaud, S. Godey, and X. Wallart. 2010. Graphene growth by molecular beam epitaxy using a solid carbon source. *physica status solidi (a)*. 207:300-303.

- Morozov, S., K. Novoselov, M. Katsnelson, F. Schedin, D. Elias, J. Jaszczak, and A. Geim. 2008. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical Review Letters*. 100:016602.
- Nair, R., P. Blake, A. Grigorenko, K. Novoselov, T. Booth, T. Stauber, N. Peres, and A. Geim. 2008. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*. 320:1308-1308.
- Neto, A.C., F. Guinea, N. Peres, K.S. Novoselov, and A.K. Geim. 2009. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*. 81:109.
- Nie, S., J.M. Wofford, N.C. Bartelt, O.D. Dubon, and K.F. McCarty. 2011. Origin of the mosaicity in graphene grown on Cu (111). *Physical Review B*. 84:155425.
- Novoselov, K.S., A.K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, and A. Firsov. 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 306:666-669.
- Oshima, H., Y. Suzuki, T. Shimazu, and S. Maruyama. 2008. Novel and simple synthesis method for submillimeter long vertically aligned single-walled carbon nanotubes by no-flow alcohol catalytic chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*. 47:1982.
- Oznuluer, T., E. Pince, E.O. Polat, O. Balci, O. Salihoglu, and C. Kocabas. 2011. Synthesis of graphene on gold. *Applied physics letters*. 98:183101.
- Panchakarla, L., K. Subrahmanyam, S. Saha, A. Govindaraj, H. Krishnamurthy, U. Waghmare, and C. Rao. 2009. Synthesis, structure, and properties of boron-and nitrogen-doped graphene. *Advanced Materials*. 21:4726.
- Paul, R.K., S. Badhulika, N.M. Saucedo, and A. Mulchandani. 2012. Graphene nanomesh as highly sensitive chemiresistor gas sensor. *Analytical chemistry*. 84:8171-8178.
- Pinto, H., R. Jones, J. Goss, and P. Briddon. 2010. Mechanisms of doping graphene. *physica status solidi (a)*. 207:2131-2136.
- Rasool, H.I., E.B. Song, M.J. Allen, J.K. Wassei, R.B. Kaner, K.L. Wang, B.H. Weiller, and J.K. Gimzewski. 2010. Continuity of graphene on polycrystalline copper. *Nano letters*. 11:251-256.
- Reddy, K.M., A.D. Gledhill, C.-H. Chen, J.M. Drexler, and N.P. Padture. 2011. High quality, transferrable graphene grown on single crystal Cu (111) thin films on basal-plane sapphire. *Applied physics letters*. 98:113117.
- Reina, A., X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, and J. Kong. 2008. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Letters*. 9:30-35.
- Reina, A., S. Thiele, X. Jia, S. Bhaviripudi, M.S. Dresselhaus, J.A. Schaefer, and J. Kong. 2009. Growth of large-area single-and bi-layer graphene by controlled carbon precipitation on polycrystalline Ni surfaces. *Nano Research*. 2:509-516.
- Rha, J., and J. Park. 1997. Stability of the grain configurations of thin films—a model for agglomeration. *Journal of Applied Physics*. 82:1608-1616.
- Rujirawat, S., L. Almeida, Y. Chen, S. Sivananthan, and D.J. Smith. 1997. High quality large-area CdTe (211) B on Si (211) grown by molecular beam epitaxy. *Applied physics letters*. 71:1810-1812.
- Rybin, M., A. Pereyaslavtsev, T. Vasilieva, V. Myasnikov, I. Sokolov, A. Pavlova, E. Obraztsova, A. Khomich, V. Ralchenko, and E. Obraztsova. 2016. Efficient nitrogen doping of graphene by plasma treatment. *Carbon*. 96:196-202.
- Schedin, F., A. Geim, S. Morozov, E. Hill, P. Blake, M. Katsnelson, and K. Novoselov. 2007. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature materials*. 6:652-655.
- Schiros, T., D. Nordlund, L. Pálová, D. Prezzi, L. Zhao, K.S. Kim, U. Wurstbauer, C. Gutiérrez, D. Delongchamp, and C. Jaye. 2012. Connecting dopant bond type with electronic structure in N-doped graphene. *Nano letters*. 12:4025-4031.
- Seshan, K. 2012. Handbook of thin film deposition. William Andrew.

- Shi, Z., R. Yang, L. Zhang, Y. Wang, D. Liu, D. Shi, E. Wang, and G. Zhang. 2011. Patterning Graphene with Zigzag Edges by Self-Aligned Anisotropic Etching. *Advanced Materials*. 23:3061-3065.
- Stankovich, S., D.A. Dikin, G.H. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, and R.S. Ruoff. 2006. Graphene-based composite materials. *Nature*. 442:282-286.
- Su, C.-Y., A.-Y. Lu, C.-Y. Wu, Y.-T. Li, K.-K. Liu, W. Zhang, S.-Y. Lin, Z.-Y. Juang, Y.-L. Zhong, and F.-R. Chen. 2011. Direct formation of wafer scale graphene thin layers on insulating substrates by chemical vapor deposition. *Nano letters*. 11:3612-3616.
- Sun, Z., Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, and J.M. Tour. 2010. Growth of graphene from solid carbon sources. *Nature*. 468:549-552.
- Sur, U.K., and J. Chowdhury. 2013. Surface-enhanced Raman scattering: overview of a versatile technique used in electrochemistry and nanoscience. *Curr. Sci*. 105:923-939.
- Sutter, P., J.T. Sadowski, and E. Sutter. 2009. Graphene on Pt (111): Growth and substrate interaction. *Physical Review B*. 80:245411.
- Sutter, P.W., J.-I. Flege, and E.A. Sutter. 2008. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nature materials*. 7:406-411.
- Sze, S.M., and K.K. Ng. 2006. Physics of semiconductor devices. John wiley & sons.
- Şahin, H., and R.T. Senger. 2008. First-principles calculations of spin-dependent conductance of graphene flakes. *Physical Review B*. 78:205423.
- Teo, K., M. Chhowalla, G. Amaratunga, W. Milne, D. Hasko, G. Pirio, P. Legagneux, F. Wyczisk, and D. Pribat. 2001. Uniform patterned growth of carbon nanotubes without surface carbon. *Applied Physics Letters*. 79:1534-1536.
- Terrones, M., A.R. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, F. López-Urías, Y.I. Vega-Cantú, F.J. Rodríguez-Macías, A.L. Elías, E. Muñoz-Sandoval, A.G. Cano-Márquez, and J.-C. Charlier. 2010. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today*. 5:351-372.
- Thiele, S., A. Reina, P. Healey, J. Kedzierski, P. Wyatt, P.-L. Hsu, C. Keast, J. Schaefer, and J. Kong. 2009. Engineering polycrystalline Ni films to improve thickness uniformity of the chemical-vapor-deposition-grown graphene films. *Nanotechnology*. 21:015601.
- Thompson, C.V., and R. Carel. 1996. Stress and grain growth in thin films. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 44:657-673.
- Thornton, J.A., and D. Hoffman. 1989. Stress-related effects in thin films. *Thin solid films*. 171:5-31.
- Thron, A., P. Greene, K. Liu, and K. van Benthem. 2011. Wetting-Dewetting Transitions of Ultrathin Nickel Films Deposited on Silicon (100) Substrates. *Microscopy and Microanalysis*. 17:1328-1329.
- Tiggelaar, R., R. Sanders, A. Groenland, and J. Gardeniers. 2009. Stability of thin platinum films implemented in high-temperature microdevices. *Sensors and actuators A: Physical*. 152:39-47.
- Tománek, D., A. Jorio, M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus. 2008. Introduction to the important and exciting aspects of carbon-nanotube science and technology. In *Carbon Nanotubes*. Springer. 1-12.
- Trinsoutrot, P., L. Dardenne, H. Vergnes, and B. Caussat. 2014. Graphene synthesis on copper from ethylene by Catalytic Chemical Vapor Deposition.
- Van der Vegt, H., H. Van Pinxteren, M. Lohmeier, E. Vlieg, and J. Thornton. 1992. Surfactant-induced layer-by-layer growth of Ag on Ag (111). *Physical review letters*. 68:3335.
- Vaziri, S. 2011. Fabrication and Characterization of Graphene Field Effect Transistors.
- Wang, F., Y. Zhang, C. Tian, C. Girit, A. Zettl, M. Crommie, and Y.R. Shen. 2008. Gate-variable optical transitions in graphene. *science*. 320:206-209.

- Wang, H., T. Maiyalagan, and X. Wang. 2012. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications. *ACS Catalysis*. 2:781-794.
- Wang, X., and H. Dai. 2010. Etching and narrowing of graphene from the edges. *Nature chemistry*. 2:661-665.
- Wang, X., X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P.K. Weber, H. Wang, J. Guo, and H. Dai. 2009a. N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia. *Science*. 324:768-771.
- Wang, X., H. You, F. Liu, M. Li, L. Wan, S. Li, Q. Li, Y. Xu, R. Tian, and Z. Yu. 2009b. Large-scale synthesis of few-layered graphene using CVD. *Chemical Vapor Deposition*. 15:53-56.
- Wei, D., Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, and G. Yu. 2009. Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties. *Nano letters*. 9:1752-1758.
- Wei, D., B. Wu, Y. Guo, G. Yu, and Y. Liu. 2012. Controllable chemical vapor deposition growth of few layer graphene for electronic devices. *Accounts of chemical research*. 46:106-115.
- Wofford, J.M., E. Starodub, A.L. Walter, S. Nie, A. Bostwick, N.C. Bartelt, K. Thürmer, E. Rotenberg, K.F. McCarty, and O.D. Dubon. 2012. Extraordinary epitaxial alignment of graphene islands on Au (111). *New Journal of Physics*. 14:053008.
- Wood, J.D., S.W. Schmucker, A.S. Lyons, E. Pop, and J.W. Lyding. 2011. Effects of polycrystalline Cu substrate on graphene growth by chemical vapor deposition. *Nano letters*. 11:4547-4554.
- Wu, T., H. Shen, L. Sun, B. Cheng, B. Liu, and J. Shen. 2012. Nitrogen and boron doped monolayer graphene by chemical vapor deposition using polystyrene, urea and boric acid. *New Journal of Chemistry*. 36:1385-1391.
- Wu, Z.S., W. Ren, L. Gao, B. Liu, C. Jiang, and H.M. Cheng. 2009. Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. *Carbon*. 47:493-499.
- Xie, L., L. Jiao, and H. Dai. 2010. Selective etching of graphene edges by hydrogen plasma. *Journal of the American Chemical Society*. 132:14751-14753.
- Xu, S., B. Man, S. Jiang, C. Chen, C. Yang, M. Liu, X. Gao, Z. Sun, and C. Zhang. 2013. Direct synthesis of graphene on SiO₂ substrates by chemical vapor deposition. *CrystEngComm*. 15:1840-1844.
- Xue, M., G. Chen, H. Yang, Y. Zhu, D. Wang, J. He, and T. Cao. 2012. Superconductivity in potassium-doped few-layer graphene. *Journal of the American Chemical Society*. 134:6536-6539.
- Yan, K., H. Peng, Y. Zhou, H. Li, and Z. Liu. 2011. Formation of bilayer bernal graphene: layer-by-layer epitaxy via chemical vapor deposition. *Nano letters*. 11:1106-1110.
- Yan, Q., B. Huang, J. Yu, F. Zheng, J. Zang, J. Wu, B.-L. Gu, F. Liu, and W. Duan. 2007. Intrinsic current-voltage characteristics of graphene nanoribbon transistors and effect of edge doping. *Nano letters*. 7:1469-1473.
- Yang, R., L. Zhang, Y. Wang, Z. Shi, D. Shi, H. Gao, E. Wang, and G. Zhang. 2010. An anisotropic etching effect in the graphene basal plane. *Advanced materials*. 22:4014-4019.
- Yasue, T., and T. Koshikawa. 1997. Effect of hydrogen on Cu formation on Si (111). *Surface science*. 377:923-930.
- Yi, C. 2013. Graphene Based Flexible Gas Sensors. DUKE UNIVERSITY.
- Yoshii, S., K. Nozawa, K. Toyoda, N. Matsukawa, A. Odagawa, and A. Tsujimura. 2011. Suppression of inhomogeneous segregation in graphene growth on epitaxial metal films. *Nano letters*. 11:2628-2633.
- Yu, Q., L.A. Jauregui, W. Wu, R. Colby, J. Tian, Z. Su, H. Cao, Z. Liu, D. Pandey, and D. Wei. 2011. Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition. *Nature materials*. 10:443-449.
- Yu, Q., J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y.P. Chen, and S.-S. Pei. 2008. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Applied physics letters*. 93:113103.

- Zafar, Z., Z.H. Ni, X. Wu, Z.X. Shi, H.Y. Nan, J. Bai, and L.T. Sun. 2013. Evolution of Raman spectra in nitrogen doped graphene. *Carbon*. 61:57-62.
- Zhang, B., W.H. Lee, R. Piner, I. Kholmanov, Y. Wu, H. Li, H. Ji, and R.S. Ruoff. 2012. Low-temperature chemical vapor deposition growth of graphene from toluene on electropolished copper foils. *ACS nano*. 6:2471-2476.
- Zhang, Y.-H., Y.-B. Chen, K.-G. Zhou, C.-H. Liu, J. Zeng, H.-L. Zhang, and Y. Peng. 2009a. Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study. *Nanotechnology*. 20:185504.
- Zhang, Y., Z. Li, P. Kim, L. Zhang, and C. Zhou. 2011. Anisotropic hydrogen etching of chemical vapor deposited graphene. *ACS nano*. 6:126-132.
- Zhang, Y., T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M.C. Martin, A. Zettl, M.F. Crommie, Y.R. Shen, and F. Wang. 2009b. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature*. 459:820-823.
- Zhao, L., R. He, K.T. Rim, T. Schiros, K.S. Kim, H. Zhou, C. Gutiérrez, S. Chockalingam, C.J. Arguello, and L. Pálková. 2011a. Visualizing individual nitrogen dopants in monolayer graphene. *Science*. 333:999-1003.
- Zhao, L., K.T. Rim, H. Zhou, R. He, T.F. Heinz, A. Pinczuk, G.W. Flynn, and A.N. Pasupathy. 2011b. Influence of copper crystal surface on the CVD growth of large area monolayer graphene. *Solid State Communications*. 151:509-513.
- Zhao, P., A. Kumamoto, S. Kim, X. Chen, B. Hou, S. Chiashi, E. Einarsson, Y. Ikuhara, and S. Maruyama. 2013. Self-limiting chemical vapor deposition growth of monolayer graphene from ethanol. *The Journal of Physical Chemistry C*. 117:10755-10763.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. YUSUF SELAMET
Proje No:	112T946
Proje Başlığı:	Yüksek Kalite İnce Kataliz Filmler Üzerine Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemleri İle Kontrollü Grafen Büyütülmesi, Karakterizasyonu Ve Uygulamaları
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	ENVER TARHAN, ORHAN ÖZTÜRK
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS. FEN F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/04/2013 - 01/04/2016
Onaylanan Bütçe:	443045.0
Harcanan Bütçe:	382284.88
Öz:	<p>Grafen sp² bağlı karbon atomlarının bir atom kalınlığında levha şeklinde balpeteği kristal örgüsünde sıralandığı iki boyutlu bir malzeme olarak düşünülebilir. Olağanüstü özelliklere sahiptir. Eşsiz güçlülüğe sahip (kırılma dayanımı ~40 N/m, Young modülü ~1.0 TPa) sıfır bant aralığına sahip bir yarıiletkenidir. 15000 cm²/Vs?yi aşan elektron mobilitesi ve buna eşdeğer ~10-6 ohm-cm direnci ona oda sıcaklığında en düşük dirence sahip malzeme olma özelliği sağlamıştır. Ambipolar karaktere sahiptir, geçit (kapı) voltajına bağlı olarak, yük taşıyıcılar deşikler ve elektronlar arasında değişebilmektedir. Grafenin atom boyutunda kalınlığa sahip olmasıyla, şaşırtıcı esnekliğini de sürdürülen oldukça yüksek yüzey alanına karşılık hacim oranı bulunmaktadır. Kenar özellikleri kimyasal olarak modifiye edilerek birkaç katman grafene ferromanyetizm gibi yeni manyetik özellikler kazandırılabilir. Bu yapısal değişimler bellek cihazları alanlarında yeni gelişmelere yol açabilir. Elektrokimyasal reaksiyonlarda yer alabildiğinden, birkaç katman grafenler yeni nesil Li-iyon bataryalarda kullanılmaktadır. Ultraviyolede kızılötesi aralığında tek katman ve birkaç katman grafenler ışık dalgaları altında geçirgendir. Bu sebeple, transparan elektrot olarak kullanıldıklarında güneş pili uygulamalarında kullanıma oldukça uygundur.</p> <p>Üstün elektronik özelliklerinin yanı sıra, tek-katman grafenler oldukça önemli gaz algılama eğilime sahiptirler. Gaz moleküllerinin emilimiyle lokal yük konsantrasyonu değişir ve beraberinde direncinde önemli değişimler meydana gelir. Yüksek mobilitesi, geniş alan omik kontak ve metalik iletkenlik özellikleri grafenin arka plan gürültülerinin az olmasına ve dolayısıyla da milyarda bir düzeyinde ve atomik boyutta oldukça küçük moleküler aralıklardaki değişimlere bile hassasiyet gösterebilmesini sağlamaktadır.</p> <p>Bu çalışmada, Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) tekniği ile iyi kalitede grafen tek-katmalarının büyütülmesi çalışıldı. Hem ticari Cu ve Ni folyolar, hem de SiO₂/Si tabanlar üzerine hazırlanan Cu ve Ni ince filmler kullanıldı. İyi kalitede ve sürekli grafen tek katmanların elde edilmesi için metal kaplama parametreleri çalışıldı. Büyütülen grafen tabakaları gaz ve elektrokimyasal duyarlılığını arttırmak için kendiliğinden organize tek-katman molekülleri (KOT) ile, aşındırılarak, katılanarak ve plazma uygulamalarıyla modifiye edildi ve fonksiyonelleştirildi. Ayrıca bu grafenlerin transistör ve Schottky diyot uygulamaları yapıldı. Optik Mikroskop, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM), Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM), Raman Spektroskopisi, X-Işını Kırınımı (XRD), X-Işını Fotoelektron (XPS), Kuvars Kristal Mikroterazi (QCM) ve elektriksel karakterizasyon teknikleri oluşturulan metal filmlerin, grafen tabakaların ve gaz emilen filmlerin yapılarının araştırılmasında kullanılmıştır.</p>
Anahtar Kelimeler:	Grafen, Termal Kimyasal Buhar Biriktirme, İnce Film Büyütme, Geçiş Metal İnce Film Büyütme
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır