



T.C.
NIĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEK TABAKALI GRAFENİN SENTEZ PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ

GÜLCAN UTKU

EYLÜL 2018

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEK TABAKALI GRAFENİN SENTEZ PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ

GÜLCAN UTKU

Yüksek Lisans Tezi

Danışman
Doç. Dr. Recep ZAN

Eylül, 2018

Gülcan UTKU tarafından Doç. Dr. Recep ZAN danışmanlığında hazırlanan “Tek Tabakalı Grafenin Sentez Parametrelerinin İncelenmesi” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Başkan : Doç. Dr. Ahmet EKİCİBİL, Çukurova Üniversitesi



Üye : Doç. Dr. Recep ZAN, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi



Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ayşe SEYHAN, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/....../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun/....../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../2018

Doç. Dr. Murat BARUT
MÜDÜR V.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içerisindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Gülcan UTKU

ÖZET

TEK TABAKALI GRAFENİN SENTEZ PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ

UTKU, Gülcan

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Recep ZAN

Eylül 2018, 59 sayfa

Grafen son yılların Nanoteknoloji alanında en ilgi çekici ve en yoğun araştırılan malzemelerinden biridir. Grafen yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, saydamlık ve yüksek dayanım gibi birçok üstün özelliği ile opto-elektronikten medikal uygulamalara kadar geniş bir yelpazede kullanım alanına sahiptir. Grafen sentezinde en sık tercih edilen yöntemlerden biri kimyasal buhar biriktirme tekniği olup, bu teknikte kullanılan gazlar, alt-taş, sıcaklık, büyütme süresi, tavlama süresi, soğutma hızı gibi birçok parametre grafen sentezinde etkilidir. Bu parametreler arasında sentez sürecinde en etkili olan ise büyütme ve tavlama süreleri olarak ifade edilebilir. Bu tez kapsamında da kimyasal buhar biriktirme tekniği kullanılarak tavlama ve büyütme sürelerinin grafen sentezine olan etkisi Raman spektroskopisi kullanılarak detaylı olarak araştırılmıştır. Sonuç olarak tek katmanlı ve homojen grafen sentezi için büyütme ve tavlama süreleri optimize edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Grafen, CVD, transfer, raman spektroskopisi, AKM

SUMMARY

INVESTIGATION of GROWTH PARAMETERS for SINGLE LAYER GRAPHENE

UTKU, Gülcan

Niğde Ömer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor : Assoc. Prof. Recep ZAN

September 2018, 59 Pages

Grafen is one of the most intriguing and heavily investigated materials in nanotechnology in recent years. Grafen has a wide range of applications ranging from opto-electronics to medical applications due to its numerous superior properties such as high electrical and thermal conductivity, transparency and high strength. One of the most preferred methods in grafen synthesis is the chemical vapor deposition technique and many parameters such as gases, growth substrates, temperature, growth time, annealing time and cooling rate used in this technique are effective in the synthesis of grafhene. Among these parameters, the growth and annealing times are regarded as the most effective in the synthesis process. In this thesis, adopting chemical vapor deposition technique, the effect of annealing and growth times on the graphene synthesis was investigated in detail using Raman spectroscopy. As a result, the growth and annealing times for single layer and homogeneous graphene synthesis have been optimized.

Keywords: Graphene, CVD, transfer, raman spectroscopy, AFM

ÖNSÖZ

Malzeme bilimi üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda önemli ölçüde artmış bulunmaktadır. Birçok araştırmacı farklı yöntemlerle en iyi özelliklere sahip malzemeyi geliştirmek için çalışmaktadır. Bu kapsamda ön plana çıkan iki boyutlu malzemelerden biri grafen olmaktadır. Özellikle 2004 yılından bu yana Novoselov ve arkadaşları tarafından geliştirilen bu malzeme bütün dikkatleri üzerine çekmiştir. Yüksek dayanıklılık, yüksek iletkenlik, yüksek ışık geçirgenliği ve yüksek elastisite gibi birçok özellik grafeni ilgi odağı malzeme haline getirmiştir. Birçok grafen üretme metodu olmasına rağmen, en yaygın kullanılan yöntem CVD adı verilen yöntemdir. Bu yöntemin tercih edilmesinin ana nedeni geniş alanda grafen sentezine imkan sağlanması ve daha ucuz bir yöntem olmasıdır. Bu kapsamda bu tez çalışmasında tek katlı grafen sentezi için bazı parametreler optimize edilmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, her türlü araştırma olanağı sağlayan, fikirleri ile çalışmalarına yön veren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Recep ZAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını ve deneyimlerini benimle paylaşan, tezin hazırlanması esnasında sık sık yardımlarına başvurduğum kıymetli arkadaşlarım YL öğrencisi Ali ALTUNTEPE'ye ve YL öğrencisi Mustafa Fevzi ÖZTÜRK'e minnet ve şükran duygularımı belirtmek isterim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen her daim yanımda olan ailem ve hayatımda iyiki var dediklerim eşim Oğuzhan UTKU ve Oğlum Emir İlteriş UTKU'ya ittif ediyorum.

Bu çalışma, 117M401 numaralı “Katkılı ve Katkısız Grafen Sentezi ve Güneş Hücresi Uygulamaları” isimli TÜBİTAK projesinden üretilmiş olup, projeye destek sağlayan Türkiye Bilimsel Araştırmalar ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na katkılarından dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
BÖLÜM I GİRİŞ ve ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	1
1.1 Giriş	1
1.2 Önceki Çalışmalar.....	3
1.3 Çalışmanın Amacı.....	4
BÖLÜM II TEMEL BİLGİLER.....	6
2.1 Karbon Atomu	6
2.2 Hibritleşme.....	7
2.3 Karbon Atomunun Formları	9
2.3.1 Grafit.....	9
2.3.2 Elmas	10
2.3.3 Karbon nanotüp.....	11
2.3.4 Fulleren	11
2.2.5 Amorf karbon.....	12
2.4 Grafen..	12
2.4.1 Grafenin yapısı ve özellikleri.....	13
2.4.2 Grafenin kullanım alanları	15
2.4.2.1 Grafen transistör	15
2.4.2.2 Grafen ve pil teknolojisi.....	16
2.4.2.3 Grafen ve sensörler.....	16
2.4.2.4 Grafen ve hidrojen depolama	16
2.4.2.5 Grafen ve spintronik.....	17
2.4.3 Grafenin sentez yöntemleri.....	17
2.4.3.1 Mekanik katman ayırma	18

2.4.3.2 Epitaksiyel büyütme	19
2.4.3.3 Kimyasal buhar biriktirme	19
2.4.3.4 Kimyasal ayrıştırma	20
2.5 CVD Metodu ile Grafen Sentezi	22
2.5.1 Sıcaklık etkisi	24
2.5.2 Gazların etkisi	24
2.5.3 Büyütme süresi etkisi	24
2.5.4 Tavlama süresi etkisi	25
2.5.5 Alt-taş etkisi	25
2.5.6 Basınç etkisi	25
2.6 Sentezlenen Grafenin Optik Özellikleri	25
2.7 Raman Spektroskopisi	26
2.8 Raman Spektroskopisi ile Grafen Haritalama	27
2.9 Atomik Kuvvet Mikrokobu	29
2.9.1 Temas mod	29
2.9.2 Kesikli mod	29
2.9.3 Temassız mod	30
BÖLÜM III DENEYSEL ÇALIŞMALAR	31
3.1 Grafen Sentezi	31
3.2 Grafen Transferi	33
BÖLÜM IV BULGULAR ve TARTIŞMA	37
4.1 20 Dakikalık Tavlama İçin Büyütme Süresinin Grafen Sentezine Etkisi	37
4.2 30 Dakikalık Tavlama İçin Büyütme Süresinin Grafen Sentezine Etkisi	39
4.3 40 Dakikalık Tavlama İçin Büyütme Süresinin Grafen Sentezine Etkisi	40
4.4 Optik Geçirgenlik Sonuçları	42
4.5 Atomik Kuvvet Mikroskop Sonuçları	43
4.6 Sentezlenen Grafenler İçin Raman Haritalaması	44
BÖLÜM V SONUÇLAR	46
KAYNAKLAR	48
ÖZGEÇMİŞ	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Tavlama süresinin 20 dk'da sabit tutulduğu büyütme parametreleri	30
Çizelge 3.2. Tavlama süresinin 30 dk'da sabit tutulduğu büyütme parametreleri	31
Çizelge 3.3. Tavlama süresinin 40 dk'da sabit tutulduğu büyütme parametreleri	33
Çizelge 4.1. Tavlama süresinin 20 dk'da sabit tutulduğu grafenlere ait I_{2D} , I_{2D}/I_G ve FWHM değerleri	38
Çizelge 4.2. Tavlama süresinin 30 dk'da sabit tutulduğu grafenlere ait I_{2D} , I_{2D}/I_G ve FWHM değerleri	40
Çizelge 4.3. Tavlama süresinin 40 dk'da sabit tutulduğu grafenlere ait I_{2D} , I_{2D}/I_G ve FWHM değerleri	41
Çizelge 4.4. Yapılan deneyler sonucunda önerilen reçeteler	42
Çizelge 4.5. Yapılan deneyler sonucunda önerilen reçetelerin I_{2D} , I_{2D}/I_G ve FWHM değerleri	42
Çizelge 4.6. En yüksek optik geçirgenlik değerleri	43
Çizelge 4.7. En düşük optik geçirgenlik değerleri	43

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Karbon atomunun sp ³ hibrit gösterimi	7
Şekil 2.2. Karbon atomunun sp ² hibrit gösterimi	8
Şekil 2.3. Karbon atomunun sp hibrit gösterimi	9
Şekil 2.4. Grafitin yapısı	10
Şekil 2.5. Elmasın yapısı	10
Şekil 2.6. Karbon nanotüpün yapısı.....	11
Şekil 2.7. C ₆₀ fullerene yapı ve C ₂₀ fullerene yapı	11
Şekil 2.8. Amorf karbonun yapısı.....	12
Şekil 2.9. Grafenin yapısı	14
Şekil 2.10. Grafenin sentez yöntemlerinin şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.11. Mekanik Katman Ayırma Yöntemi	18
Şekil 2.12. SiC üzerinde ısısal işlem uygulanarak gerçekleştirilen yöntem	19
Şekil 2.13. CVD yöntemi ile grafen sentezi	20
Şekil.2.14. Kimyasal yolla grafen sentezinin şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.15. Grafenin organik yöntemle sentezi	22
Şekil 2.16. CVD cihazı	23
Şekil 2.17. Optik geçirgenlik ölçüm cihazı.....	26
Şekil 2.18. Raman Spektroskopisi cihazı	27
Şekil 2.19. Raman Spektroskopisi ile Grafen Haritalama	28
Şekil 2.20. FWHM göre Raman spektroskopisi ile grafen haritalama	28
Şekil 2.21. Atomik Kuvvet Mikroskobu	30
Şekil 3.1. Büyütme işlemi öncesi (a) ve Büyütme işlemi sonrası (b) bakır üzerinde gerçekleştirilen grafen sentezine ait optik mikroskop görüntüleri.....	32
Şekil 3.2. Dönel Kaplama cihazı	34
Şekil 3.3. Isıtıcı tabla(a) ve Plazma temizleme cihazı (b)	34
Şekil 3.4. Hassas terazi (a) ve PMMA çözeltisi ile kaplı olan bakırın FeCl ₃ içerisinde çözünmesi (b)	35
Şekil 3.5. Transfer öncesi alt-taş temizleme işlemi (a) ve Grafen transfer edilen SiO ₂ /Si alt-taşın fotoğrafı (b)	35
Şekil 3.6. SiO ₂ /Si alt-taş üzerine transfer edilmiş grafen tabakasının optik görüntüsü...	36

Şekil 4.1. Tavlama süresinin 20 dk sabit tutulup büyütme süresinin 15 dakikadan 40 dakikaya kadar değiştirilerek sentezlenen grafenin Raman spektroskopisine ait grafik görüntüsü	38
Şekil 4.2. Tavlama süresinin 30 dk sabit tutulup büyütme süresinin 15 dakikadan 40 dakikaya kadar değiştirilerek sentezlenen grafenin Raman spektroskopisine ait grafik görüntüsü	39
Şekil 4.3. Tavlama süresinin 40 dk sabit tutulup büyütme süresinin 15 dakikadan 40 dakikaya kadar değiştirilerek sentezlenen grafenin Raman spektroskopisine ait grafik görüntüsü	40
Şekil 4.4. Yapılan çalışmalarda sentezlenen grafenin Raman spektroskopisine ait grafik görüntüsü	41
Şekil 4.5. Transfer edilen grafenin AKM görüntüsü	44
Şekil 4.6. Raman Spektroskopisi ile 2D piki grafen haritalaması	45
Şekil 4.7. Raman Spektroskopisi ile G piki grafen haritalaması	45

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	Angstrom
°C	Santigrat derece
µm	Mikrometre
cm	Santimetre
dk	Dakika
nm	Nanometre
mTorr	Militorr

Açıklama

Kısaltmalar

PMMA	PoliMetilMetAkrilat
FeCl ₃	Demir Klorür
IPA	İzopropil Alkol
GO	Grafen Oksit
KBÇ	Kimyasal Buhar Çöktürme
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
SiC	Silisyum Karbür
C	Karbon
SWNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
MWNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
CH ₄	Metan
C ₂ H ₂	Asetilen
Cu	Bakır
H ₂	Hidrojen
Ni	Nikel
2B	İki Boyutlu

Açıklama

3B	Üç Boyutlu
SiO ₂	Silisyumdioksit
Sccm	Dakika Başına Akan Standart Santimetreküp
FWHM	Tam Genişlik Yarı Maksimum
AKM	Atomik Kuvvet Mikroskobu



BÖLÜM I

GİRİŞ VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

1.1 Giriş

Grafen, tek atom inceliğinde olmasından dolayı iki boyutlu kabul edilen kovalent bağ ile bağlı olan karbon atomlarının bal peteği şeklinde dizilmesiyle oluşan ve üstün özelliklere sahip olan bir malzemedir (Wallece, 1947; Slonczewsk vd., 1958). Grafen tabakasındaki karbon-karbon arasındaki bağ uzaklığı yaklaşık olarak 1,42 Å'dur. Grafen çok iyi elektrik ve ısı iletkenliğinin yanında; optik geçirgenliği, yüksek yüzey alanı ve yüksek dayanımı ile öne çıkmaktadır. Grafen, bütün bu olağanüstü özelliklerinden ve teknolojik uygulamalarda kullanılabilir olmasından dolayı son yıllarda oldukça yoğun olarak çalışılmaktadır (Geim ve Novoselov, 2007; Rao vd ., 2010; Park vd., 2011; Pei ve Cheng, 2012).

Grafenle ilgili ilk çalışmalar 1947 yılında Wallace tarafından yapılmış olup "tek tabakalı yapı" olarak ifade edilmiştir. Bu çalışmada ayrıca grafenin elektronik özellikleri üzerinde çalışmalar yapılmış ve grafenin enerji-bant yapısını incelemiştir (Wallace, 1947).

Bal peteği yapısındaki karbon katmanlarının üst üste istiflenmesi ile oluşan grafit yapısından tek katmanın izole edilmesi 2004 yılına kadar başarılamamıştır. Ancak 2004 yılında Konstantin Novoselov ve Andre Geim grafeni basit ve ucuz olan bir yöntem olan mekanik tabaka ayırıştırma yöntemi ile izole etmeyi başarmışlardır. Tek tabakalı grafeni elde etmek için bir grafit parçasını yapışkan bantlar kullanarak tabakalarına ayırtmışlardır. İzole edilen grafen tabakalarının beklenenden çok daha farklı elektronik ve fiziksel özelliklere sahip olduğunu ispat etmişlerdir (Novoselov vd., 2004; Geim ve Novoselov, 2007). Konstantin Novoselov ve Andre Geim bu çalışmalarından dolayı 2010 yılında Nobel Fizik Ödülüne layık görülmüşlerdir.

Grafenin çok yaygın olarak kullanıldığı alanlar: polimer destekleri, kompozit malzemeler, gaz sensörler, biyolojik sensörler, alan etkili transistörler, hidrojen depolama aygıtları, şeffaf dokunmatik ekranlar, güneş hücreleri, ışık panelleri ve lityum

iyon bataryaları gibi örnekler verilebilir (Arseven, 2011; Kozal, 2012; Hsiao vd., 2011; Ryu ve Shanmugharaj, 2014; Yuan, 2014). Tek tabakalı grafen sentezlemek için kullanılan yöntemler: mekanik ayrıştırma yöntemi (Novoselov vd., 2004; Allen vd., 2010; Zhu vd., 2010), kimyasal buhar biriktirme (epitaksiyel) yöntemi (Losurdu vd., 2011; Kumar vd., 2011; Batzil, 2012), silisyum karbür yöntemi (Emtsev vd., 2009; Heer vd., 2011) ve kimyasal ayrıştırma yöntemleridir (Li vd., 2008).

Bunlardan başka sıvı fazda katman ayırma, moleküler demet epitaksi, anodik bağlanma, karbon içeren metal alt-taşlardan ayırma, ışıkla katman ayırma, inşa bloku olarak benzen kullanarak kimyasal sentez yöntemleri de bulunmaktadır (Bonaccorso vd., 2012). Tek tabakalı grafen elde etmek için ilk kullanılan yöntem mekanik ayrıştırma yöntemi olmasına rağmen boyut bakımından birtakım sınırlılıkları beraberinde getirmekte (Geim, 2009). Bu sorunların üstesinden gelmek için kimyasal buhar biriktirme yöntemi tercih edilmektedir. CVD yöntemi ile elde edilen grafen, büyük boyutlarda, tek tabakalı ve homojen olabilmektedir (Choi vd., 2011; Wang vd., 2014; Lavin vd., 2014; Reina vd., 2009; Suk vd., 2009; Chen vd., 2015; Kyle vd., 2011; Li, 2011).

CVD yöntemi ile grafen sentezinde ilk olarak nikel kullanılarak karbon biriktirme işlemi yapılmıştır (Mattevi vd., 2011). Biriktirme işlemi nikelden başka (Kim vd., 2009), paladyum, (Kwon vd., 2009) iridyum (Coraux vd., 2008) ve bakır gibi geçiş metalleri üzerine gerçekleştirilebilmektedir. Yöntem, geçiş metalleri üzerine buhar fazındaki karbon atomlarının yüksek sıcaklıkta alt-taş üzerinde biriktirilmesi esasına dayanmaktadır (Obraztsov, 2009). Karbon kaynağı olarak düşük molekül ağırlığına sahip hidrokarbonlar (metan, asetilen vb.) kullanılmaktadır. Ayrıca kullanılacak olan biriktirme yüzeyi epitaksiyel olarak grafenle uyumlu olmalıdır (De Arco vd., 2009).

CVD yöntemi ile sentezlenen grafenin kalitesinin büyütme esnasında kullanılan bakır alt-taşın türüne, kristal yapısına, saflığına ve fırına yerleştirilmeden geçirdiği ön işlemlere bağlı olduğuna ilişkin yapılmış çalışmalar mevcuttur. Magnuson ve ark. yaptıkları çalışmada; çözelti ortamında temizlenen bakır alt-taşı H₂ ortamında tavlamalarına rağmen yüzeyde kalıntı karbon tespit etmişler ve oksitlenmiş elektroliz parlatma tekniği ile bakır yüzeyi temizleyip büyük ölçekli grafen sentezlemişlerdir (Magnuson vd., 2014). Bakır alt-taş temizliği için sıkça kullanılan nitrik asit ile yapılan ön işlemlerden sonra sentezlenen grafenin büyük ölçekli olduğu ve grafen büyütmesine

olumlu etki yaptığı tespit edilmiştir (Kim vd., 2013). Luo ve ark. elektroliz ile parlatmanın yüzeydeki pürüzlülükleri ortadan kaldırdığını buna bağlı olarak grafen mobilitesinin 10-30 kat arttığını tespit etmişlerdir (Luo vd., 2011). Ayrıca, CVD yönteminde elde edilen grafenin sentezi sırasında kullanılan gazların türü, saflığı ve akış miktarları; sıcaklık; basınç; büyütme ve tavlama süreleri gibi parametrelerin etkili olduğu bilinmektedir (Liv d., 2011).

1.2 Önceki Çalışmalar

Li ve arkadaşları, 2010 yılında yaptıkları çalışmada: Bakır alt-taş üzerinde CVD ile grafen sentezinde sıcaklık, metan akış hızı ve kısmi basınç gibi büyütme parametrelerinin etkilerini araştırmışlardır. Yüzey alanı geniş olan grafen filmler için yüksek metan akış hızı veya kısmi basınç tercih edilirken düşük yoğunluklu grafen çekirdeği oluşturmak için yüksek sıcaklık, düşük metan akış hızı ve kısmi basınç tercih edilmektedir. Bu gözlemlere dayanarak metan akış hızını ve kısmi basıncı artırarak düşük grafen çekirdek yoğunluğunun ayarlandığı izotermal iki aşamalı büyütme süreci geliştirmişlerdir. Elektrik yüklerinin malzemedeki kusurların azalması için geniş yüzeyli grafen filmlerde küçük yüzeyli grafenlere göre daha hareketli olduklarını göstermişlerdir. TEM sonuçları yüzeylerin birbirine göre 30 dereceye kadar döndüğünü göstermişlerdir (Li vd.,2010).

Reina ve arkadaşları, 2009 yılında yaptıkları çalışmada: Polikristal nikel filmler üzerinde büyük yüzeyli tek ve çok katlı grafen filmler üretmek için düşük maliyetli ve ölçeklenebilir olan CVD yöntemi kullanılmıştır. Bu filmler 1 ile ~12 tabakalı grafen bölgelerinden oluşmaktadır. Tek veya çift katmanlı bölgelerin yanal boyutları 20 µm' ye kadar olabilmektedir. Filmler, tüm yüzey üzerinde sürekli ve litografik olarak desenlendirilebilir. Filmlerin şeffaflık, iletkenlik ve iki kutuplu olmayan iletkenlik özellikleri grafeni; elektronik ve optik elektronik uygulamalar için yeni bir malzeme adayı olabileceğini öne sürmüşlerdir (Reina vd., 2009).

Li ve arkadaşları, 2009 yılında yaptıkları çalışmada: CVD yöntemi kullanarak metan gazı ile bakır alt-taş üzerinde santimetrelerce uzunlukta geniş yüzey alanlı grafen filmleri üretmişlerdir. Filmler, ağırlıklı olarak, birkaç katmanlı alanların küçük bir

yüzdeliğine (% 5'ten az) sahip olan tek katmanlı grafenlerdir ve bakır yüzey aralıkları ve tane sınırları boyunca süreklidirler (Li vd., 2009).

Ago ve arkadaşları, 2012 yılında yaptıkları çalışmada: Bakırın kristal yapısının grafen sentezine olan etkisi araştırılmıştır. Homojen ve geniş ölçekte grafen sentezi için gerekli araştırmaları bu çalışma kapsamında ortaya konmuştur. (Ago vd., 2012).

Ferrari ve arkadaşları, 2006 yılında yaptıkları çalışmada: Raman Spektroskopisi kullanılarak grafene ait pik pozisyonlarını tanımlanmıştır. Tek ve çok katmanlı grafen tabakaları için elektron bantlarındaki değişiklikler tanımlanan pikler üzerinden yapılmıştır. Aynı çalışmada ayrıca grafenin uygulama alanları üzerine araştırmalar da yürütülmüştür (Ferrari vd., 2006).

Gao ve arkadaşları, 2010 yılında yapmış oldukları çalışmada: İlk kez ultra yüksek vakumlu fırın kullanılarak tek kristalli Cu(III) üzerinde grafen sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez sırasında karbon kaynağı olarak benzen kullanılmıştır. Grafen karakterizasyonu için, Raman Spektroskopi ve Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılmıştır (Gao vd., 2010).

Rasool ve arkadaşları, 2011 yılında yapmış oldukları çalışmada: CVD yöntemi ile tek kristalli Cu (100) üzerinde grafen sentezi gerçekleştirilmiştir. Moire yapısı hakkında detaylı bilgiler sunulmuştur. Sürekli grafen sentezi, tek kristal bakır üzerinde daha kolay gerçekleştirildiği ifade edilmiştir. Sürekli grafen sentezi için sıcaklık ve bakır alt-taşın önemli parametreler olduğu vurgulanmıştır. Tüm bunların yanı sıra sentezlenen grafen kalitesini kullanılan alt-taş yüzeyinde meydana gelen çekirdeklenmenin sınırladığı öne sürülmüştür (Rasool vd., 2011).

1.3 Çalışmanın Amacı

Grafen sentezinde alt-taş, sıcaklık, büyütme süresi, tavlama süresi, soğutma hızı gibi birçok parametre etkilidir. Büyütme süresi ve tavlama süresi ise bu etkenlerin başında gelmektedir. Bu amaçla bu tez çalışması kapsamında CVD yöntemiyle 0.25 μ m kalınlığında, %99.8 saflıkta Cu alt-taşlar üzerinde grafen sentezi gerçekleştirilip büyütme ve tavlama sürelerinin grafen sentezine olan etkisi incelenmiştir. Tek katlı

homojen grafen sentezi için tavlama ve büyütme süreleri optimize edilerek grafen sentez süresi iyileştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar tez kapsamında ortaya konmuştur.



BÖLÜM II

TEMEL BİLGİLER

1980’li yıllara kadar karbon atomunun sadece grafit, elmas ve amorf karbon formlarına sahip olduğu bilindiğinden grafen tanımına rastlanmamaktadır. Grafenin sentezlenmesi ancak 2004’te mümkün olmuştur. Zaten grafen adı da o tarihe kadar bilinmeyip tek katmanlı grafit olarak isimlendirilmektedir (Wallace, 1947).

Grafenin sentezi 2004’te Geim ve Novoselov tarafından bandı grafit parça üzerine tekrar tekrar yapıştırıp çekerek mümkün olmuştur (Novoselov vd., 2004). İzole edilen bu tabakalar optik mikroskopta incelenebilmiştir. Grafeni sentezleyen bu bilim insanları 2010 Nobel Fizik Ödülüyle ödüllendirilmişlerdir. Kütlesiz Dirac fermiyonları (Novoselov vd., 2005), anormal kuantum hall etkisi (Zhang vd., 2005), oda sıcaklığında balistik taşınma (Novoselov vd., 2004) gibi yeni olguların deneysel olarak grafende gözlenmesi, grafene ilginin artmasını sağlamıştır (Geim vd., 2007).

2.1 Karbon Atomu

Karbon, periyodik tablonun 4A grubunda yer almaktadır ve ametal bir elementtir. 4 tane değerlik elektronuna sahip karbon, sp^3 , sp^2 ve sp şeklinde 3 çeşit sp hibrit yörüngesine sahiptir. Buna bağlı olarak karbonun doğada farklı allotropları mevcuttur (Aydın, 2017). Bu allotroplardan elmas ve grafit çok eski çağlardan beri bilinmektedir. Allotrop bir elementin atomlarının uzayda farklı dizilimiyle oluşan yapılarıdır. Altıgen yapıya sahip karbon katmanları levha şeklinde üst üste yığılarak grafiti oluşturmaktadır. Karbon, yüksek basınç altında yarı kararlı olan elmas formuna dönüşür. Son yıllardaki keşfiyle büyük dikkat toplayan bu zincire iki boyutlu karbon formuna sahip grafen eklenmiştir.

Bu yapıların fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden farklıdır fakat bu farklılık, sadece karbon atomları arasındaki bağın doğasına değil, aynı zamanda bu yapıların boyutlarına ve şekillerine de bağlıdır (Wu vd., 2010).

2.2 Hibritleşme

Bir atomda değerlik elektronlarının bulunduğu orbitalleri örtüşerek özdeş yeni orbitaller oluşturmaya olayına hibritleşme, bu yeni orbitallere de hibrit orbitaller denir. Karbon atomunun s ve p orbitallerinin bağlanmaya katılan elektronlarına göre; sp^3 , sp^2 , sp gibi üç farklı hibritleşme yapabilir. Karbon atomunun değerlik elektronları sayısı 4'tür. Karbon atomunun hibritleşmeye katılan 2s orbitalinde ve 2p orbitalinde 2 elektronu vardır. 1s orbitali ise çekirdeğe daha yakın olduğu için bağ oluşumuna katılmaz. 2p orbitalindeki elektronlar eşlenmemiş yarı dolu durumdadır. Bu orbitaller hibritleşerek karbonun farklı yapılarının ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Bağlanma geometrisine göre fiziksel ve kimyasal özellikler değişim gösterebilmektedir. Karbon elementi, her üç bağlanma geometrisine sahip bir elementtir. Karbon atomunun atomik orbitallerinin sp^3 şekilde hibritleşmesiyle tetrahedral (dört yüzlü) geometri ortaya çıkar. Oluşan bu geometrik yapıya elmas örnek olarak verilebilir (Arseven, 2011).

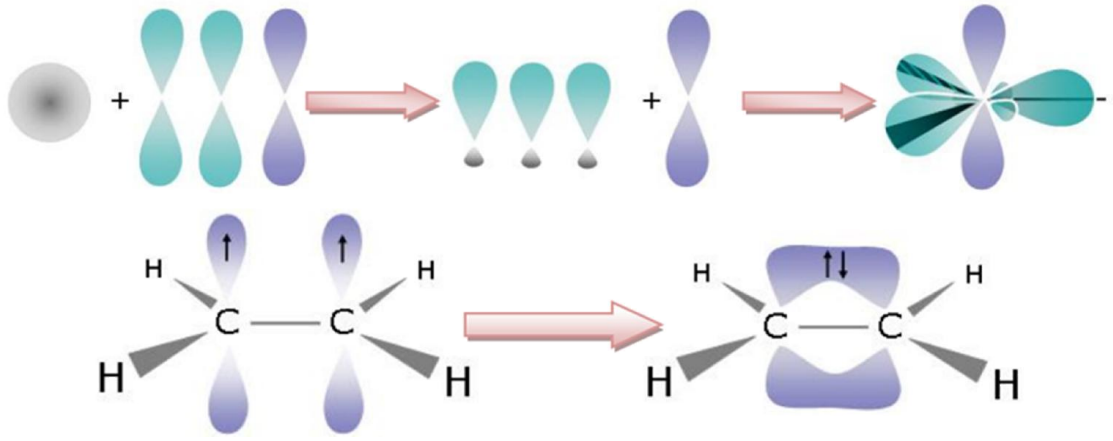


Şekil 2.1. Karbon atomunun sp^3 hibrit gösterimi (Karaduman, 2013)

Şekil 2.1’de bir tane s orbitalinin 3 tane p orbitaliyle örtüşmesi sonucu oluşan 4 tane sp^3 orbitali ve düzgün dörtyüzlü (tetrahedral) yapıya sahip hibritleşmiş orbital gösterilmiştir.

(C*: 1s², 2s¹, 2p_x¹, 2p_y¹, 2p_z¹).

Elmas’ta karbon atomları birbirinde eşit aralıkta ve dört yüzlü olarak dizilir. Bu yapı sayesinde kristal büyük bir sertlik derecesine sahip olur. Karbonun diğer bir hibriti ise 2s ve 2p orbitallerinin oluşturduğu sp^2 yapısıdır. Hibritleşmiş bu orbitalin yapısı trigonal planar bir geometrik yapıya sahiptir. Bu geometrik yapı, karbon atomunun neden grafitte 3 komşuya sahip olduğunu açıklamaktadır.



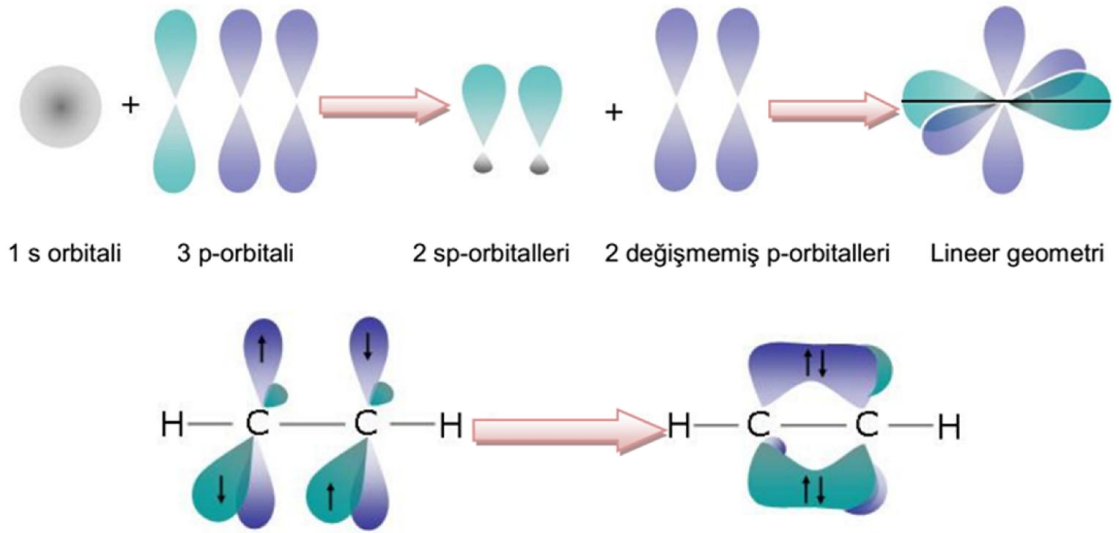
Şekil 2.2. Karbon atomunun sp^2 hibrit gösterimi (Karaduman, 2013)

Şekil 2.2’de 1s orbitalinin 2p orbitaliyle örtüşmesi sonucu oluşan 3 tane sp^2 orbitalinin oluşumu gösterilmiştir. Bu yapıda bir tane değişmemiş p orbitali ile beraber trigonal planar (düzlem üçgen) geometriye sahip bir yapı oluşturur.

(C*: 1s2, 2s1, 2px1, 2py1, 2pz1).

sp^2 yapısına sahip karbon bileşiklerine örnek olarak grafit, karbon nanotüp ve fullerenerler verilebilir. Grafit, sıcaklığın yükseltilmesiyle, mekanik özelliklerinin geliştiği bilinen tek maddedir. Grafitte karbon atomlarının meydana getirdikleri düzlem içerisinde bağlar kuvvetlidir. Düzlemler arasında ise Van der Waals kuvvetleri etkili olup bu bağlar zayıftır.

Grafit yapısında, iki tip elektron vardır. Sigma elektronları lokalize bağları meydana getirirken pi elektronları ise C_6 halkalarından meydana gelen düzlemler arasında serbestçe hareket ederler. Bunun bir sonucu olarak grafit elektriği iletir. Grafitte atomlar, düzgün altıgen kafesler oluşturarak üst üste katmanlar biçiminde tabakalı bir yapıyı oluşturacak şekilde dizilir. Birbirine Van der Waals kuvvetleriyle bağlı olan bu katmanlar, AB düzenlenmesi yani üst tabakadaki altıgen şeklindeki yapının tam ortasından çizgi bir izdüşüm geçirildiğinde alt tabakada bir karbon atomunun üstüne denk gelmesi şeklinde olan düzenlenmeyle oluşurlar.



Şekil 2.3.Karbon atomunun sp hibrit gösterimi (Karaduman, 2013)

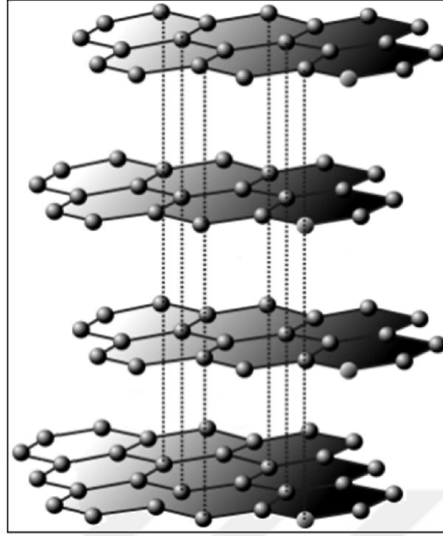
Şekil 2.3'te bir s orbitaliyle bir p orbitalinin hibritleşmesiyle oluşan iki tane sp orbitali ve iki tane değişmemiş p orbitaliyle lineer geometriyi oluşturması gösterilmektedir (C*: 1s², 2s¹, 2p_x¹, 2p_y¹, 2p_z¹). Amorf karbon ise, karbon atomunun herhangi bir kristal yapıya sahip olmayan elmas, grafit veya fulleren gibi kategorize edilmeyen kurum, kömür, is v.b. karbon malzemeleri tanımlamak için kullanılan bir terimdir (Arseven, 2011).

2.3 Karbon Atomunun Formları

2.3.1 Grafit

Grafit, karbon atomunun en yaygın kullanılan altıgen yapıya sahip ve karbon tabakalarının üst üste yığılmasıyla oluşan karbon formudur. Grafit yapısında iki tip değerlik elektron (σ ve π) bulunduran grafen için σ elektronları delokalizasyonu sağlarken, π elektronları ise altıgen halkalardan meydana gelen düzlemler arasında serbestçe hareket ederler. Bu sayede grafit elektriği iletmektedir. Grafit yapısında karbon atomunun son yörüngesindeki elektronların üçü diğer atomların elektronları ile bağ yaparken bir elektron serbest haldedir. Bağ yapımına katılmayan bu serbest elektron grafiti iyi bir iletken yapmıştır. Grafitte karbon atomları, altıgen halkalar şeklinde ve tabakalar halindedir. Elektrik akımı iletme yeteneğinden dolayı grafit, pil ve endüstriyel elektrolizlerin elektrotlarını yapmak için kullanılmaktadır. İletken, sağlam ve esnek olması nedeniyle elektrik motorlarında fırça olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kurşun

kalem yapımında da kullanılmaktadır (William ve Callister, 2002). Grafit yapı şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4. Grafitin yapısı (Er, 2013)

2.3.2 Elmas

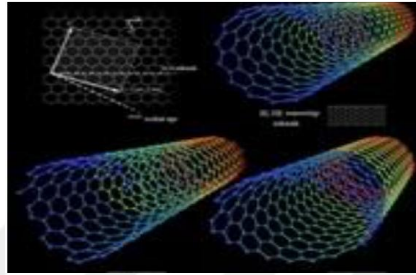
Elmas, doğada bilinen en sert maddedir. Sert olmasının sebebi karbon bağlarının dayanıklı ve diğer bağlarla birbirlerine bağlanmasından kaynaklanır. Üç boyutlu yalıtkandır ve karbon atomları sp^3 hibritleşmesi yaptığı için tetrahedral (düzgün dörtyüzlü) yapı oluşturur. Elmas yapı iki tane kare tabanlı piramidin taban tabana gelerek oluşturduğu yapıdır. Elmasın yapısında bulunan bir karbon atomu komşu dört karbon atomu ile bağ oluşturarak tetrahedral bir yapı oluşturur (William ve Callister, 2002). Elmas yapı şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5. Elmasın yapısı (Karaduman, 2013)

2.3.3 Karbon nanotüp

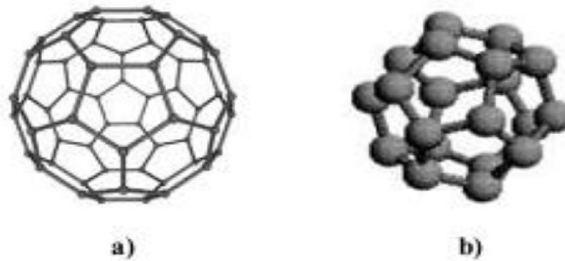
Karbon nanotüp tek bir grafit tabakasının (grafenin) içi boş silindir şeklinde yuvarlanması ile oluşmaktadır. Fullerenler gibi karbon nanotüpler de yapay olarak üretilir. Karbon nanotüpler tek duvarlı (SWNT) ve çok duvarlı (MWNT) nanotüpler olarak sınıflandırılır. Nanotüpler çelikten 1000 kat daha dayanıklı, bakırın ısı iletkenliğinden 15 kat daha iyi, bakırın elektriksel iletkenliğinden 1000 kat daha iyi bir iletkendir (Endo., 2004). Karbon Nanotüpün yapısı şekil 2.6’da verilmiştir.



Şekil 2.6. Karbon nanotüpün yapısı (Karaduman, 2013)

2.3.4 Fulleren

Fulleren, karbon atomunun bir allotropudur. Yapısal olarak grafitte benzer, ancak atomların dizilimi ve tabakaları grafitten farklıdır. Fulleren genellikle beş ve altı karbon atomunun düzlemsel olarak birbiri ile bağlanmasıyla oluşan içi boş halka, küre ve silindir şeklinde yapılardır. En küçük boyutta olanı 60 karbon atomundan meydana gelir. C_{60} olarak gösterilir. Grafitten özel yöntemlerle fulleren bileşikler adı verilen tüp şeklinde bileşikler yapılmıştır (William ve Callister, 2002). Fulleren bileşiklerinin yapısı şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.7. C_{60} fulleren yapısı ve C_{20} fulleren yapısı (Karaduman, 2013)

2.3.5 Amorf karbon

Karbon atomunun belirli bir şekli olmayan allotropuna amorf karbon adı verilir. Mum, parafin, cam ve pamuk şeker gibi maddeler çeşitli işlemlerden geçirilerek elde edilmektedir. Organik madde hazırlanma işleminde yaklaşık olarak 2000 °F sıcaklığına kadar ısıtılır ve yüksek basınç uygulanır. Bu işlemin sonucunda karbon gözenekli bir yapıya dönüşür ve yüzeyi de artmış olur (William ve Callister, 2002). Amorf karbon yapı şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.8. Amorf karbonun yapısı (Karaduman, 2013)

2.4 Grafen

Grafen, karbon atomlarının altıgen olarak dizildiği bal peteği görünümünde olan iki boyutlu bir karbon allotropudur. Grafen, karbon atomunun allotropları olan grafit, fulleren ve karbon nanotübün yapıtaşını oluşturmaktadır. Grafit, grafen tabakalarının üst üste dizilmesiyle; fulleren, grafen tabakasının küresel formuna dönüştürülmesiyle; karbon nanotüp ise silindir formuna dönüştürülmesiyle elde edilmektedir. Grafenin elektrik iletkenliği bakırdan çok daha yüksektir ve elektriği iletebilen tek ametaldir. En yüksek termal iletkenliğe sahip malzemelerden bir tanesidir. Sıcaklık direnci oldukça yüksektir (-75 / +200 °C). Çelikten 200 kat daha dayanıklı, esnek ve kolay bükülebilir özelliğe sahiptir. Esnek olması, ayrıca farklı malzemeler üzerine kaplanmasını mümkün kılmaktadır.

Grafenin tek katmanlı iki boyutlu yapısında her bir karbon atomu komşusu olan diğer en yakın üç karbon atomu ile bağ yapar. Bu bağlar arasındaki mesafe 1,42 Å’dur. Karbon atomlarının iki boyutta yaptıkları bu bağlar literatürde σ bağları olarak ifade

edilmektedir. σ bağları oldukça kuvvetli bağlardır. Bu nedenle grafen dünyada en sağlam malzemelerden biri olma özelliği taşımaktadır.

Grafen ilk olarak, ince karbon filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi ile ilgili bir çalışmanın sonucunda ortaya çıkmıştır. 2004 yılında Manchester Üniversitesinde bir grup, grafenin elektriksel özelliklerini çalışmaya başladı. Grup grafen eldesinde basit ama etkili bir metot kullandı; mekanik ayırıştırma yöntemi. Bu yöntem yapıştırıcı bandın grafit üzerine yapıştırılarak, aniden çekilmesi ile grafen tabakalarının koparılması yöntemidir (Uygur, 2010).

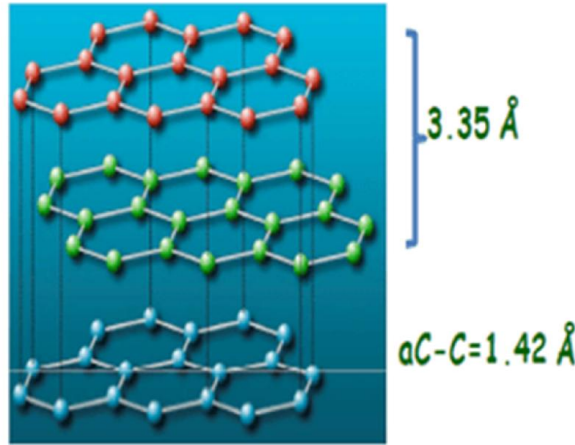
Sonraki yıllarda aynı grup, grafit tabakalarından santimetre boyutlarında grafen tabakaları elde edebilmiştir. Elde edilen bu tabakaların yüksek kristal kalitesi ve makroskobik devamlılık sergilediği gösterildi. Kullanılan metodun basitliğine rağmen, 2D materyallerin veya grafenin neden daha önce izole edilemediği anlaşılmıştır. İlk neden: Tek tabakalar, kristal içerisinde azınlıktaydılar. Ve ışıktaki veya yaygın olarak kullanılan cam yüzey üzerinde görünemiyorlardı. Diğer bir neden ise: 2D materyallerin termodinamik dengesizlikten dolayı asla var olmayacağına inanılıyordu. Bu çalışmalar tek tabaka yapıların kristal yapılarından kolayca ayrılabilceğini kanıtladı.

2.4.1 Grafenin yapısı ve özellikleri

Grafen sp^2 hibritli bal peteği görünümündedir ve tamamen karbon atomlarından oluşan grafit yapısının tek tabakalı halidir, iki boyutlu kristal yapı özelliği gösterir. Kimyasal olarak tepkimeye girmemesinden dolayı etkili bir malzemedir aynı zamanda da iyi bir iletkenidir.

Grafende, karbon atomlarının üçü sigma bağı oluştururken p orbitalerinden $2p_z$ orbitali ile de π bağı yapmaktadır. p_z orbitalindeki elektronlar sistemde delokalizasyon sağlayarak grafene elektriksel iletkenlik özelliği kazandırır. Grafen, tabakasındaki karbon-karbon arasındaki bağ uzaklığı yaklaşık olarak 1,42 Å dur. Bu değer C-C tekli bağından 1,54 Å kısa olup C=C çiftli bağından ise 1,33 Å daha uzundur (Arseven, 2011). Bu nedenle grafen dünyada en sağlam malzemelerden biri olma özelliği taşımaktadır. Grafenin çok katmanlı hali olan grafitte katmanlar arası yaklaşık mesafe 3,35 Å'dur. Katmanlar birbirine zayıf Van Der Waals kuvvetleriyle bağlıdır. Bu nedenle

katmanların birbirlerinden ayrılmaları oldukça kolaydır. Şekil 2.9.'da grafen tabakalarının şekli gösterilmektedir.



Şekil.2.9. Grafenin yapısı (Arseven, 2011)

Yüksek derecede yönlenmiş pirolitik grafitin (HOPG) yapısı, bir kısmı bozulmuş çok tabakalı grafendir. Grafen tabakasının ana yüzeyi bazı kusurlar içerebilir ancak genelde kusurların hızlı elektron transfer kinetiklerinden dolayı kenar yüzey bölgelerinde olduğu öngörülür (Davis vd., 2005).

Grafen tabakaların elektrokimyası, grafenin heterojen elektron transferinin hızlı olduğu kenarları tarafından yönlendirildiği için, KNT ve grafenin yapısına bakıldığında grafen tabakalarda gözlenen heterojen elektron transferinin daha yüksek olması beklenmektedir. Çünkü grafenin kütle başına düşen kenar sayısı daha fazladır yani yüzeyi daha geniştir. Bütün bu özelliklerin yanı sıra grafen kimyasal kararlılığı ve özellikle elektro-katalist çalışmaları için metal ve metal-oksit parçacıklarını tutma kabiliyeti özellikleriyle elektrokimya çalışmaları için bulunmaz fırsatlar sunmaktadır. Grafen, elektrot yüzeyinin modifikasyonunda doğrudan kullanılabilir. Grafenle modifiye edilen elektrot, edilmemiş elektrot ile aynı potansiyelde pik veren ve analizi yapılamayan karışımların analizinin yapılmasına imkân sağlar. Brillouin bölgesi kenarlarındaki elektronlar kütesiz Dirac fermiyonları gibi davranır. Grafenin band yapısı ilk kez 1947 yılında elde edilmiştir (Wallace, 1947).

Grafenin karbon-karbon bağları arasında kuvvetli kovalent bağları olduğundan dolayı grafen tabakaları güçlü mekanik özelliklere sahiptir. Grafiti oluşturan grafen tabakaları

arasında ise zayıf Van Der Waals bağları olmasından dolayı grafen tabakalar çok az kuvvet uygulayarak birbirlerinin üstünden kayarak grafit yapısını bozabilirler (Rozploch vd., 2007).

2.4.2 Grafen kullanım alanları

Grafen bilinen ilk iki boyutlu malzemedir ve bu özelliğiyle teknolojik uygulamalar hususunda oldukça ilgi çekmektedir. Grafenin rulo haline gelmiş formu olan karbon nanotüp ile ilgili birçok alanda kullanımı tasarlanmıştır. Karbon nanotüplerin uygulandığı alanlar grafen için de düşünmek mümkündür. Nanotüplerden elde edilen tecrübelerden faydalanılması grafen teknolojisinin gelecekte büyük bir gelişme sağlaması beklenmektedir. Grafenin nanotüplerle kıyaslandığında daha kolay elde edilmiş yöntemleri ve bu yöntemlerin nanotüplere göre daha kolay kontrol edilebilir olması grafenin nanotüp teknolojisinde etkin olmasını da sağlamıştır. Grafenin kullanım alanları aşağıda verilmiştir (Agnoli ve Favaro, 2016).

2.4.2.1 Transistör

Grafenin ilk uygulama alanı transistörlerdir. Manchester Üniversitesi Fizik ve Astronomi Okulu bilim insanları Geim ve Novoselov tek atom kalınlığında ve yaklaşık elli atom genişliğinde grafen transistörü üretmişlerdir. Grafen dik yöndeki elektrik alana verdiği tepkiden dolayı FET yapımına müsaittir. Bu transistörler oda sıcaklığında çalışmasından dolayı elektronik cihazlar için oldukça önem taşımaktadır. Bu cihazların başında quantum noktaları, devreler arası bağlaç aygıtlar gelmektedir. Zamanımızda silisyum tabanlı elektronik teknolojisi zaman ilerledikçe sınırlarına yaklaşmaktadır. Çünkü silisyum çok küçük miktarda kararlılığını yitirmekte ve başka sorunlar ortaya çıkmaktadır. Yarı iletken endüstrisinin elektronik bileşenlerin küçültülmesi konusunda gelecek yirmi yıl içinde karşı karşıya kalması beklenen en büyük sorunlardan biri olan alt sınıra ulaşılması grafen sayesinde aşılabilecektir. Silikon tabanlı teknoloji alt sınıra ulaştığı zaman sadece tek bir atom kalınlığındaki grafen, bu soruna bir alternatif oluşturabilecek durumdadır. Bu nedenle dev teknoloji şirketleri INTEL ve IBM gibi grafen ile ilgili araştırmaları aktif bir şekilde desteklemektedir (Agnoli ve Favaro, 2016).

2.4.2.2 Grafen ve pil teknolojisi

Grafenin dayanıklı olması yanında elektriğide tutması bu niteliğinin pil teknolojisinde devrim gerçekleştirmesi beklenmektedir. Elmas keskilerine dayanıklı kuvvetli bir karbon tabakaya sahip olan grafenin yongaların bileşiminde silikonun yerini alabilecek olmasının yanı sıra pilin şarj ömrünü beklenenin ötesinde uzatabileceği tahmin edilebilmektedir.

Tekساس Üniversitesinde çalışan birtakım araştırmacılar, normal pillerden daha etkili elektrik depoları olan süper kapasitörleri grafen tabanlı olarak üretmeyi başarmışlardır. Sonuç olarak normalden iki kat daha fazla kapasiteye sahip olan süper kapasitörler elde edilmiştir. Bu çalışma hayata geçirilirse şarjlı pille çalışan cihazlar yanında, rüzgarsız veya güneşsiz günler için büyük ölçüde enerji toplama teknikleri arayan yenilenebilir enerji endüstrisi için de çok yararlı olacaktır (Jafri vd., 2010; Reddy vd., 2010).

2.4.2.3 Grafen sensörler

Grafenin sensör teknolojisinde kullanılması da önemli bir gelişmedir. Yine Geim ve vd., grafeni kullanarak azot dioksit moleküllerinin grafen yüzeyine yapışma ve ayrılmasını moleküler hassaslıkta belirlenmesini başarmışlardır. Cornell Üniversitesinde araştırmacılar, grafeni son derece hassas elektromekanik rezonatör oluşumunda kullanmışlardır (Rao vd., 2014).

2.4.2.4 Grafen ve hidrojen depolama

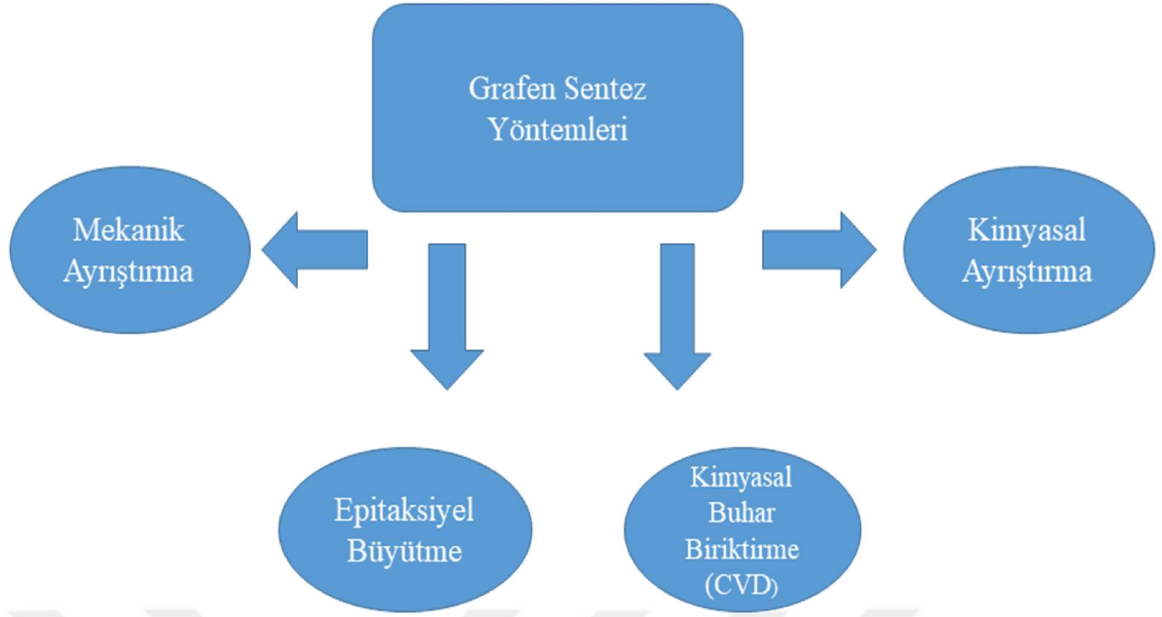
Grafen hem pil teknolojisinde hem de hidrojen depolamada oldukça önemli bir yere sahip olabilir. Küresel ısınma ve fosil yakıtların zamanla tükenmesi bilim insanlarını yeni çalışmalara götürmektedir. Hidrojenin etkili bir biçimde depolanıp elektrik enerjisi ihtiyacı olan yerlerde kullanılması için yoğun bir şekilde araştırmalar yürütülmektedir (Zhang vd., 2013).

2.4.2.5 Grafen ve spintronik

Günümüzde Spintronik teknolojisi oldukça değer kazanmaya başlamıştır. Elektronların taşıdığı yüke ilaveten sahip oldukları spinlerini harekete geçiren bu teknoloji çağımızın bilgi toplama sistemlerinde önem taşımaktadır. Grafen nano şeritlerinde mevcut olan bu manyetik özellikler yardımıyla spintronikte kullanım alanları oluşmaktadır (Ratinac vd., 2011).

2.4.3 Grafen sentezleme yöntemleri

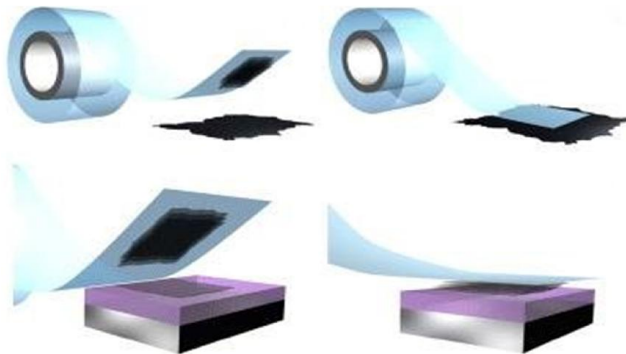
Karbon atomunun geçiş metalleri üzerinde birikerek ince grafit tabakaları oluşturduğu 1970'li yıllardan beri bilinmektedir (Jariwala vd., 2011). Bununla birlikte bu grafit tabakaları iletken metal alt-taşlar üzerinde sentezlendiğinden, tabakaların elektriksel özelliklerini ölçmek için yalıtkan alt-taşlar üzerine transfer edilmesi gerekmektedir. Grafit tabakalarının üzerinde büyüdüğü metal alt-taşlardan izole edilerek yalıtkan alt-taşlar üzerine transfer edilmesinin zorluğundan dolayı, bu tabakaların elektriksel özellikleri hakkında uzun süre bilgi edinilememiştir. Ancak grafenin 2004 yılında Si/SiO₂ alt-taş üzerine transfer edilerek elektriksel özelliklerinin ölçülmesiyle birlikte grafen ile ilgili çalışmaların artması sağlanmıştır (Novoselov vd., 2004). Grafen sentezi için değişik yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlere 2004 yılında keşfedilen mekanik ayrıştırma yöntemi önderlik etmiştir. Şekil 2.10'da grafen sentez yöntemleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Grafenin sentez yöntemlerinin şematik gösterimi

2.4.3.1 Mekanik katman ayırma

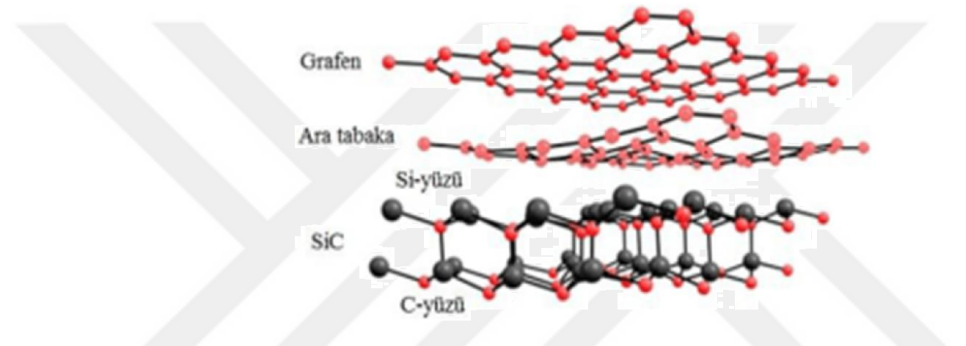
Grafen ilk kez, mekanik katman ayırma yöntemi ile sentezlenmiş ve bu yöntemde grafit yapıştırıcı bant yüzeyine yerleştirildikten sonra yüzeyden hızlıca çekilmesi sonucu elde edilmiştir. Grafit parçasının üzerine yapışkan bandı yapıştırıp çekerek ve bu işi birkaç defa tekrarlayarak grafeni izole etmişlerdir. Bu yöntem basit ve maliyeti düşük bir yöntemdir. Bu yöntemle elde edilen grafen filmler çok sayıda tabaka içermesi ve düşük alana sahip olmalarından dolayı seri üretim için uygun değildir (Aydın, 2017). Şekil 2.11’de katman ayırma yöntemi gösterilmektedir.



Şekil 2.11. Mekaniksel katman ayırma yöntemi (Li vd., 2009)

2.4.3.2 Epitaksiyel büyüme

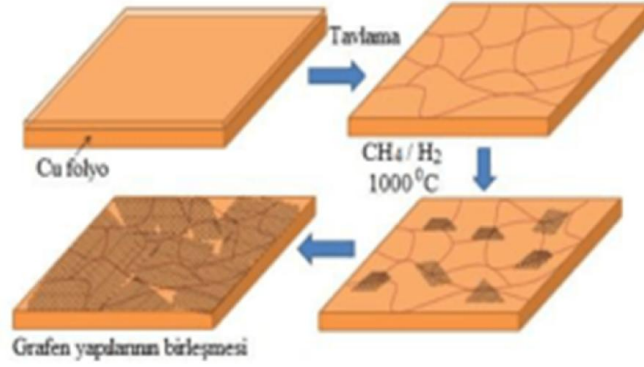
Epitaksiyel büyüme grafenin SiC üzerine büyütülmesi olarak tanımlanır ve bu yöntem Bu yöntem silisyum-karbürün yaklaşık 1100 °C dereceye kadar ısıtılması ve silisyum atomlarının buharlaşması sonucu kalan karbon atomlarının kendi aralarında grafen oluşturması olayıdır. Grafen tabakası büyüme şartlarına bağlı kalarak belli bir sıcaklığa kadar ısıtılır. Bu yöntemin amacı çok yüksek vakum altında grafen üretimini gerçekleştirmektir. Deneysel koşulların zor olmasından ve üretilen grafenin başka yüzeylere transfer edilememesinden dolayı çok tercih edilmemektedir (Sönmezoğlu vd., 2012).



Şekil 2.12. SiC üzerinde ısısal işlem uygulanarak gerçekleştirilen yöntem

2.4.3.3 Kimyasal buhar biriktirme

Kimyasal buhar biriktirme metodu ucuz olması, geniş alanda grafen sentezine imkân vermesi gibi özelliklerinden dolayı yaygın bir şekilde tercih edilmektedir. Temel olarak sistem içerisinde grafen sentezi için bir karbon kaynağı kullanılır. Belirli bir basınç ve sıcaklık altında grafen sentezi gerçekleştirilir. CVD yöntemi aşağıdan yukarıya üretim metodu kapsamında yer almaktadır. Bu yöntemde metal bir katalist seçilerek bu katalist üzerinde büyüme gerçekleştirilir. CVD'nin yaygın olmasındaki bir diğer önemli neden ise homojen ve büyük ölçekte malzeme sentezine imkân vermesidir (Lu vd., 2004). Bu yöneme ilişkin detaylar 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.13. CVD Yöntemi ile Grafen Sentezi (Li vd., 2009)

CVD yönteminde grafen tabakaları ilk olarak nikel üzerine biriktirilmiştir (Mattevi vd., 2011). Günümüzde, bu yöntemde biriktirme işlemi nikel (Kim vd., 2009), paladyum (Kwon vd., 2009), iridyum (Coraux vd., 2008) ve bakır gibi geçiş metalleri üzerine gerçekleştirilebilmektedir. CVD yönteminde grafen sentezi için aktivasyon şartları farklılıklar gösterir. Bu şartlar: Isıtma hızı, soğutma hızı, sıcaklık, büyütme süresi, tavlama süresi, taşıyıcı gazlar, vakum değeri, alt-taşın özellikleri (pürüzlülük, kalınlık, üzerindeki karbon çözünürlük değerleri) ve gaz akış yoğunluğu gibi parametrelere bağlıdır.

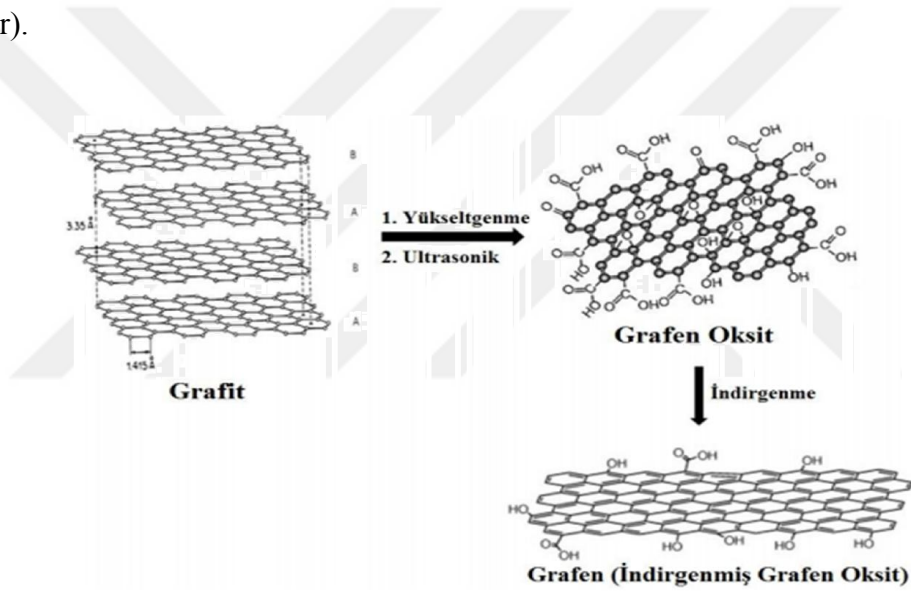
2.4.3.4 Kimyasal ayrıştırma

Brodie'nin nitrik asit ve potasyum nitrat karışımıyla grafit tozunu etkileştirdiği 1860'dan beri biliniyordu. 1898'de, Staudenmaier reaksiyonunda bazı değişiklikler yapmıştır. Reaksiyona klorat ekleyerek ve sülfürik asit yerine de nitrik asit buharı kullanarak bu yöntemi geliştirmişlerdir. Bu yöntem, çok katmanlı grafenin üretilmesi için kullanılan en uygun yöntemdir. Bu yöntem grafit tozlarının asitle oksitlenmesi ve daha sonra tabakalarına ayrıştırılmasına dayanır. Burada meydana getirilen malzeme grafen oksit (GO) olarak bilinmektedir ve bünyesindeki oksit nedeniyle yalıtkan özellik göstermektedir. İletkenlik özelliğini tekrar kazandırmak için oksitlerin yapıdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için de indirgeme denilen bir işlem uygulanır (Li, 2009; Bonaccorso vd., 2012; Geim vd., 2009).

Grafen oksit sentezi sonrası ultrasonik etki ve indirgeyiciler yardımıyla gerçekleştirilebilmektedir. Grafen sentezinde literatürde gösterildiği üzere hidrazin ve

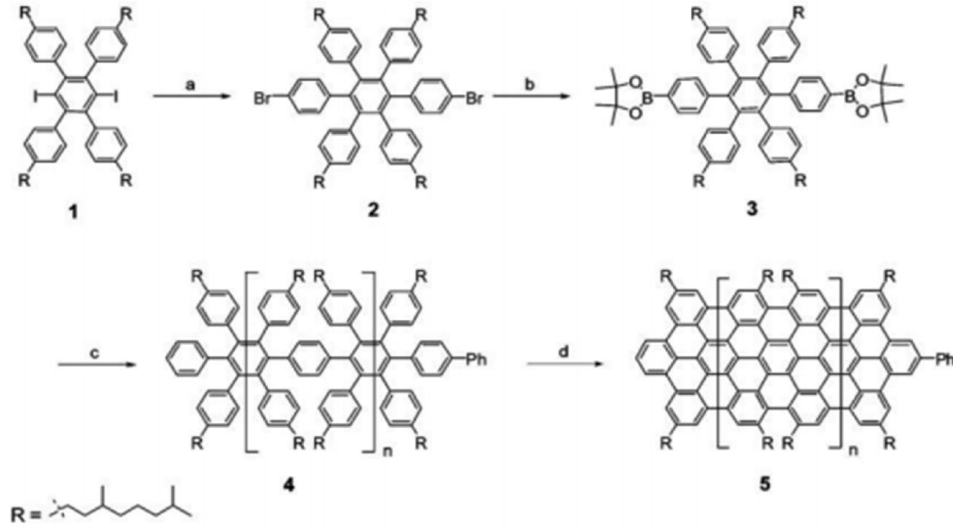
türevleri, sodyum borhidrür, aminoasit, l-glutation, askorbik asit, hidroiyodik asit, sülfür içeren bileşikler, kitosan, okzalik asit, üre, metal tuzları gibi pek çok indirgeyici reaktifler kullanılmıştır (Wang vd., 2014; Lavin-Lopez vd., 2014; Reina vd., 2009; Suk vd., 2011; Chen vd., 2015; Kyle vd., 2011; Liv vd., 2011; Magnuson vd., 2014; Kim vd., 2013).

Kimyasal sentez neticesinde, nano boyutlardan mikro boyutlara kadar grafen elde etmek mümkündür. Grafen film kalınlığının kontrol edilememesi metodun dezavantajlarından biridir. Sentez sırasında ayrıışmamış grafit tabakaları, indirgenmemiş grafen oksit katmanları ve katlanmış grafen katmanlarından dolayı grafen katman kalınlığının 1 nm'ye kadar çıktığı bilinmektedir (Luo vd., 2011) (tek grafen katmanın kalınlığı: 0,34 nm'dir).



Şekil 2.14. Kimyasal yoldan grafen sentezinin şematik gösterimi (Yang vd., 2007)

Ayrıca, grafenin organik sentezinin mümkün olduğunu Yang ve arkadaşları, polimerik bileşikleri bir araya getirerek göstermişlerdir. Bunun için, 1,4-diiodo-2,3,5,6-tetrafenilbenzen başlangıç bileşiğinden çıkarak Şekil 2.14'te görülen 5 nolu polimerik grafeni sentezlemişlerdir.

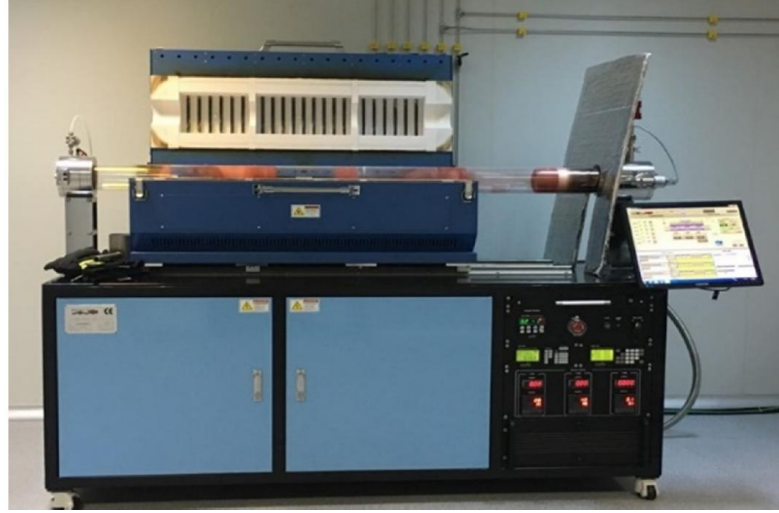


Şekil 2.15. Grafenin organik sentezi (Yang vd., 2007)

Şekil 2.14'te gösterilen organik maddeler sırasıyla, bir nolu bileşik 1,4-diiodo- 2,3,5,6 tetrafenilbenzen iki nolu bileşik heksafenilbenzen türevi, üç nolu bileşik bisboronik ester, dört nolu bileşik polifenilen ve beş nolu bileşik grafen polimerdir.

2.5 CVD Yöntemi ile Grafen Sentezi

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi aşağıdan yukarıya üretim yöntemi kapsamında yer almaktadır. Temel olarak sistem içerisinde grafen sentezi için bir karbon kaynağı kullanılmaktadır. Belirli bir basınç altında grafen sentezi gerçekleştirilmektedir. CVD yöntemi daha düşük maliyette ve daha geniş boyutlarda grafen sentezine imkân verdiğinden dolayı yaygın bir şekilde tercih edilmektedir. Bu tez kapsamında tüm deneyler Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarı'nda bulunan üç bölgeli fırına sahip CVD cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 2.16. CVD cihazı

Şekil 2.16'da gösterilen CVD cihazı 3 bölgeli fırına sahip olup 6 farklı gaz girişine imkân vermektedir. Deney aşamasında karbon kaynağı olarak CH_4 ve ayrıştırıcı gaz olarak H_2 kullanılmıştır.

CVD ile grafen sentezinde birçok parametre etkilidir. Bu parametrenin değişmesi ile grafenin kalitesi doğrudan etkilenebilmektedir. CVD sistemde grafen sentezinde etkili parametreleri aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz.

1. Sıcaklık
2. Kullanılan gazlar
3. Gazların saflığı
4. Gazların akış miktarları
5. Büyütme süresi
6. Tavlama süresi
7. Alt-taş türü
8. Alt-taş saflığı
9. Alt-taş kristal yapısı
10. Basınç
11. Soğutma hızı

Yukarıda verilen grafen parametrelerinden bazılarını kısaca açıklayalım.

2.5.1 Sıcaklık etkisi

Grafen sentezinde önemli parametrelerden biridir. Kullanılan alt-taş da sıcaklığı belirlemede önemli bir parametredir. Örneğin: bakır alt-taş kullanılırsa sıcaklığın 1085°C'den fazla olmamasına özen gösterilmelidir. Çünkü bu değer aynı zamanda bakırın erime noktasıdır. Ayrıca daha önceki yapılan çalışmalara bakıldığında ise 900 °C altındaki sıcaklıklarda grafen sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirilemediği görülmektedir (Bao vd., 2014).

2.5.2 Gazların etkisi

Başarılı bir şekilde grafen sentezinin en önemli adımlarından biri kullanılan gazlardır. Karbon kaynağı olarak metan, benzen ve etilen kullanılmaktayken ayrıştırıcı olarak da hidrojen kullanılmaktadır. Her kullanılan farklı gaz için farklı grafen kalitesi ortaya çıkmaktadır.

Gaz saflığı bir diğer önemli parametredir. Çünkü kullanılan gazın ne kadar saf olduğu grafen kalitesini doğrudan etkileyebilmektedir.

Grafen sentezinde bir diğer önemli parametre kullanılan gazların akış oranıdır. Çünkü gaz miktarları grafen kalitesini doğrudan etkileyebilmekte ve grafenin diğer karakteristik özelliklerini değiştirmede de etkili olabilmektedir. Örneğin kullanılan hidrojen oranı arttıkça grafenin tabaka direnci değerleri doğru orantılı bir şekilde artmaktadır. Bundan dolayı kullanılan H₂ oranı minimum düzeyde tutulmalıdır (Luo vd., 2011).

2.5.3 Büyütme süresi etkisi

Grafen sentezinde en önemli parametrelerden biri tavlama ve büyütme süreleridir. Daha önce yapılan çalışmalarda da görülmüştür ki büyütme ve tavlama süresi doğrudan sentezlenecek grafen kalitesini etkilemektedir. Büyütme süresinin uzun ya da kısa tutulduğu durumlarda grafene ait diğer karakteristik özellikler ciddi ölçüde etkilenebilmektedir.

2.5.4 Tavlama süresi etkisi

Tavlama süresi grafen sentezi için etkili paramterelerden bir diğeridir. Yine bu yöntemde kullanılan alt-taşında etkisi önemlidir. Bu adım grafen büyütme sürecinin hazırlık adımı olduğu için kullanılan alt-taşın karbon çözünürlüğüne hazır bir hale gelmesi için gerekli olan bir zaman parametresidir.

2.5.5 Alt-taş etkisi

Kullanılan alt-taş önemli bir özellik oluşturmaktadır. Herhangi bir metal katalizör grafen sentezi için kullanılmaktadır. Fakat bakır gibi yüksek karbon çözünürlüğüne sahip alt-taşlar da homojen bir şekilde tek katmanlı bir grafen sentezi gerçekleştirilirken bu durum nikel kullanılan alt-taşlar için daha zor bir hal alır. Nikel alt-taş kullanılarak yapılan grafen sentezi deneylerinde genellikle çok katmanlı grafen elde dilmektedir.

2.5.6 Basınç etkisi

Tek katmanlı grafen basınçlı ortamlarda ve hava ortamlarında sentezlenebilmektedir. Fakat düşük basınç altında daha rahat ve kolay bir şekilde grafen sentezi gerçekleştirilebilmektedir.

2.6 Sentezlenen Grafenin Optik Özellikleri

Grafen karakterizasyonu için önemli parametrelerden bir tanesi optik özellikleridir. Işık geçirgenliği kontrolü grafeni karakterize etmek için kullanılan önemli bir yöntemdir. Işık geçirgenliği aynı zamanda grafen katman kalınlığını belirlemek için önemli bir parametredir. Bu kapsamda Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarında bulunan EddyCus TF Lab 4040 SHEET RESISTANCE MEASUREMENT DEVICE marka cihaz ile ışık geçirgenliği ölçümü gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.17' de ölçüm gerçekleştirilen cihaz gösterilmiştir.



Şekil 2.17. Optik geçirgenlik ölçüm cihazı

Yapılan ölçümler sonunda sentezlenen grafen filmler için görünür bölge ışık geçirgenliği ölçülmüştür. Alınan bu sonuç grafenin optiksel açıdan da başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir.

2.7 Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisinin temellerini 1928 yılında Hintli bilim adamı C.V. Raman atmıştır ve bu buluşundan dolayı 1931 Nobel Fizik Ödülü'nü almıştır. Şiddetli monokromatik bir ışın ile etkileşen moleküller, ışığı absorplamıyorlarsa ışık saçılmasına (yön değiştirme) neden olurlar. Raman spektroskopisinin temeli, numunenin görünür bölge veya yakın kızılötesi (NIR) monokromatik ışıktan oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan (genellikle 90 derece) ölçümüne dayanır. Raman Spektroskopisi maddenin her türlü halinin titreşim, dönme ve diğer düşük frekanslı durumlarının çalışıldığı spektroskopik bir tekniktir.

Bu kapsamda Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Renishaw Raman Spektroskopisi kullanılmıştır. Tüm ölçümler 633nm'lik lazer kullanılarak aynı parametreler altında tüm numuneler için standart bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Grafenin Raman karakterizasyonunda lazer ile uyarılması sonucu foton enerjisi kayması, pik oluşumuna neden olmaktadır. Bu piklerden en belirgin olan iki tanesi, 2D ve G

pikleri olmakla birlikte karbon atomlarında mevcut olan sp^2 hibrit yapısını belirlemektedir. 2D piki kristallenmiş bir yüzeyin varlığını ifade eder. Aynı anda 2D pikinin şiddetinin G pikinin şiddetine oranı grafen tabakasının kalınlığına ilişkin bilgiler içermektedir, 2D pikinin şiddetinin G pikine göre daha büyük olması sonucu oluşan grafenin tek tabakalı olduğunu ifade eder. Pik durumları ve pik şekilleri grafen yapısı ile ilgili bilgi vermektedir. Ayrıca G pikinin sol yanında bulunan D piki, kimyasal yöntemle elde edilmiş grafen oksit benzeri yapılarda daha baskın olarak gözlenmekte olup yapıdaki sp^3 karbon yapılarını göstermektedir. Saf grafen yapısında kristal simetriden ve düşük kusur yoğunluğundan dolayı bu pik gözlenmez (Calizo vd., 2007).

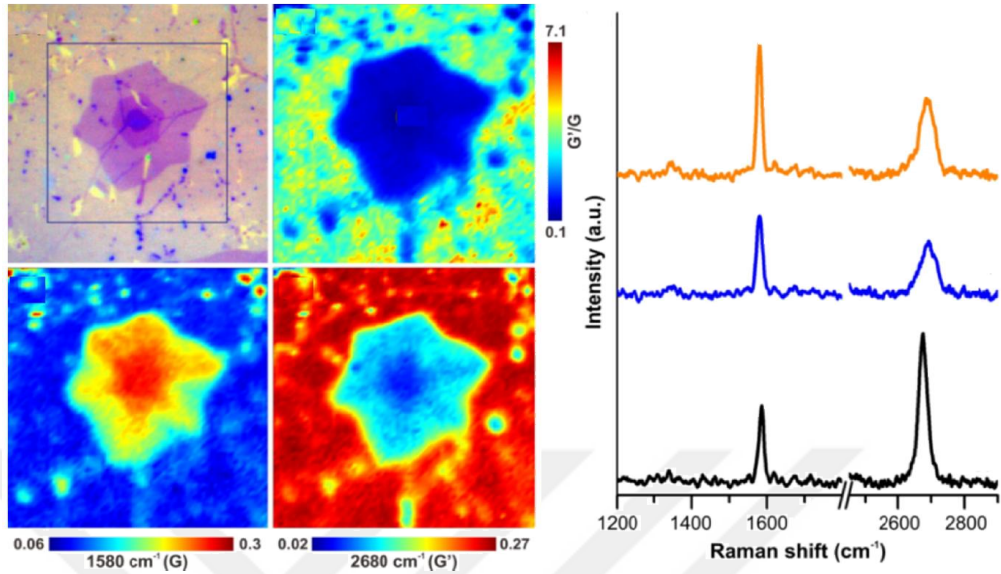


Şekil 2.18. Raman spektroskopisi cihazı

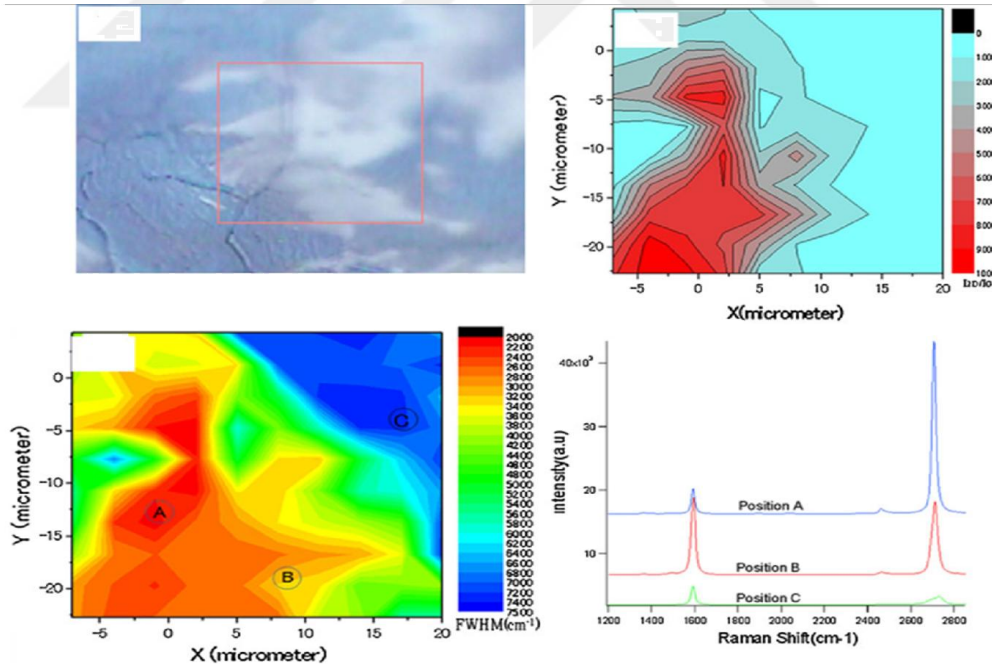
2.8 Raman Spektroskopisi ile Grafen Haritalama

Grafen karakterizasyonunun önemli adımlarından biri de sentezlenen grafenin homojenitesinin kontrolüdür. Sentezlenen grafenin homojen olup olmadığını kontrol etmek amacıyla Raman haritalaması adı verilen yöntem kullanılmaktadır. Şekil 2.19 görüldüğü gibi Raman haritalaması ile renk karşıtlığından yararlanılarak sentezlenen tek katlı veya çok katlı grafenin homojen yapıya sahip olup olmadığı anlaşılabilmektedir. Grafen için pik pozisyonuna, pik genişliğine (Şekil 2.20), pik yüksekliğine göre çeşitli Raman haritalamaları yapılabilmektedir. Yaygın olarak pik pozisyonuna göre Raman haritalaması yapılmaktadır. Pik pozisyonuna göre yapılan Raman haritalaması için tek katlı veya çok katlı grafen bölgeleri için haritalama yapılacaksa grafene ait tek katlı ve

çok katlı pik pozisyonları daha önceden bilinmeli ve ölçüm sistemine tanıtılıp buna göre haritalama yapılmalıdır.



Şekil 2.19. Raman Spektroskopisi ile Grafen Haritalama (Wong vd., 2014)



Şekil 2.20. FWHM göre Raman spektroskopisi ile grafen haritalama (Ahmet vd., 2013)

2.9 Atomik Kuvvet Mikroskobu

Atomik kuvvet mikroskobu taramalı tünelleme mikroskopları 1980'lerin başında Binning ve Rohrer tarafından IBM Resource – Zürih'te geliştirilmesi ile beraber AKM'lerin ortaya çıkmasını sağlamış ve 1986 yılında Nobel  d l  layık görülmüşlerdir. 1989 yılında ilk AKM ticari olarak piyasaya sürülmüştür. AKM'nin üç modu vardır. Bunlar: Temas modu, kesikli modu ve temassız modu. Atomik yapıyı ve yüzeylerin yeniden yapılanmalarını incelemek için kullanılır. AKM, yüksek çözünürlükteki bir taramalı    mikroskobudur. AKM'ler angstrom boyutunda ölçümler yapar. Atomik kuvvet mikroskobunun çalışma prensibi temel olarak şu şekildedir: Öncelikle ışık manevelaya çarpar, sivri   lu    numuneye doğru hareket eder. Daha sonra ışık konsoldan foto diyot algılayıcıya yansır, ardından ışık  n kuvvetlendirici olarak alandırılan merkezde güçlendirilerek AKM kontrol elemanına gönderilir. Burdan da toplanan bilgiler sensöre iletilir ve bilgisayara aktarılarak veriler görüntülenir. AKM'nin kullanılan üç modu vardır:

2.9.1 Temas mod

Bu mod bilinen en yaygın ve basit modtur. Tarama yapılacak yüzeyi yakın temasta tarama    ve yüzey arasında tarama boyunca kuvvet sabittir. Temas modu yaygın olarak kullanılmasına rağmen kuvvetin sabit tutulmasından dolayı taranacak yüzey homojen bir yükseltiye sahip değilse tarama ucu zarar görmektedir.

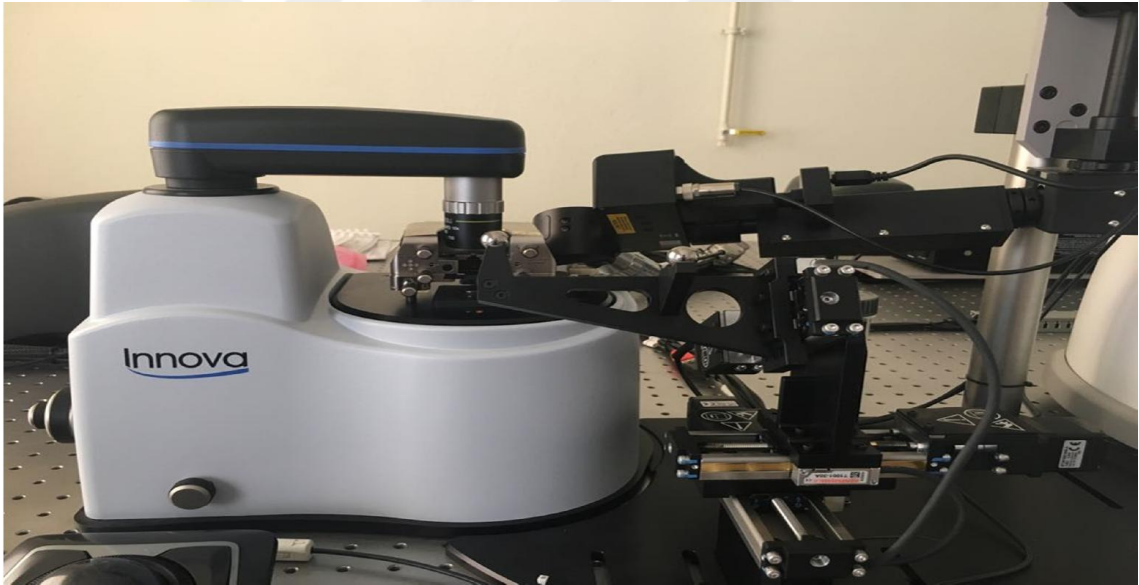
2.9.2 Kesikli mod

Yaygın bir biçimde kullanılan modlardan bir diğer modudur. Bu modun kullanımı kontak moda göre daha kolaydır ve ucun zarar görme olasılığı daha düşüktür. Taranılacak yüzey ile üç kesik kesik adlandırabileceğimiz temaslarla yüzeyi taramaktadır. Tarama mesafesi yüzey ile sabit değildir. Yüzey ile arasındaki tarama kuvveti sabit olmadığından dolayı görüntü elde etmek için daha güvenli bir modtur.

2.9.3 Temassız mod

Bu modda uç yüzey ile temas etmez, uç ile yüzey arasındaki Van Der Waals bağları etkindir. Konsol uçunun çeşitli kuvvetlerle hücre yüzeyi boyunca sürüklenmesiyle çalışır. AKM'nin çok yaygın alanları var. Başlıca şu şekilde sıralayabiliriz.

- Elektronik
- Biyoloji
- Kimya
- Otomotiv
- Uzay
- Enerji
- Tekstil



Şekil 2.21. Atomik kuvvet mikroskobu

Şekilde görülen AKM cihazı N.Ö.H. Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunmaktadır ve burada bulunan AKM ile transfer sonrası grafen görüntüleri alınmıştır.

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Grafen Sentezi

Bu kapsamda tavlama ve büyütme süreleri değiştirilerek tek katmanlı homojen grafen sentezi gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Yapılan her büyütme işlemi öncesinde standart adımlar uygulanmıştır. Bakır üzerinde her bir grafen sentezi için aynı gaz oranları kullanılarak büyütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Metan (CH_4) karbon kaynağı olarak kullanılmış, tüm büyütme işlemlerinde 30 sccm CH_4 ve yine bütün büyütme işlemlerinde 20 sccm H_2 kullanılmıştır. IPA, saf su ve aseton ile her bakır alt-taş için büyütme öncesi standart temizleme işlemi uygulanmıştır. Büyütme sonrası bakır yüzeyde sentezlenen grafen SiO_2/Si alt-taş üzerine transfer edilmiştir. Transfer sonrasında grafen tabakaları optik mikroskopi, Raman spektroskopisi ve AKM ile karakterize edilmiştir. Bu tez kapsamında yapılan deneylerde öncelikle tavlama süreleri sabit tutulup büyütme süreleri değiştirilmiştir.

Çizelge 3.1’de görüldüğü gibi ilk aşamada (A deney grubu) tavlama süresi 20 dk. sabit kalacak şekilde büyütme süresi 15 dk. dan 40 dk. ya kadar 5’er dk. arttırılarak bakır folyo üzerinde grafen sentezi gerçekleştirilmiştir. Bütün büyütme işlemleri $1000\text{ }^\circ\text{C}$, bu sıcaklığa varma süresi 40 dk. (ısıtma süresi) ve basınç 10^{-1}mTorr değerlerinde sabit tutularak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.1. Tavlama süresinin 20 dk’da sabit tutulduğu büyütme parametreleri

	$\text{H}_2(\text{sccm})$	$\text{CH}_4(\text{sccm})$	Isıtma(dak)	Tavlama(dak)	Büyütme(dak)
A ₁	20	30	40	20	15
A ₂	20	30	40	20	20
A ₃	20	30	40	20	25
A ₄	20	30	40	20	30
A ₅	20	30	40	20	35
A ₆	20	30	40	20	40

Büyütme öncesinde, öncelikle bakır alt-taşa standart temizleme işlemi uygulanmış ve sonrasında CVD sistemine yerleştirilerek sistem H_2 akışı altında basınç 10^{-3} mTorr değerine kadar düşürülmüştür. Daha sonra bu düşük basınç altında büyütme işlemi gerçekleştirilmiştir. CVD sistemi içerisine CH_4 , H_2 (20 sccm, 30 sccm) gönderilerek A grubu olarak adlandırılan deney grubunda 40 dk'da fırın $1000^{\circ}C$ 'ye kadar ısıtılmış, tavlama süresi 20 dk. sabit tutularak büyütme süresi 15 dk'dan 40 dk'ye kadar 5'er dakika arttırılarak grafen sentezi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1'de grafen sentezi öncesinde ve sonrasında bakır yüzeyin optik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.1. Büyütme işlemi öncesi (a) ve büyütme işlemi sonrası (b) bakır üzerinde gerçekleştirilen grafen sentezine ait optik mikroskop görüntüleri

B grubu olarak adlandırılan deney grubunda ise yine 40 dk'da fırın $1000^{\circ}C$ 'ye kadar ısıtılmıştır, ancak tavlama süresi 30 dk sabit tutularak büyütme süresi 15 dk'dan 40 dk'ye kadar 5'er dakika arttırılarak grafen sentezi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.2. Tavlama süresinin 30 dk'da sabit tutulduğu büyütme parametreleri

	H_2 (sccm)	CH_4 (sccm)	Isıtma(dak)	Tavlama(dak)	Büyütme(dak)
B ₁	20	30	40	30	15
B ₂	20	30	40	30	20
B ₃	20	30	40	30	25
B ₄	20	30	40	30	30
B ₅	20	30	40	30	35
B ₆	20	30	40	30	40

C grubu olarak adlandırılan deney grubunda ise yine 40 dk. da fırın 1000 °C'ye kadar ısıtılmış, tavlama süresi 40 dk da sabit tutularak büyütme süresi 15 dk' dan 40 dk' ye kadar 5'er dakika arttırılarak grafen sentezi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge3.3. Tavlama süresinin 40 dk'da sabit tutulduğu büyütme parametreleri

	H ₂ (sccm)	CH ₄ (sccm)	Isıtma(dak)	Tavlama(dak)	Büyütme(dak)
C ₁	20	30	40	40	15
C ₂	20	30	40	40	20
C ₃	20	30	40	40	25
C ₄	20	30	40	40	30
C ₅	20	30	40	40	35
C ₆	20	30	40	40	40

3.2 Grafen Transferi

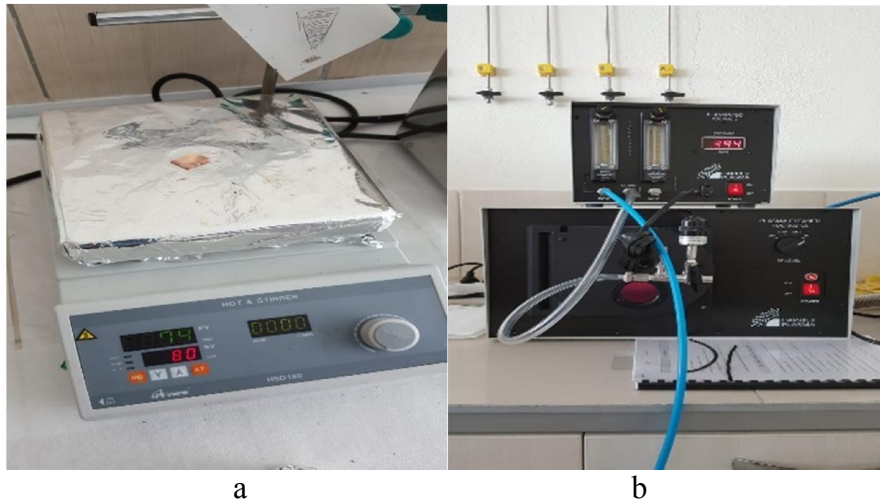
Grafenin bakır alt-taş üzerine CVD yöntemi kullanılarak büyütülmesi, elektronik aygıt uygulamaları için geniş alanlı grafen sentezinde kullanılabilecek en uygun yöntemdir. Grafenin elektriksel ve optik özelliklerinin belirlenmesi ve elektronik cihaz üretimi yapılabilmesi amacıyla yalıtkan yüzeylere transfer edilmesi gerekmektedir. Sentezlenen grafen SiO₂/Si, cam ve kuartz gibi yüzeylere transfer edilebilir. Bu çalışmalar kapsamında bakır üzerinde sentezlenen her grafen filmi SiO₂/Si ve cam yüzeye transfer edilerek karakterize edilmiştir.

Grafeni bakır alt-taş yüzeyinden SiO₂/Si üzerine transfer etmek için PMMA kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen grafen dönel kaplama cihazı üzerine yerleştirilir ve PMMA çözeltisiyle grafen yüzeyi kaplanır. Bakır üzerindeki grafen dönel kaplama cihazı ile 2500 rpm ile 90 saniye boyunca döndürülerek PMMA ile kaplanması sağlanmıştır.



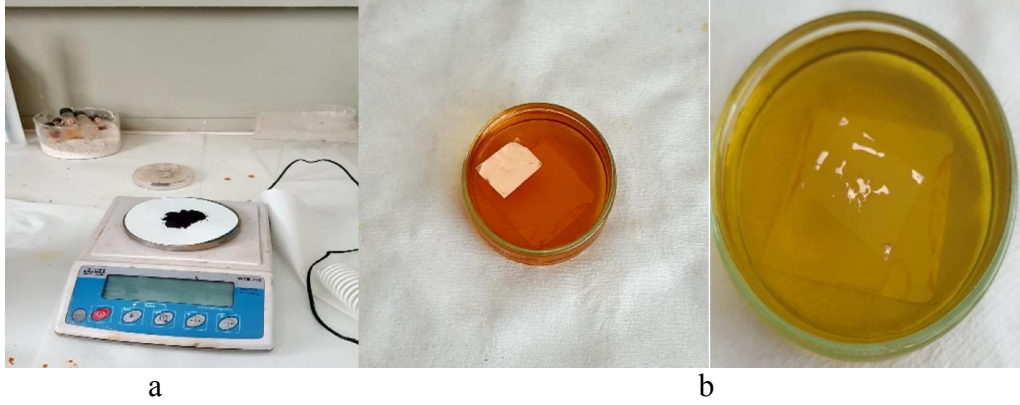
Şekil 3.2. Dönel kaplama cihazı

PMMA ile kaplamanın amacı transfer sırasında grafenin dış etkilere korunmasını sağlamak ve kolay transferini gerçekleştirebilmektir. PMMA çözeltisiyle kaplanan bakır alt-taş ısıtıcı tabla üzerinde 3 ile 5 dk arasında yaklaşık 80 °C’de kurutulduktan sonra bakırın arka yüzeyi şekil 3.3’te gösterilen plazma cleaner cihazı ile temizlenmiştir. Buradaki temel amaç: Bakırın arka yüzeyinde de oluşan grafen tabakasının temizlenmesidir. Çünkü CVD ile bakır yüzeyler üzerinde grafen üretirken bakırın her iki yüzeyinde grafen büyümektedir ve bu durumda her iki yüzü kaplı olan bakırın transfer için çözündürülmesi uzun süre gerektireceğinden ve her yüzden ayrıştırılan grafen tabakalarının birbirine dolanması riskinden dolayı bakırın bir yüzeyi plazma ile temizlenmiştir.



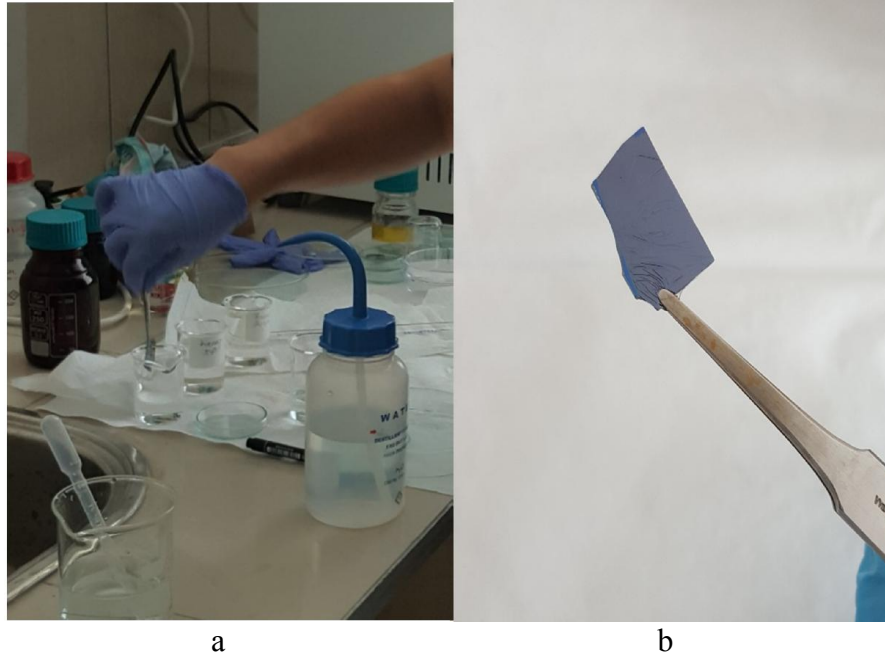
Şekil 3.3. Isıtıcı tabla (a) ve Plazma cleaner cihazı (b)

Bakırın çözünmesi için FeCl_3 (demir klorür) çözeltisi kullanılmıştır; PMMA çözeltisi ile kaplı olan bakırın birkaç saat içinde FeCl_3 içerisinde çözünmesi sağlanmıştır.



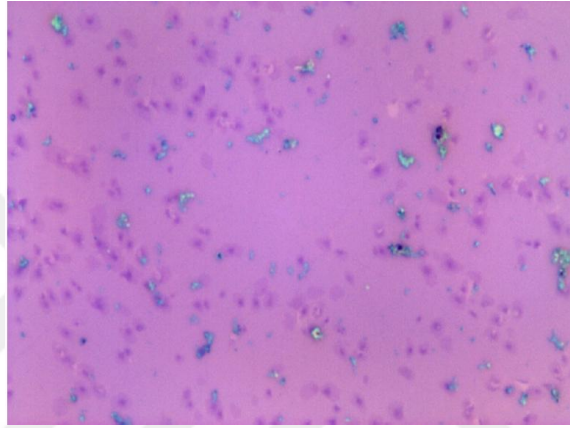
Şekil 3.4. Hassas terazi(a) ve PMMA çözeltisi ile kaplı olan bakırın FeCl_3 içerisinde çözünmesi (b)

Daha sonra yüzmekte olan PMMA ile kaplı grafen saf su içine aktarılarak yaklaşık 5 dk boyunca saf su içinde yüzdürüldükten sonra aseton, IPA ve saf su ile temizlenmiş SiO_2/Si ve cam alt-taş üzerine transfer edilmiştir. Şekil 3.5'te SiO_2/Si alt-taşların temizlik işlemine ait görüntüye yer verilmiştir.



Şekil 3.5. Transfer öncesi alt-taş temizleme işlemi (a) ve Grafen transfer edilen SiO_2/Si alt-taşın fotoğrafı (b)

Transferi gerçekleştirilen grafen tabakasını kurutmak amacıyla ısıtıcı tabla üzerinde 50°C’de yaklaşık 8 dk. boyunca bekletilmiştir. Ardından, transfer edilen grafeni PMMA’dan arındırmak amacıyla SiO₂/Si ve/veya cam aseton içerisinde yaklaşık 15 dk. boyunca bekletilmiştir. PMMA’dan arındırılan grafen tekrar ısıtıcı üzerinde 2 dk. bekletilerek kuruması sağlanmıştır. Böylece grafenin transfer işlemi gerçekleştirilmiştir. şekil 3.5’te SiO₂/Si zerine transfer edilmiş grafen tabakası verilmiştir. şekilde parlak olarak görülen kısımlar PMMA kalıntılarına aittir. PMMA’nın transfer edilmiş grafen üzerinden tamamen kaldırılması için çalışmalarımız ayrıca devam etmektedir.



şekil 3.6. SiO₂/Si alt-taş üzerine transfer edilmiş grafen tabakasının optik grntş

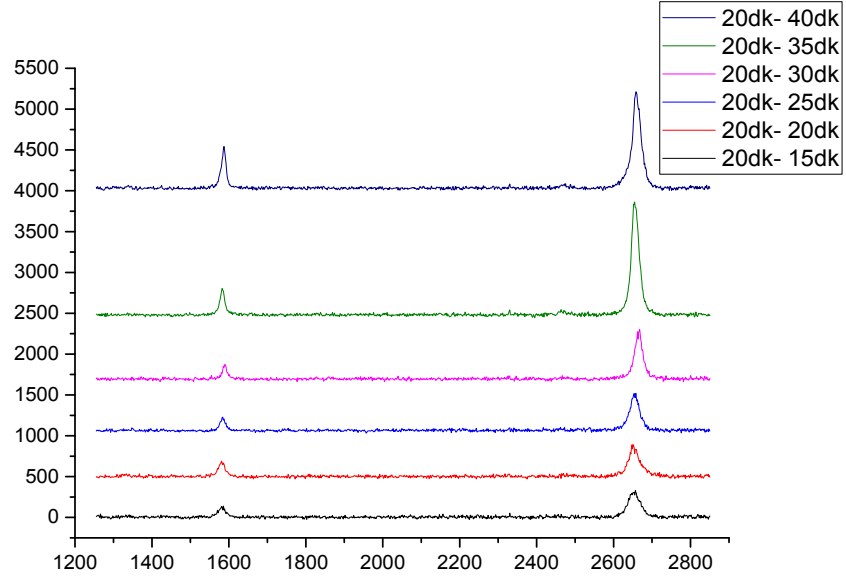
BÖLÜM IV

BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 20 Dakikalık Tavlama Büyütme Süresinin Grafen Sentezine Etkisi

Bu deney grubunda (A) tavlama süresi 20 dk. Tutulup büyütme süresi 15 dk'dan 40 dk'ya kadar 5'er dk.'lık zaman aralıklarıyla arttırılmıştır. Aynı zamanda tüm deney grupları için büyütme süresi ilk adımda 15 dk. olarak belirlenmiştir. Bunun başlıca nedeni 15 dk'nın altında homojen grafen sentezi elde edilememiş olmasıdır; hatta bazı reçetelerde grafen sentezi mümkün olamamıştır. Büyütme süreleri değiştirilerek yapılan karakterizasyon işlemlerinin ardından gerçekleştirilen tüm büyütme işlemlerinde grafen sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesine rağmen, bu deney grubu (A) için tavlama süresinin 20 dk. büyütme süresinin 35 dk. olduğu parametrelerde tek katlı homojen grafen sentezi daha başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Daha önce de aktarıldığı gibi bütün grafen sentez adımlarında grafen başarılı bir şekilde sentezlenmesine rağmen Şekil 4.1'de verilen Raman spektroskopisi grafiğinden de anlaşıldığı gibi bazı parametreler için tek katmanlı grafen sentezi mümkün olmamıştır. Değiştirilen parametreler ışığında tavlama (20 dk.) süresi sabit tutulup 35 dk'lık büyütme süresi uygulanan grafen sentezi daha başarılı sonuç vermiştir. 15 dk'dan 35 dk'ya kadar 5'er dk'lık büyütme sürelerinin arttırılması ile grafen kalitesinin doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir. 40 dk. ve üzeri büyütme süresi için sentezlenen grafenin kalitesinde iyileşme gözlenmemiştir.



Şekil 4.1. Tavlama süresinin 20 dk. sabit tutulup büyütme süresinin 15 dk'dan 40 dk'ya kadar değiştirilerek sentezlenen grafenin Raman spektroskopisine ait grafik görüntüsü

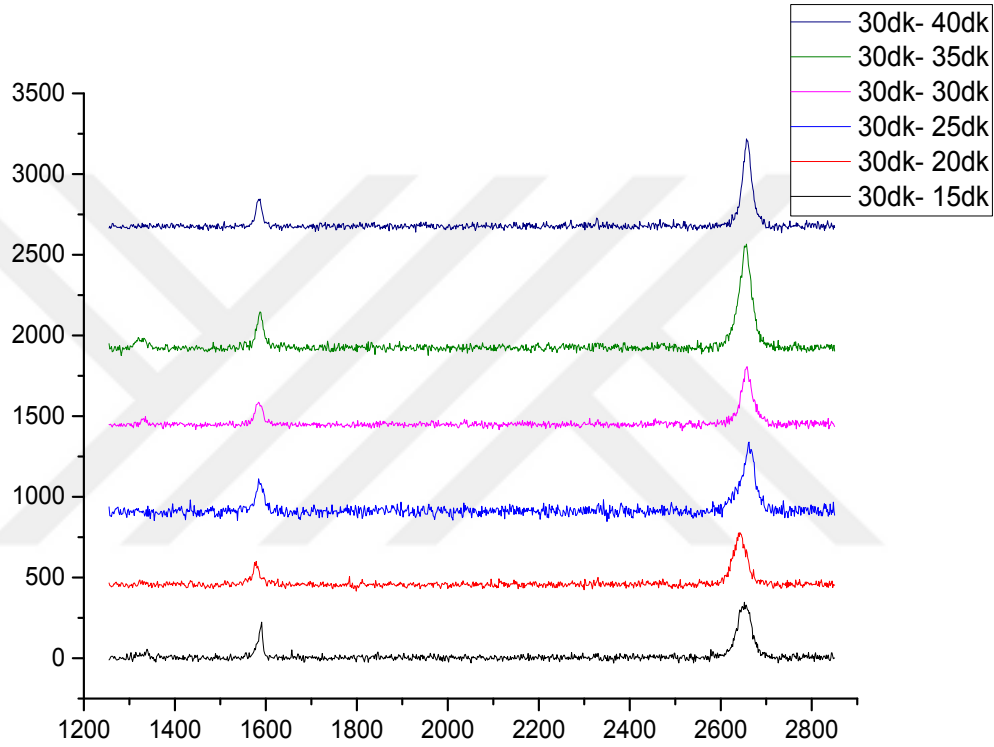
Grafen kalitesini belirlemede bir diğer önemli parametre grafene ait I_{2D}/I_G oranı, FWHM değeri ve piklerin pozisyonlarıdır, önceki yapılan çalışmalar incelendiğinde tek katmanlı grafene ait FWHM değeri $27,5 \pm 3,8 \text{ cm}^{-1}$ olarak belirtilmiştir (Jariwala vd., 2011). Tek katmandan 3 katmana kadar I_{2D}/I_G oranı için bu değer 1,29-1,55 arasında belirlenmiştir (Capasso vd., 2015). Tüm bu verilen bilgilerden yola çıkarak Çizelge 4.1'de gösterildiği gibi A₅ olarak adlandırılan deney daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.1. Tavlama süresinin 20 dk'da sabit tutulduğu grafenlere ait I_{2D} , I_{2D}/I_G ve FWHM değerleri

	I_{2D}	I_{2D}/I_G	FWHM
A ₁	2653 cm^{-1}	2,5	39 cm^{-1}
A ₂	2652 cm^{-1}	2,37	30 cm^{-1}
A ₃	2653 cm^{-1}	2,69	30 cm^{-1}
A ₄	2664 cm^{-1}	3,32	26 cm^{-1}
A ₅	2653 cm^{-1}	3,95	23 cm^{-1}
A ₆	2657 cm^{-1}	2,23	26 cm^{-1}

4.2 30 Dakikalık Tavlama İçin Büyütme Süresinin Grafen Sentezine Etkisi

Bu adımda öncekinden farklı olarak tavlama süresi 30 dk. da sabit tutulmuştur. Yapılan çalışmada tekrar büyütme süreleri 15 dk'dan 40 dk'ya kadar değiştirilmiştir ve burada 40 dk'lık büyütme süresi ile gerçekleştirilen grafen sentezinin daha başarılı sonuçlar verdiği gözlenmiştir. 40 dk'dan daha uzun yapılan büyütme işlemlerinde sentezlenen grafen kalitesinde ciddi bir değişiklik gözlenmediğinden 40 dk'lık büyütme süresi en uygun değer olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.2. Tavlama süresinin 30 dk. sabit tutulup büyütme süresinin 15 dk'dan 40 dk'ya kadar değiştirilerek sentezlenen grafenin raman spektroskopisine ait grafik görüntüsü

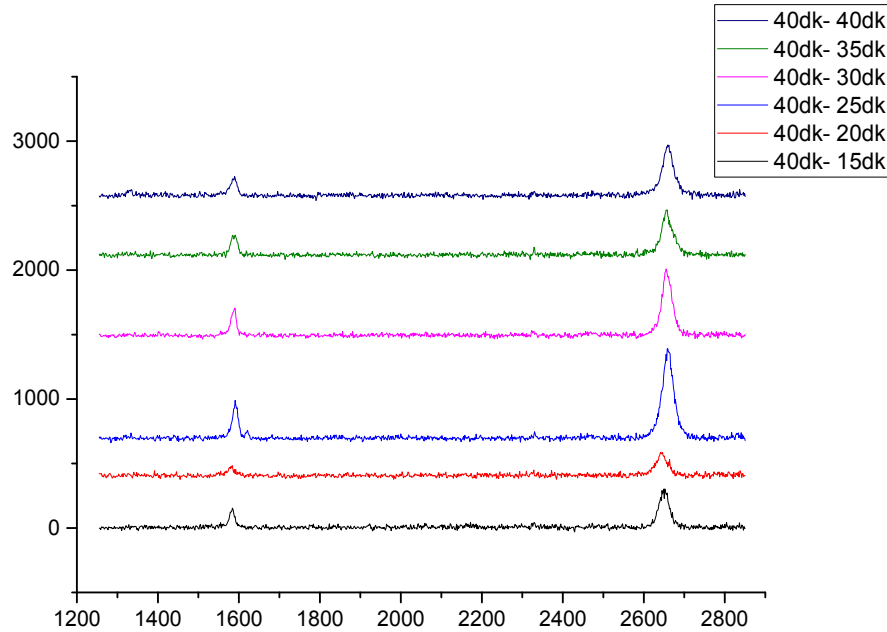
Daha önce verilen bilgiler ışığında Çizelge 4.2 'de verilen değerlerden bu adımda elde edilen en iyi değerlerin $I_{2D} = 2656,3 \text{ cm}^{-1}$, $I_{2D}/I_G = 3,7$ ve $\text{FWHM} = 25,9 \text{ B}_6$ malzemesine ait olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 4.2. Tavlama süresinin 30 dk.'da sabit tutulduğu grafenlere ait I_{2D} , I_{2D}/I_G ve FWHM değerleri

	I_{2D}	I_{2D}/I_G	FWHM
B ₁	2654 cm ⁻¹	1,43	22 cm ⁻¹
B ₂	2643 cm ⁻¹	2,91	34 cm ⁻¹
B ₃	2662 cm ⁻¹	3,03	35 cm ⁻¹
B ₄	2657 cm ⁻¹	3,55	28 cm ⁻¹
B ₅	2654 cm ⁻¹	3,89	26 cm ⁻¹
B ₆	2656 cm ⁻¹	3,76	26 cm ⁻¹

4.3 40 Dakikalık Tavlama İçin Büyütme Süresinin Grafen Sentezine Etkisi

Bu adımda daha önceki adımlardan farklı olarak tavlama süresi 40 dk. da sabit tutulmuştur. Yapılan çalışmada tekrar büyütme süreleri 15 dk'dan 40 dk'ya kadar değiştirilmiştir. Bu adımda bir önceki deneylerde elde edilen sonuçlara benzer şekilde 40 dk.'lık büyütme süresi ile gerçekleştirilen grafen sentezinin daha başarılı sonuçlar verdiği gözlenmiştir. 40 dk'nın üstünde gerçekleştirilen büyütme işlemleri için grafen kalitesinde anlamlı bir değişiklik gözlenmediğinden dolayı 40 dk.'lık büyütme süresi enerji ve zaman tasarrufu da değerlendirilerek en uygun değer olarak belirlenmiştir.



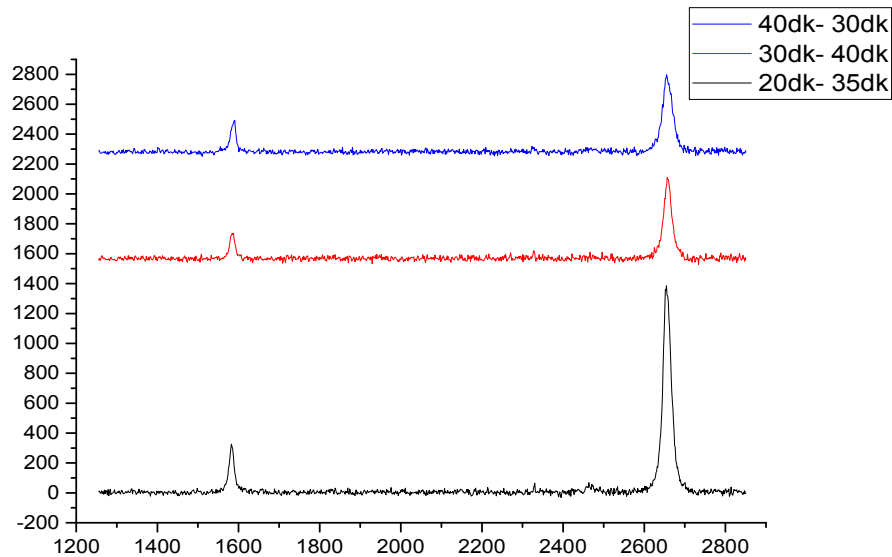
Şekil 4.3. Tavlama süresinin 40 dk. sabit tutulup büyütme süresinin 15 dk'dan 40 dk'ya kadar değiştirilerek sentezlenen grafenin raman spektroskopisine ait grafik görüntüsü

Çizelge 4.3'te gösterilen değerler aralarında karşılaştırıldığında bu adımda gerçekleşen en iyi değerin $I_{2D} = 2655 \text{ cm}^{-1}$, $I_{2D}/I_G = 2,63$ ve $\text{FWHM} = 30 \text{ cm}^{-1}$ değerine sahip C_4 olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 4.3. Tavlama süresinin 40 dk'da sabit tutulduğu grafenlere ait I_{2D} , I_{2D}/I_G ve FWHM değerleri

	I_{2D}	I_{2D}/I_G	FWHM
C_1	2647 cm^{-1}	2,16	33 cm^{-1}
C_2	2643 cm^{-1}	2,42	39 cm^{-1}
C_3	2659 cm^{-1}	2,38	36 cm^{-1}
C_4	2655 cm^{-1}	2,63	30 cm^{-1}
C_5	2655 cm^{-1}	2,21	34 cm^{-1}
C_6	2658 cm^{-1}	2,42	31 cm^{-1}

Yapılan tüm çalışmalar sonucunda daha önce A, B ve C olarak adlandırılan deney grupları içerisinde en iyi malzemelere ait parametreler kendi aralarında karşılaştırılmıştır. Şekil 4.4'te bu parametrelere ait Raman Spektroskopisi sonuçları verilmiştir. Elde edilen bu grafiklerden anlaşıldığı gibi en iyi grafen sentezi 20 dk'lık tavlama ve 35 dk'lık büyütme süresinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.4. Yapılan çalışmalarda sentezlenen grafenin raman spektroskopisine ait grafik görüntüsü

Çizelge 4.4’de de A, B ve C grupları arasında seçilen en iyi sonuçların büyütme parametreleri (ısıtma, tavlama, büyütme, hidrojen ve metan gaz akış miktarları) verilmiştir.

Çizelge 4.4. Yapılan deneyler sonucunda önerilen reçeteler

	H ₂ (sccm)	CH ₄ (sccm)	Isıtma(dak)	Tavlama(dak)	Büyütme(dak)
A ₅	20	30	40	20	35
B ₆	20	30	40	30	40
C ₄	20	30	40	40	30

Çizelge 4.5 'te ise bu gruplara ait en iyi sonuçların I_{2D}, I_{2D}/I_G, FWHM’ne ait değerler gösterilmiştir. Tüm bu değerler karşılaştırıldığında ise bu gruplar arasında en iyi sonucun 20 dk. tavlama, 35 dk. büyütme sürelerinde grafenin değerlerinin I_{2D} için değeri I_{2D} = 2653 cm⁻¹, I_{2D}/I_G=3,95 FWHM=23 cm⁻¹ değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Tüm bu sonuçlar içerisinde bu değerlerin en iyi değerler olduğu anlaşılmıştır. Bu kapsamda 40 dk.’lık ısıtma süresi, 20 dk.’lık tavlama, 35 dk.’lık büyütme süresi ile yapılan çalışmalarda daha iyi sonuçlar elde edildiğinden dolayı tek tabakalı homojen grafen sentezi için bu parametrelerin kullanılması önerilmektedir.

Çizelge 4.5. Yapılan deneyler sonucunda önerilen reçetelerin I_{2D}, I_{2D}/I_G ve FWHM değerleri

	I _{2D}	I _{2D} / I _G	FWHM
A ₅	2653 cm ⁻¹	3,95	23 cm ⁻¹
B ₆	2656 cm ⁻¹	3,76	26 cm ⁻¹
C ₄	2655 cm ⁻¹	2,63	30 cm ⁻¹

4.4 Optik Geçirgenlik Sonuçları

Niğde Ö.H.Ü. Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan EddyCus TF Lab 4040 SHEET RESISTANCE MEASUREMENT DEVICE marka cihaz ile optik geçirgenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümleri yapmak amacıyla ilk olarak sentezlenen grafen tabakaları cam yüzeye transfer edilmiştir.

Optik geçirgenlikler bu yüzeyde kontrol edilmiştir. Öncelikle boş cam cihazın lazer kısmına yerleştirilerek görünür ışık dalga boyunda (400-700nm) ölçüm yapılmıştır. Grafen transfer edilmeyen camın geçirgenliği % 90,5 bulunmuştur. Grafen transfer edildikten sonra camın geçirgenliği çıkarılarak grafenin geçirgenliği belirlenmiştir. Bu işlem ise basit bir matematik hesabı ile yapılmaktadır; camın geçirgenliğinin, grafen+cam geçirgenliğine bölünmesi ile grafen geçirgenliği bulunur. Diğer bir yol olarak cam geçirgenliği cihaza %100 olarak tanıtılıp ardından grafen transfer edilmiş camın geçirgenliği belirlenmiştir. Ölçüm cihazı ile alınan sonuçlar doğrultusunda, her deney grubu için ölçülen en iyi optik geçirgenlik değerleri Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. En yüksek optik geçirgenlik değerleri

Reçeteler	Geçirgenlik (%)
A ₅	98
B ₆	96
C ₄	97

En iyi optik geçirgenliği A₅ şeklinde adlandırılan malzemenin gösterdiği anlaşılmıştır. Bu geçirgenlik değeri aynı zamanda sentezlenen grafenin tek katmanlı olduğunun da bir göstergesidir. Çizelge 4.7’de ise her deney grubunun en düşük optik geçirgenlik değerleri verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi en düşük değer B₁ adlı malzemeye aittir. Bu değer aynı zamanda çok katmanlı grafen yapısını işaret etmektedir.

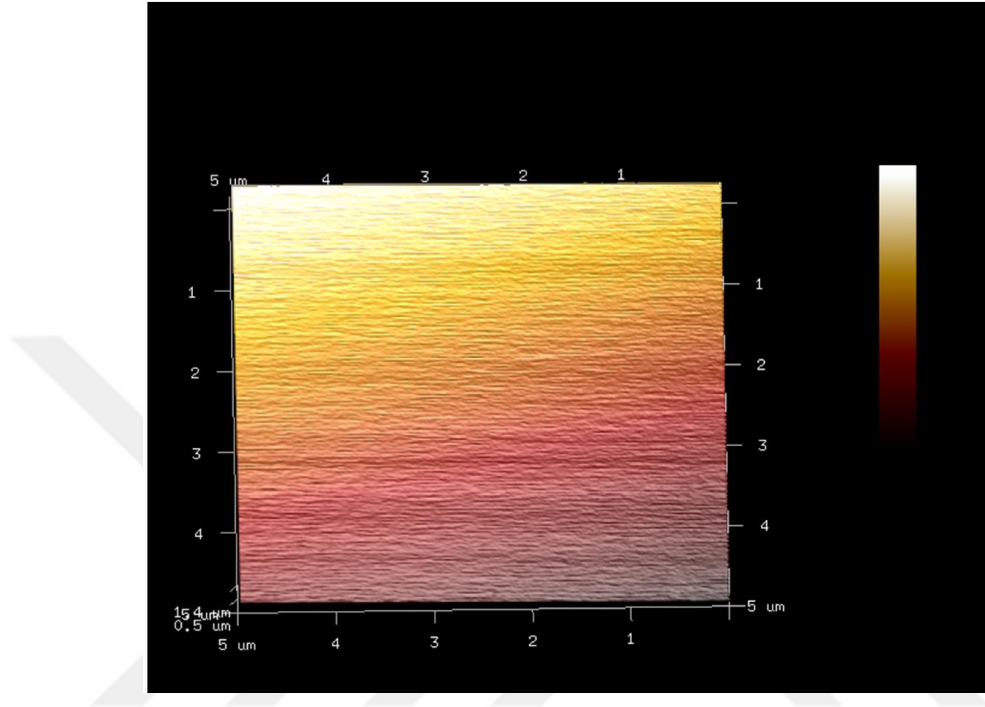
Çizelge 4.7. En yüksek optik geçirgenlik değerleri

Reçeteler	Geçirgenlik (%)
A ₁	95
B ₁	94
C ₂	96

4.5 Atomik Kuvvet Mikroskop Sonuçları

Grafen Si/SiO₂ alt-taş üzerine transfer edildikten sonra AKM karakterizasyonu uygulanmıştır. İki grafen tabakası arası mesafe genellikle 3,35 Å mesafeye sahiptir. Tek katlı grafeni tanımlamak için bu değer kullanılabilmektedir (Cameron, 2016).

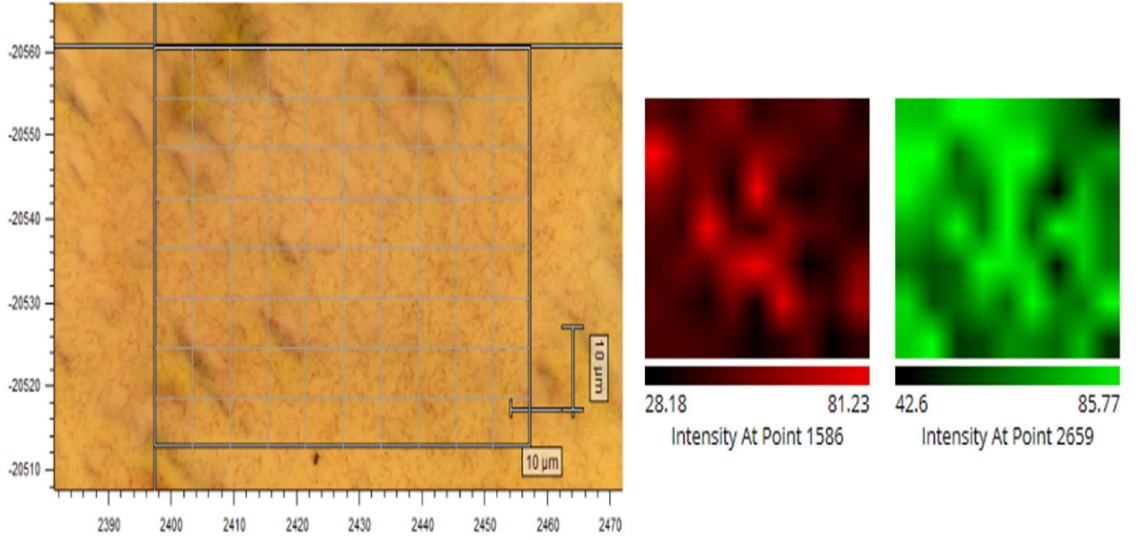
Şekil 4.6’da AKM görüntüsünden anlaşıldığı gibi başarılı bir şekilde transfer edilen grafenin yüzeyi homojen bir şekilde kapladığı görülmektedir. Bu görüntü AKM kesikli mod ile 100 μm alan taranarak elde edilmiştir. Bu homojenite daha sonra Raman haritalaması ile de doğrulanmıştır.



Şekil 4.5. Transfer edilen grafenin AKM görüntüsü

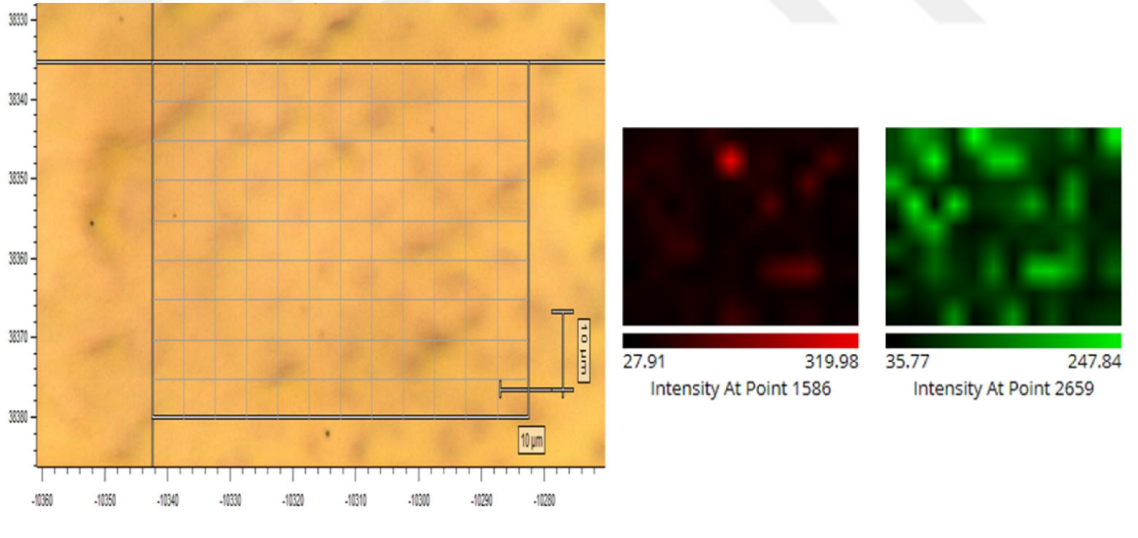
4.6 Sentezlenen Grafenler için Raman Haritalaması

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda homojen yapının mevcut olup olmadığı bakır üzerinde 40x50 μm 'lik alanlar taranarak Raman haritalaması ile kontrol edilmiştir. Haritalama yapmak için daha önce yapılan çalışmalarda tek katlı grafene karşılık gelen değerler kullanılarak tarama yapılmıştır bu amaçla; G piki 1586 cm^{-1} , 2D piki ise 2659 cm^{-1} parametreleri tanıtılarak bu noktadaki değerler taranmıştır. Tanıtılan parametreler doğrultusunda sentezlenen grafenin homojen bir şekilde tek katlı yapıya sahip olup olmadığı belirlenmiştir. Şekil 4.7' de verilen Raman haritalaması sentezlenen en iyi malzeme (A_5) için yapılmıştır. Yeşil ve kırmızı renklerin yoğunluğu homojen tek katlı grafen yapısını mevcut olduğunu, şekilde görülen yer yer siyah noktalar ise tek katlı yapıdan uzaklaştığını göstermektedir.



Şekil 4.6. Raman spektroskopisi ile 2D piki grafen haritalaması

Şekil 4.8'de verilen haritalama homojeniteden ve tek katlı grafen yapısından uzak olan malzeme (B₁) için yapılmıştır. Siyah noktaların yoğunluğu, çok katmanlı ve homojen olmayan yapının yoğun olduğunu göstermektedir aynı zamanda siyah noktaların yoğunluğu homojenliğin az olduğunu temsil etmektedir



Şekil 4.7. Raman spektroskopisi ile G piki grafen haritalama

BÖLÜM V

SONUÇLAR

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar ve deneyler sonucunda tek katlı homojen grafen sentezi gerçekleştirilmiştir. Tavlama ve büyütme süreleri değiştirilerek her bir deney grubu kendi içinde karşılaştırılmış ardından en iyi sonuçların elde edildiği parametreler belirlenmiştir. Daha sonra tüm deney grupları içerisindeki en iyi sonuçlar kendi aralarında karşılaştırılmıştır.

A deney grubu için tavlama süresinin 20 dakika olduğu grupta büyütme süresi 35 dakika olan deney diğerlerinden daha iyi sonuç vermiştir. Tavlama süresinin 30 dakika olduğu B grubu için 40 dakikalık büyütme süresine sahip deney için başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Son deney grubu olan C grubunda 40 dakikalık tavlama süresi ve 30 dakikalık büyütme süresi daha iyi sonuç vermiştir.

Tüm deney gruplarının içinde elde edilen en iyi sonuçlar aralarında karşılaştırıldığında diğer büyütme parametreleri sabit kalmak koşuluyla 20 dakikalık tavlama süresi, 35 dakikalık büyütme süresinde sentezlenen grafenin daha iyi sonuçlar gösterdiği belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalarda her bir parametre değişimi ile ortaya çıkan problemlerden en önemlisinin homojenite problemi olduğu anlaşılmıştır. Yapılan tüm deneylerde, özellikle büyütme süresinin 20 dakikanın altında olduğu büyütme işlemlerinde homojen, tek katmanlı grafen sentezi gerçekleştirilememiştir. Büyütme süresi 30 dakika olan deney grubu için daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bundan yola çıkarak 30 ile 35 dakikalık büyütme süresinin grafen sentezi için optimum değerler olduğu belirlenmiştir. Grafen sentezinde birçok parametrenin etkili olduğu bilindiğinde, tek bir parametrenin değişimi ile grafen kalitesinin anlamlı bir şekilde değiştiği gözlemlenmiştir.

Yapılan kontrollü deneylerde grafen büyütme sürecinde ve grafenin kalitesini belirlemede büyütme süresinin tavlama süresinden daha etkin olduğu anlaşılmıştır. Bu

anlamda tavlama süresinin minimum da (20 dk) tutularak enerji ve zaman tasarrufunun sağlanması da mümkün olabilecektir.

Bu tez kapsamında tavlama ve büyütme süreleri değiştirilerek sentezlenen tek katmanlı homojen grafen daha sonraki çalışmalar için de yol gösterici olacaktır.



KAYNAKLAR

Agnoli, S., and Favaro, M., "Doping graphene with boron: a review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications", *Journal of Materials Chemistry A* 4(14), 5002-5025, 2016.

Ago, H., Ogawa, Y., Tsuji, M., Mizuno, S., and Hibino, H., "Catalytic Growth of Graphene: Toward Large-Area Single Crystalline Graphene", *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3, 2228-2236, 2012.

Ahmed, M., Kishi, N., Sugita, R., Fukaya, A., Khatri, I., Liang, J., and Jimbo, T., "Graphene synthesis by thermal chemical vapor deposition using solid precursor", *Journal of Materials Science, Materials in Electronics* 24(6), 2151-2155, 2013.

Allen, M.J., Tung, V.C., and Kaner, R.B., "Honeycomb Carbon: A Review of Graphene", *Chem. Rev* 110 (1), 132-145, 2010.

Arseven, M., "Polikristalin bakır folyo üzerinde grafen sentezi", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, *Hacettepe Üniversitesi*, Ankara, s. 6-14, 2011.

Aydın, C., "Grafen Esaslı Nanoelektroseramiklerin Üretilmesi Ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ, s. 18-27, 2017.

Bao, J. F., Kishi, N., and Soga, T., "Synthesis of nitrogen-doped graphene by the thermal chemical vapor deposition method from a single liquid precursor", *Materials Letters* 117, 199-203, 2014.

Batzill, M., "The Surface Science of Graphene: Metal Interfaces, CVD Synthesis, Nanoribbons, Chemical Modifications, and Defects", *Surface Science Reports* 67(3-4), 83-115, 2012.

Bayat, D., “Grafen tabanlı Nano yapılarda safsızlık etkileri”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı*, Ankara, s.1-5, 2010.

Bedeloğlu, A., ve Taş, M., “Grafen ve Grafen Üretim Yöntemleri”, *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering* 16, 544-554, 2016.

Bonaccorso, F., Lombardo, A., Hasan, T., Sun, Z., Colombo, L., and Ferrari, A.C., “Production and Processing of Graphene and 2d Crystals”, *Materialstoday* 15(12), 564-589, 2012.

Brodie, B.C., “On the atomic weight of graphite”, *Royal Society of London* 10, 249, 1859.

Calizo, I., Miao, F., Bao, W., Lau, C. N., and Balandin, A. A., “Variable Temperature Raman Microscopy as a Nanometrology Tool For Graphene Layers And Graphene-Based Devices”, *Applied Physics Letters* 91, 071913, 2007.

Calizo, I., Balandin, A. A., Bao, W., Miao, F., and Lau, C. N., “Temperature Dependence of the Raman Spectra of Graphene and Graphene Multilayers”, *Nano Letters* 7(9), 2645-2649, 2007.

Capasso, A., Dikonimos, T., Sarto, F., Tamburrano, A., De Bellis, G., Sarto, M. S., and Lisi, N., "Nitrogen-doped graphene films from chemical vapor deposition of pyridine: influence of process parameters on the electrical and optical properties". *Beilstein journal of nanotechnology*”, 6, 2028, 2015.

Chen, Y-Z., Medina, H., Tsai, H. W., Wang, Y. C., Yen, Y-T., Manikandan, A., and Chueh, Y-L., “Low Temperature Growth of Graphene on Glass by Carbon-Enclosed Chemical Vapor Deposition Process and Its Application as Transparent Electrode”, *Chem. Mater* 27(5), 1646 1655, 2015.

Choi, W., Lahiri. I., Seelaboyina, R.,and Kang, S.Y., “Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 35, 52-72, 2010.

Coraux, J., N'Diaye, A. T., Busse, C., and Michely, T., “Structural coherency of graphene on Ir(111)”, *Nano Letters* 8(2), 565-570, 2008.

Cote, L. J., Cruz-Silva, R., and Huang, J. X., “Flash Reduction and Patterning of Graphite Oxide and Its Polymer Composite”, *Journal of the American Chemical Society* 131(31), 11027-11032, 2009.

Dai, C., Yang, X., and Xie, H., “One-step synthesis of reduced graphite oxide–silver nanocomposite”, *Materials Research Bulletin* 46, 2004-2008, 2011.

Davis T. J., and Hyde, M. E., Compton, R. G., “Nanotrench arrays reveal insight into graphite electrochemistry”, *Angew Chem Int Ed Engl* 44, 5121-5126, 2005.

De Arco, L. G., Zhang, Y., Kumar, A., and Zhou, C. W., “Synthesis, Transfer, and Devices of Single and Few-Layer Graphene by Chemical Vapor Deposition”, *Ieee Transactions on Nanotechnology* 8(2), 135-138, 2009.

De Heer, W. A., Berger, C., Ruan, M., Sprinkle, M., Li, X., Hu, Y., and Conrad, E., “Large Area And Structured Epitaxial Graphene Produced By Confinement Controlled Sublimation Of Silicon Carbide”, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108(41), 16900-16905, 2011.

Doğu, M., “Karbon Dolgulu Sikloolefin Kopolimer Nanokompozit Gaz Ayırma Membranların Hazırlanması”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, s. 1-83, 2015.

Emtsev, K.V., Bostwick, A., Horn, K., Jobst, J., Kellogg, G.L., Ley, L., McChesney, J.L., Ohta, T., Reshanov, S.A., Rohrl, J., Rotenberg, E., Schmid, A.K., Waldmann, D., Weber, H.B., and Seyller, T., “Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide”, *Nature Materials* 8, 203-207, 2009.

Endo, M., Hayashi, T., Kim, Y. A., Terrones, M. and Dresselhaus, M. S. "Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century". *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 362(1823), 2223-2238, 2004.

Er, E., "Grafen Oksidin Sülfürik Ve Fosforik Asit Varlığında İndirgenmesi Ve Elektroanalitik Uygulamalarının Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s.5-6, 2013.

Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S., and Geim, A. K., "Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers", *Physical Review Letters* 97, 187401-4, 2006.

Gao, J., Liu, F., Liu, Y., Ma, N., Wang, Z., and Zhang, X., "Environment Friendly Method To Produce Graphene That Employs Vitamin C and Amino Acid", *Chem. Mater* 22, 2213-2218, 2010.

Geim, A. K., and Novoselov, K. S., "The rise of graphene", *Nat. Mater* 6, 183-191, 2007.

Geim, A. K., "Graphene: Status and Prospects", *Science* 324(5934), 1530-1534, 2009.

Heer, W. A., Berger, C., Ruan, M., Sprinkle, M., Li, X., Hu, Y., Zhang, B., Hankinson, J., and Conrad, E., "Large Area and Structured Epitaxial Graphene Produced by Confinement Controlled Sublimation of Silicon Carbide", *PNAS* 108(41), 16900-16905, 2011.

Hsiao, M. C., Liao, S. H., Lin, Y. F., Wang, C. A., Pu, N. W., Tsai H. M., and Ma, C. C. M., "Preparation and characterization of polypropylene-grafted-termally reduced graphite oxide with an improved compatibility with polypropylene-based nanocomposite", *Nanoscale* 3, 1516-1522, 2011.

Hummers, W.S., and Offeman, R.E., "Preparation of Graphitic Oxide", *J. Am. Chem. Soc* 80, 1339, 1958.

Jafri, R. I., Rajalakshmi, N., and Ramaprabhu, S., "Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell", *Journal of Materials Chemistry* 20(34), 7114-7117, 2010.

Jariwala, D., Srivastava, A. and Ajayan, P. M. "Graphene synthesis and band gap opening". *Journal of nanoscience and nanotechnology* 11(8), 6621-6641, 2011.

Karaduman, I., "Grafen Yapıların Karbon Oksit Ortamında Elektriksel Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s.3-9, 2013.

Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J. H., Kim, P., Choi, J.Y., and Hong, B. H., "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes", *Nature*, 457(7230), 706-710, 2009.

Kim, S. M., Hsu, A., Lee, Y.H., Dresselhaus, M., Palacios, T., Kim, K. K., and Kong, J., "The Effect of Copper Pre-Cleaning on Graphene Sythesis", *Nanotechnology* 24(36), 365602, 2013.

Kozal B., "Karbon tabanlı petek örgülerin elektronik özellikleri", Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı*, Ankara, s. 1-6, 2012.

Kuloğlu, F. A., "Kenarları Paladyum İle Sonlandırılmış Grafen Nanoşeritlerin Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s. 1-8, 2012.

Kumar, S., McEvoy, N., Kim, H-Y., Lee, K., Peltekis, N., Rezvani, E., Nolan, H., Weidlich, A., Daly, R., and Duesberg, G. S., "CVD Growth and Processing of Graphene for Electronic Applications", *Physica Status Solidi (b)* 248(11), 2604-2608, 2011.

Kwon, S. Y., Ciobanu, C. V., Petrova, V., Shenoy, V. B., Bareno, J., Gambin, V., and Kodambaka, S., "Growth of Semiconducting Graphene on Palladium", *Nano Letters* 9(12), 3985-3990, 2009.

Kyle, J.R., Guvenc, A., Wang, W., Ghazinejad, M., Lin, J., Guo, S., Ozkan, C.S., and Ozkan, M., "Centimeter-Scale High-Resolution Metrology of Entire CVD-Grown Graphene Sheets", *small* 7(18), 2599-2606, 2011.

Lavin-Lopez, M. P., Valverde, J. L., Cuevas, M. C., Garrido, A., Sanchez-Silva, L., Martinez, P., and Romero-Izquierdo, A., "Synthesis and Characterization of Graphene: Influence of Synthesis Variables", *Phys. Chem. Chem. Phys* 16, 2962-2970, 2014.

Li, Y., Tang, L., and Li, J., "Preparation and electrochemical performance for methanol oxidation of Pt/graphene nanocomposites". *Electrochemistry Communications* 11(4), 846-849, 2009.

Li, X., Zhang, G., Bai, X., Sun, X., Wang, X., Wang, E., and Dai, H., "Highly Conducting Graphene Sheets and Langmuir-Blodgett Films", *Nature Nanotechnology* 3, 538-542, 2008.

Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee S. K., Colombo, L., and Ruoff, R. S., "Largearea Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils", *Science* 324, 1312-1314, 2009.

Li, X., Magnuson, C. W., Venugopal, A., An, J., Suk, J. W., Han, B., Borysiak, M., Cai, We., Velamakanni, A., Zhu, Y., Fu, L., Vogel, E. M., Voelk, E., Colombo, L., and Ruoff, R. S., "Graphene Films with Large Domain Size by a Two-Step Chemical Vapor Deposition Process", *American Chemical Society* 10, 4328-4334, 2010.

Li, Z., Wu, P., Wang, C., Fan, X., Zhang, W., Zhai, X., and Hou, J., "Low-temperature growth of graphene by chemical vapor deposition using solid and liquid carbon sources", *ACS Nano* 5(4), 3385-3390, 2011.

Losurdo, M., Giangregorio M, M., Capezzuto, P., and Bruno, G., "Graphene CVD Growth on Copper and Nickel: Role of Hydrogen in Kinetics and Structure", *Phys. Chem. Chem. Phys* 13, 20836-20843, 2011.

Lu, L., Shen, Y., Chen, X., Qian, L. and Lu, K. "Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper", *Science* 304(5669), 422-426, 2004.

Luo, Z., T., Lu, Y., Singer, D. W., Berck, M.E., Somers, L. A., Goldsmith, B. R., and Charlie Johnson, A. T., "Effect of Substrate Roughness and Feedstock Concentration on Growth of Wafer-scale Graphene at Atmospheric Pressure", *Chem Mater* 23(6), 1441-1447, 2011.

Mattevi, C., Kim, H., and Chhowalla, M., "A review of chemical vapour deposition of graphene on copper", *Journal of Materials Chemistry* 21(10), 3324-3334, 2011.

Magnuson C.W., Kong X., Ji, H., Tan, C., Li, H., Piner, R., Ventrice Jr, C.A., and Ruoff, R., "Copper Oxide as a Self-Cleaning" Substrate for Graphene Growth", *Journal of Materials Research* 29(3), 403-409, 2014.

Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., and Geim, A. K. "Fine structure constant defines visual transparency of graphene", *science* 320(5881), 1308-1308, 2008.

Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., and Firsov, A. A., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science* 306, 666-669, 2004.

Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., and Geim, A. K., "Two-dimensional atomic crystals", *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102 (30), 10451-10453, 2005.

Obraztsov, A. N., "Chemical Vapour Deposition Making graphene on a large scale", *Nature Nanotechnology* 4(4), 212-213, 2009.

Park, S., An, J., Potts, J.R., Velamakanni, A., Murali, S., and Ruoff, R.S., "Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide", *Carbon* 49, 3019 -3023, 2011.

Pei, S., and Cheng, H. M., “The reduction of graphene oxide”, *Carbon* 50, 3210-3228, 2012.

Peng, X., and Ahuja, R., “Symmetry Breaking Induced Bandgap in Epitaxial Graphene Layers on SiC”, *Nano Lett* 8 (12), 4464-4468, 2008.

Rao, C. N. R., Sood, A. K., Voggu R., and Subrahmanyam K. S., “Some novel attributes of graphene”, *J. Phys. Chem. Lett* 1, 572-580, 2010.

Rao, C., Gopalakrishnan, K., and Govindaraj, A., "Synthesis, properties and applications of graphene doped with boron, nitrogen and other elements", *Nano Today* 9(3), 324-343, 2014.

Rasool, H. I., Song, E. B., Mecklenburg, M., Regan, B. C., Wang, K. L., Weiller, B. H., and Gimzewski, J. K., “Atomic-Scale Characterization of Graphene Grown on Copper (100) Single Crystals”, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 12536-12543, 2011.

Ratinac, K. R., Yang, W., Gooding, J. J., Thordarson, P. and Braet, F. "Graphene and related materials in electrochemical sensing". *Electroanalysis* 23(4), 803-826, 2011.

Reddy, A. L. M., Srivastava, A., Gowda, S. R., Gullapalli, H., Dubey, M., and Ajayan, P. M., "Synthesis of nitrogen-doped graphene films for lithium battery application", *ACS nano* 4(11), 6337-6342, 2010.

Reina, A., Jia X., Ho J., Nezich D., Son H., Bulovic V., Dresselhaus M. S., and Kong J., “Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition”, *Nano Letters* 9(1), 30-35, 2009.

Rozploch, F., Patyk, J., and Stankowski, J., "Graphenes Bonding Forces in Graphite", *Acta Physica Polonica A* 112, 557, 2007.

Ryu, S. H., and Shanmugharaj, A. M., “Influence of long-chain alkylamine-modified graphene oxide on the crystallization, mechanical and electrical properties of isotactic polypropylene nanocomposites”, *Chemical Engineering Journal* 244, 553-560, 2014.

Slonczewski, J. C., and Weiss, P. R., “Band structure of graphite”, **Phys. Rev** 109, 272-279, 1958.

Song, P., Zhang, X., Sun, M., Cui, X., and Lin, Y., “Synthesis of graphene nanosheets via oxalic acid-induced chemical reduction of exfoliated graphite oxide”, **RSC Adv** 2, 1168-1173, 2012.

Sönmezoğlu, S., Mehmed, K., ve Seçkin, A., "İnce film üretim teknikleri". **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi** 28(5), 389-404, 2012.

Suk, J. W., Kitt, A., Magnuson, C.W., Hao, Y., Ahmed, S., An, J., Swan, A.K., Goldberg, B.B., and Ruoff, R.S., “Transfer of CVD-Grown Monolayer Graphene onto Arbitrary Substrates”, **ACS Nano** 5(9), 6916-6924, 2011.

Şenel C. M, ve Koç, E, “Grafen Takviyeli Alüminyum Matrisli Yeni Nesil Kompozitler”, **Mühendis ve Makina Dergisi** 669 (56), 36-47, 2015.

Tung, V.C., Allen, M.J., Yang, Y., and Kaner, R.B., “High-throughput solution processing of large-scale graphene”, **Nature Nanotechnology** 4, 25-29, 2009.

Uygur, G., “Grafen Benzeri Tabaka Eldesi İçin Sıvı Fazda Grafit Ayırıştırması”, Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, s. 10-12, 2010.

Wakeland, S., Martinez, R., Grey, J. K., and Luhrs, C. C., “Production of graphene from graphite oxide using urea as expansion–reduction agent”, **Carbon** 48, 3463-3470, 2010.

Wallace, P. R., “The band theory of graphite”, **Phys. Rev** 71, 622-634, 1947.

Wang, C., Chen, W., Han, C., Wang, G., Tang, B., Tang, C., Wang, Y., Zou, Y., Chen, W., Zhang, X. A., Qin, S., Chang, S., and Wang, L., “Growth of Millimeter-Size Single Crystal Graphene on Cu Foils by Circumfluence Chemical Vapor Deposition”, **Scientific Reports** 4(4537), 1-5, 2014.

William, D., and Callister, Jr., "Materials Science and Engineering: An Introduction", *Willey and Sons*, New York, 2002.

Wong, Y. P. C., Koek, H. J. T., Liu, Y., Loh, P. K., Goh, J. E. K., Troadec, C., and Nijhuis, A. C., "Electronically Transparent Graphene Barriers against Unwanted Doping of Silicon", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (22), 20464–20472, 2014.

Wu, Z. S., Ren, W., Wen, L., Gao, L., Zhao, J., Chen, Z., Zhou, G., Li, F., and Cheng, H. M., "Graphene anchored with Co₃O₄ nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance", *ACS Nano* 4, 3187-3194, 2010.

Yang, X., Dou X., Rouhanipour A., Zhi L., Rader H. J., and Müllen K., "Twodimensional graphene nanoribbons", *JACS Communciations* 13, 4216-4217, 2007.

Yıldırım, H., ve Çakmak, S., "Bükülmüş Grafenin Elektronik Özellikleri", *SDU Journal of Science (E-Journal)* 11 (2), 102-108, 2016.

Yılmaz, M., ve Eker, Y. R., "Bakır Alt-taşa Yapılan Ön İşlemin Tek Tabaka Grafen Film Kalitesine Etkisi", *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi* 18(3), 548-561, 2016.

Yuan, B., Bao C., Song, L., Hong, N., Liew, K. M., and Hu, Y., "Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties", *Chemical Engineering Journal* 237, 411-420, 2014.

Zhang, Y., Tan, Y. -W., Stormer, H. L., and Kim, P., "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene", *Nature* 438, 201-204, 2005.

Zhang, Y., Zhang, L., and Zhou, C., "Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications", *Accounts of chemical research* 46(10), 2329-233, 2013.

Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., and Ruoff, R. S., “Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications”, *Adv. Mater* 22, 3906-3924, 2010.

Zhuo, Q., Gao, J., Peng, M., Bai, L., Deng, J., Xia, Y., Ma, Y., Zhong, J., and Sun, X., “Large-scale synthesis of graphene by the reduction of graphene oxide at room temperature using metal nanoparticles as catalyst”, *Carbon* 52, 559-564, 2013.



ÖZGEÇMİŞ

Gülcan UTKU Konya'nın Ereğli ilçesinde 15.04.1971 tarihinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Konya'nın Ereğli ilçesinde tamamladı. Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden 2002'de mezun oldu. 2003 yılından itibaren özel sektörde fizik Öğretmeni olarak görevini yürütmektedir. 2015 yılında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde tezli yüksek lisans programına başladı.



