İki boyutlu grafen kristallerinin ve Bi_2Te_3 topolojik yalıtkan kristal sistemlerinin büyütülmesi, atomik ölçekten milimetre ölçeğine fiziksel özelliklerinin incelenmesi ve kristal büyütme işlemlerinin geliştirilmesi

Program Kodu: 1003

Proje No: 114F036

Proje Yürütücüsü:

Doç. Dr. Oğuzhan Gürlü

Araştırmacılar:

Doç. Dr. H. Özgür Özer

Doç. Dr. Özgür Birer

Danışmanlar:

Doç. Dr. Cleva Ow Yang

Yard. Doç Dr. Nuri Solak

Bursiyerler:

Umut Kamber

Cem Kıncal

Majid Fazeli Jadidi

Mert Taşkın

HAZİRAN 2017

İSTANBUL

Önsöz

Bu projede yapılan çalışma yalnızca grafen gibi eteresan bir malzemenin üretilmesini ve çalışılmasını değil, uzun yıllardır varlığı bilinen ve termoelektrik malzemeler alanında çeşitli uygulamaları olan, ancak yakın zamanda topolojik yalıtkan özelliği de keşfedilen bizmut-tellirün (Bi_2Te_3) de kristal ve ince film olarak geliştirilmesini ve fiziksel özelliklerinini incelenmesini kapsamaktadır. Proje sonucunda grafen bazlı yeni bazı ciazların geliştirilmesine kadar ilerlemeler kaydeidlerek grafen/metal sistemlerinin fotonik özelliklerinin incelenmesine katkıda bulunacak deneyse yöntemler geliştirilmiştir. Yeni tip Bi_2Te_3 kristallrinin geliştitilerek yapısal özelliklerinin incelenmesi yönünde başarılı çalışmalar bu proje raporunda sunulmaktadır.

Bu proje yaklaşık beş yıl önce Kuleli Askeri Lisesinden laboratuvarımıza ziyararete gelen fizik öğretmeni Yzb. Rafet Sayar ve öğrencileri Ünal Küçükel ve Ebubekir Erdoğan ile yapmaya başladığımız lise TÜBİTAK projes kapsamında atılan ilk adımlar sayesinde sistematik ve büyük çaplı bir 1003 projesi halien dönüşmüştür. Kendilerine bu araştırma projesine katkılarında dolayı teşekkür ederim.

Bu projeye destek veren araştırmacılar ve danışmanlar yanı sıra ölçümler konusunda destek veren Barış Yağcı'ya teşekür ederim.

Son olarak da hem bu projenin geliştirilmesi aşamasında son derece önemli rol üstlenen, İTÜ'deki laboratuvarlarımızın kurulmasında her aşamasında dahil olan ve çalışmalrı sayesinde bu projenin ortaya çıkmasını sağlayarak, bu proje sayesinde dört öğrencinin yüksek lisana tezi bir öğrencinin de doktora tezi yapabilmesine çok önemli direk ve dolaylı katkıları olan öğrencim Dilek Yıldız'a teşekkürü bir borç bilirim.

Doç. Dr. Oğuzhan Gürlü

Haziran 2017, İstanbul

ÖNSÖZ **II**

ŞEKİLLER **V**

TABLOLAR **XII**

ÖZET **XIII**

ABSTRACT **XIV**

1. GİRİŞ **16**

2. LİTERATÜR ÖZETİ **19**

3. GEREÇ VE YÖNTEM **30**

4. BULGULAR, SONUÇLAR VE TARTIŞMA **36**

4.1 Atmosferik KBB ile grafen büyütülmesi çalışmaları: **36**

4.2 Grafen/Bakır-folyo sisteminin taramalı tünelleme mikroskopisi (TTM) ile çalışılması: **41**

4.3 Nikel folyo üzerinde Grafen büyütülmesi çalışmaları **46**

grubu **46**

4.4 AP-CVD ile G/Cu büyütülmesi sırasında oluşan dendritik yapıların çalışılması: **48**

4.5 Düşük Vakum KBB sistemi kurumu ve rafen büyütme çalışmaları **56**

4.6 Büyük fırınkullanılarak atmosferik KBB ile bakır folyo üzerinde daha büyük (10 cm x 10 cm ve üzeri) grafen elde edilmesi çalışmaları: **66**

4.7 Bi_2Te_3 tek kristal ve yongadan kristal yüzeyi elde edilmesi, atomik ölçekte yüzeylerin görüntülenmesi ve düşük sıcaklık deneyleri ile karşılaştırmalar: **68**

4.8 Bi_2Te_3 yüzeyinde atomik difüzyon: **72**

4.9 KBB prosesi ile Bi_2Te_3 ince film geliştirilmesi **75**

4.10 Grafen aktarım porsedürleri **82**

4.11 Eş-zamanlı AKM/TTM çalışmaları **91**

4.12 Grafen/Bakır sisteminde Foton TTM çalışmaları **102**

4.13 Sürtünme Kuvet Mikroskopisi (Friction Force Microscopy (FFM)) çalışmaları: **111**

4.14 Grafen bazlı nem ve sıcaklık sensörü çalışması: **119**

4.15 Aktarılan grafende, elektrik alan altında AKM ve Kelvin Prob Mikroskopi çalışmaları: **123**

4.16 Sürtünmeyi azaltma yönünde grafen bazlı motor uygulamaları: **126**

4.17 Atmosferik KBB ile geliştirilen grafenden elde edilen optik geçirgen ısıtıcı yapımı **129**

5. SONUÇ VE ÖNERİLER **134**

KAYNAKLAR **136**

Şekiller

Şekil 1 Bakır folyo üzerinde büyüttüğümüz grafenin folyo üzeridne oluşturduğu moire deseni görülmektedir. (boy:100 nm x 100nm) . Ayrıca bakır yüzeyinin atomik basamakları da görülmektedir.....23
Şekil 2 İki farklı KBB işlemi sonucunda grafen/bakır sistemi üzerinde oluşturduğumuz dendiritk yapılara örnekler (SEM görüntüleri).....24
Şekil 3 Bi_2Te_3 yüzeyine alınmış bir TTM verisi ve yükseklik profili. Görünen atomlar Te atomlarıdır.....29
Şekil 4 Kuartz tüp fırın içerisinde quarzt plaka üzerine yerleştirilen bakır folyolar tüp fırının 1000C ye çıakrtılması ve gaz akılarının ayarlanması ile grafen kaplanmaktadır. 36
Şekil 5 (a) Bakır folyoların fırınlanmadan önceki halleri. Fırınlanma işlemi sonrası bakır folyoların görünümü (b) grafen olmadan ve (c) CH4 ile grafen kaplama sonucunda oluşan yüzey. 36
Şekil 6 Bakır üstü Grafen örneklerimizden birinin sol tarafta optik mikroskop resmi sağ tarafta ise Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) resmi gösterilmiştir. Tek katmanlı ve çok katmanlı Grafen bölgeler işaretlenmiştir. (örnekler atmosferik basınçta KBB ile hazırlanmıştır.....37
Şekil 7 Bakır folyonun EBSD ile incelenerek yerel bakır faset yönelimlerinin anlaşılması. Ancak bu mikton mertebesinde bilgi vermektedir ve yrel fasetlenmeler gözlemlenememektedir. 37
Şekil 8 (üst panel) Şekil-6'da gösterilen bakır yüzeyinin hazırlanmasına benzer proses kullanılarak sadece CH_4 ilavesi ile grafenlenmiş yüzey. Şekil-6'dekine göre çok daha engebeli bir yüzey elde edilmektedir. (alt panel) CH_4 kullanılmasına karşın grafen değil grafitik katman kaplanmış Cu yüzeyi. Yüzeyde çok daha geniş ve düz Cu fasetleri elde edilmiştir. Bu şekildeki yüzeylerin Raman spektrumları aşağıdaki şekilde sunulmuştur.38
Şekil 9 Şekil'8 de verilen örneklerin raman analizi. Sol panel grafen oluşamayan yüzeyi göstermektedir.Bu raman datası doğrudan bakır üzernde ölçülmüştür ve bakırdan kaynaklanan arka plan fosforesans çıkartılmadan sunulmuştur. Bir sonraki şekilde arka plan çıkartılması ile garfen bölgesinde ölçülen raman datası sınulmaktadır. 39
Şekil 10 Grafen bölgesinde yapılan raman ölçümünün arka plan çıkartımı le gösterimi.....39
Şekil 11 (a) SiO_2 üzerine aktarılmış grafenin optik mikroskop görüntüsü ve işaretli yerlerdeki raman spektrumu, (b,c) Örneğin dinamik mod AKM görüntüleri, (d) c'deki işaretli çizgi boyunca yükseklik profili.....40
Şekil 12 (a,b) Bakır üzeri grafen örneğin SEM görüntüleri, (c,d,e) aynı prosesle üretilmiş başka bir örneğin oda koşullarında alınmış TTM görüntüleri.(tünelleme parametreleri: (c,d) V=200 mV, I=0.4 nA, (e) V=50 mV, I=0.4 nA 40
Şekil 13 Bakır üzerinde büyütülen grafenin TTM görüntüsü, 100 mV, 500 pA. Soldaki basamak yığınlarının sağ üstüne doğru bir bölgede moire deseni oluşumu gözlenebilir. Normal koşullarda bakır yüzeyine atmosferik koşullara TTM ile tünellenemez. Lakin, bakır yüzeyi grafen sayesinde oksitlenmeye karşı korunmaktadır. Bu koruyucu katman sayesinde TTM ile görüntüleme sağlanabilmektedir, ve hem grafen/bakır verisi hem de bakır kristal verisi elde edilebilir.....42
Şekil 14 G/Cu yüzeyinde bazı bölgelerde atomik altıgen çözünürlük elde edilebilse de çoğunlukla üçgen veri alınmaktadır; bu da iki ihtimale işaret etmektedir: (1)büyüyen sistem çok katmanlıdır, (2) Grafen Cu ile elektronik olarak ciddi etkileşim içindedir. 42
Şekil 15 Basamak kenarlarında dahi atomik yapı görülebilmektedir. Bu da grafenin basamaklar üzerinde çarşaf misali sürekli bir örtü yapısı oluşturabildiğine işaret eder..43

Şekil 16 (a) Bakır üstü Grafenin Tünelleme Mikroskobu datası ve insette basamakta alınan atomik çözünürlük verilmiştir. (b) Yüzeyin yükseklik analizi. Tek bakır basamağı gözlenmiştir. (Cu(111)) . Bu veri grafenin bakır üstündeki sürekliliğini gösterir. 43
Şekil 17 (a) Bakır üstü grafenin geniş alan TMM datası ve onun 3-boyutlu hali gösterilmiştir. (b) Geniş alan datada işaretli yere yapılan yakından bakım, oluşan moire desenlerini göstermektedir. (c, d) Gözlenen moire deseninin oluşması için iki farklı model sunulmuştur. (c) moire periyodu: 5 nm, G on Cu(111), rotated with 27,5 degree, (d) moire periyodu: 5 nm, G on G (bilayer Grafen), rotated with 3 degree 44
Şekil 18 (a) Bakır üstü Grafenin TTM datası yüzeyde rastlanan "flower-defect"i göstermektedir. (b, c) Literatürde daha önce karşılaşılmış olan aynı tip kusurlar. Bu yapı literatürde iki farklı teknikle büyütmede de görülmüştür. (a) CVD ile bakır üstünde, bizim gözlemimizdir. (b) CVD ile bakır üstünde büyütme [Rasool vd. (2011)] (c) SiC üzerinden büyütme [Guisinger vd. 2008]. 45
Şekil 19 Grafenli Cu yüzeyinin AKM ile incelemesinin SEM ile karşılaştırılması. AKM faz kanalı sadece grafen değil grafenin altındaki Cu fasetleri hakkında da bilgi vermektedir. Ayrıca AKM, SEM ile elde edilemeyen derinlik bilgisini de sunmaktadır. 46
Şekil 20 Örnek setlerinin optik datası (a) N1, (d) N2 ve (g) N3. Örneklerin raman datası (c) N1, (f) N2 and (i) N3. (b, e, h) 47
Şekil 21 (a, b) N1 örneğindeyapılan TTM ölçümleri. (V= 500 mV, I= 500 pA) 48
Şekil 22 Grafen CVD işlemi sırasında oluşan bir dendritik yapı 49
Şekil 23 (a) S1, (b) S2 ve (c) S4 deney gruplarının Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri. 50
Şekil 24 (a) S3, (b) S4, (c) S5 deney gruplarının Taramalı Elektron Mikroskobu resimleri. (d) S5 deneyi sonucu ortaya çıkan dendritik şekilli parçacık üzerinde yapılan EDX ölçümü. Grafiğin içindeki resim ölçü barı 500 nanometredir. 50
Şekil 25 S6 deney grubunun taramalı elektron mikroskobu resimleri. (a) Geniş alanda silikon oksit parçacıkların homojen dağılımı görülmektedir. (b) ve (c) Parçacıkların yakın resimleri. 52
Şekil 26 Her satır farklı bir deney grubuna karşılık gelmektedir. (a, d, g) Deney setlerindeki silikon oksit yapıların Taramalı Elektron Mikroskobu resimleri ve (b, e, h) Atomik Kuvvet Mikroskobu resimleridir. (c, f, i) yükseklik analizleri. 52
Şekil 27 Aşındırma (a) öncesi, (b) 2 dakika sonra ve (c) 10 dakika sonra alınan Taramalı elektron mikroskobu resimleri. (d) Üretilen nano-boyutlu parçacıklara yakınlaştırılmış resim. 53
Şekil 28 Kuartzın faz diyagramı [Moss vd. (1999)] 54
Şekil 29 (a) S6 örneğinin SEM datası (b, c) Aynı örneğin AKM verisi; parçacık hacimleri gwyddion ile ölçülmüştür. 55
Şekil 30 Vakum KBB düzeneğinin fotoğrafları. (a) Laboratuvarımızdaki iki KBB düzeneğinin fotoğrafı, sol taraftaki vakum, sağ taraftaki sistem atmosferik KBB için tasarlanmıştır. (b) Deneme örneklerinin vakum KBB fırını içindeki fotoğrafı. (c, d) Kuartz tüp, vakum pompası ve vakum ölçer bağlantılarını gösteren, fırının egzoz hattının fotoğrafı. Fotoğraf çekildiği esnada fırın 1000 C'ye ısınmış haldedir. (e) Bilgisayar kontrollü akı-metreler. 56
Şekil 31 (a) (sol) vakum (sağ) atomosferik KBB sistmeleri (b) Vakum KBB sistemnin ytıalbilir fırını (c) vakum kbb sisteminin ortasına bir termoçift yerleştirlerek örnek bölgesi sıcaklığını ilgili sistem paramtereleri kalibre edildi. KBB işlemi sırasında örnek sıcaklığında hata payı 2 dereceden daha azdır. 57
Şekil 32 (a) Vakum KBB sistminin gaz giriş bölgesi (b) Çelik parçaları kuartz bağlayan flanş (c) Gaz giriş vanaları (d) Piriani gauge (e) Gaz karışım tüpü (f) Gaz çıkış bölgesi ve pompa bağlantısı 58
Şekil 33 A seti örneklerinin Optik mikroskop resimleri ve Raman spektrumları. 60
Şekil 34 C seti örneklerinin Optik mikroskop resimleri ve Raman spektrumları. 61
Şekil 35 D seti örneklerinin Optik mikroskop resimleri ve Raman spektrumları (ve GF-AA Cu folyo ön ve arka yüz karşılaştırmaları). 62
Şekil 36 D prosesinde elde edilen G/Cu sisteminin Arka yüzeyin AKM incelemesi. 63

Şekil 37 D prosesinde elde edilen G/Cu sisteminin Arka yüzeyin AKM incelemesi. 63
Şekil 38 D prosesinde elde edilen G/Cu sisteminin Arka yüzeyin TTM incelenmesi. Genel olarak tünellenebilen bir yüzey olmasına karşın iğne yerel olarak yüzeye çarpmaktadır. Ancak bazı bölgelerde kötü de olsa atomik çözünürlük elde edilmiştir. 64
Şekil 39 D setinden elde edilen grafenin ön yüz bölgesinden alınan grafenin SiO_2 (300 nm-oksit / Si) üzerine PMMA yöntemi ile aktarılmış hali.....64
Şekil 40 Asetondan kalan PMMA kalınlıları halen gözükmektedir. Bu örnekler de H_2+Ar atmosferinde fırınlandıktan sonra kullanılabilir hale gelmektedirler. Bu konuda optimizasyon çalışmalarımız sürmektedir. 65
Şekil 41 (a,b) → ÖRNEK-1380 (APCVD), (c,d) → ÖRNEK-1383 (LPCVD). LP ve AP CVD ile üretilmiş örneklerin aynı işlemler ile SiO_2 üzerine aktarılmalarından sonra optik mikroskop ile incelenmeleri. 65
Şekil 42 (a) Protherm marka fırının içindeki quartz tüpe rulo yapılarak konulmuş bakır folyo, (b) quartz tüp ve fırının içerisi, (c) atmosferik KBB'den çıkmış rulo yapılan folyonun fotoğrafı ve optik mikroskop görüntüsü. 66
Şekil 43 Bu bakır foloyolar üzerinde büyütülen tek katman grafen kristallerin Taramalı Tünelleme mikroskop görüntüleri. Altıngen yapı grafenin tek katmanlı olduğuna işaret etmektedir.....67
Şekil 44 Aynı büyütme sırasında elde edilen grafen/bakır sisteminin başka bölgelerinin TTM verisi. Oluşan moire desenleri tek katmanlı grafen ya da çok katmanlı grafenden kaynaklanıyor olabilir.....67
Şekil 45 (Üst panel) Bi_2Te_3 kristal yapısı ve 'quintuple'lar (beşli atomik katman blokları), Bu kristalin c eksenine dik yüzeyinden çatlatılması durumunda Te-1 atomları son katman olurlar ve TTM ile görüntülenebilirler (alt panel), burada Te atomları tek tek ayırt edilebilirler. Ayrıca bazı kusurlar da gözlemlenebilmektedir. Alt panel sağ taraftaki çizim ise Bi_2Te_3'ün Te-1 yüzeyinin modelini göstermektedir. 68
Şekil 46 Çalışmada kullandığımız örnekler. Çalik disk çapı 10 mm'dir. A) CNRS'den temin ettiğimzi örnek, B) Yıngadan kendi imal ettiğimzi örnek C) Tek kristal.....69
Şekil 47 Geniş alan Bi_2Te_3 yüzey TTM taraması ve beşli katman (quintuple) basamak yükseklik ölçümü. Basamak kristal yapıya uygun şekilde beklene yaklaşık 1nm değerine yakın yüksekliktedir. 69
Şekil 48 Bi_2Te_3, Te-1 yüzeyi AKM görüntüsü ve basamak yükseklikleri ölçümü.....70
Şekil 49 Bi_2Te_3 yüzeyinde bulunan elektronik kusurlar TTM ilegözlemlenebilmektedir. 70
Şekil 50 Bi2Te3 kristallerinde kendiliğinde luşan kusurlara örnek model.....71
Şekil 51 Yonca şeklindeki elektronik yapı gözlemlerinin farklı topolojik yalıtkan yüzeyleridne ölçüm karşılaştırmaları A) Bi_2Se_3 [Urazhdin vd (2011)], B) Sb_2Te_3 [Urazhdin vd (2004)]C) bizim Bi_2Te_3 ölçümlermiz. D) Bi_2Te_3 üzerindeyapılan DFT hesapları [Wang vd (2011)] 72
Şekil 52 A B ve C sütunlarında aynı bölgelerin art arda alınmış TTM görüntüleri sunulmuştur. Burada Te-1 yüzey atomlarının oldukça hareketli olduğu görülmektedir. Bu son derece aktif bir yüzeydir. 73
Şekil 53 Bi_2Te_3 Te-1 yüzeyinin zaman aşımlı TTM videosundan bazı kareler. Burada yokluk adaları (vacancy islands) oluşmakta ve büyümektedir.....73
Şekil 54 Boşluk adalarının alanlarının zamana bağlılığı (sol) ve kenar uzunluklarının zamanla değişimi (sağ).....74
Şekil 55 A) Başka bir boşluk adasının zamansal gelişimi (V_b=600 mV, I_t=300 pA) . B) Gelişimin üstel yasalara uyumu.....74
Şekil 56 Bazı durumlarda QL altı kalınlıkta basamaklar ölçülmüştür (V_b=600 mV; I_t=300 pA.) A) İleri tarama B) Geri tarama C)Basamak yüksekliğinini histogram ile ölçümü vemodel ile karşılaştırılması.....75
Şekil 57 A) Bi_2Te_3 yongaları SiO_2 üzerine konularak fırınlanmıştır. Sonuçta oluşan damlacıklar yüzeylerden söküldüklerinde geride Bi_2Te_3 kristalitleri kaldığı gözlemlenmiştir. 75
Şekil 58 Şekil 57 de verilen bilgiin deneysel hali.....76

Şekil 59 Kullanılan KBB sistemi 76
Şekil 60 SiO_2 alttaşı üzerinde Bi_2Te_3 kristallerinin (filmlerinin) optik görüntüleri. 77
Şekil 61 SiO_2 yüzeyi üzerindeki Bi_2Te_3 filmlerinin kalınlıklarına bağlı olarak alınmış Raman Spektroskopi verilerinin bulk halindeki tek kristal Bi_2Te_3 ile karşılaştırmalı gösterimi. (Ölçek çubukları: Sarı için 20 um.) 78
Şekil 62 Optik mikroskop resimlerinde gözlemlenen kraterlerin AKM topografi resmi ile ok boyunca alınan yükseklik profilinin grafiksel gösterimi. (Ölçek çubuğu: Kırmızı için 100 um) 79
Şekil 63 Optik mikroskop resimlerinde gözlemlenen adaların AKM ile alınan topografi ve faz resimleri ile kırmızı okla gösterilen doğrultuda adanın yükseklik profilinin grafiksel gösterimi. (Ölçk çubuğu: Sarı için 20 um) 79
Şekil 64 A) Farklı bölgelerde detaylı raman spektroskop analizi (ölçek 20 μm). Raman datasında ortaya çıkan tepelerin anlamları tablo 3'de verilmiştir. 80
Şekil 65 SiO_2 üzerinde kalan Bi_2Te_3 kalıntıları üzerinden alınmış kontaklar ile ters kapılanmış alan etkili transistörün fotoğrafı, optik mikroskop resmi ve uygulanmış farklı kapı voltajlarına göre kaynak ile savak arasındaki direnç ve akımın değişimi. 82
Şekil 66 Drop-coat (damlatma kaplama) yöntemiyle PMMA kaplanan bakır folyo üzerindeki grafenin başka bir yüzeye aktarılma şeması. 83
Şekil 67 $FeCl_3$ çözeltisine atılmış PMMA-Grafen-Bakır numunesi ve bakırın aşınma aşamaları 84
Şekil 68 SiO_2 üzerine aktarılmış grafenin raman spektrumu. 84
Şekil 69 (a) SiO_2 yüzeyine aktarılmış grafenin optik mikroskop görüntüsü, (b) aynı numunenin geniş alan SEM görüntüsü, (c) işaretli bölgeye yaklaştırılmış SEM görüntüsü. (b) ve (c)'deki SEM görüntülerinde aktarılan SiO_x parçacıklar görülebilmektedir. 85
Şekil 70 Grafen aktarımı sırasında çekilen geniş alan optik mikroskop görüntüleri. (a) KBB ile büyütülmüş bakır üzeri grafen, (b) drop-coat yöntemi ile PMMA kaplanmış bakır üzeri grafen, (c) grafen aktarma işlemi sonrasında SiO_2 wafer üzerine aktarılmış grafen ve (d) aseton banyosu ile PMMA çözüldükten sonraki SiO_2 üzeri grafen. (a) ve (d) 'deki gömülü resimler numunelerin grafen bölgesine yakınlaşmış optik mikroskop görüntüleridir. 86
Şekil 71 Drop-coat yöntemiyle cam üzerine aktarılmış grafen numuneler. Cam boyutları: 2cm x 2cm x 0.2cm. Grafen boyutları: (a) 1.8cm x 1.8cm, (b) 1.5 cm x 1.1 cm 87
Şekil 72 Spin-coat yöntemiyle PMMA kaplanan bakır folyo üzerindeki grafenin başka bir yüzeye aktarılma şeması. 88
Şekil 73 (a) Eski (kısmen) ev yapımı spin-coaterımız, (b) Proje kapsamında alınan yeni spin coater. 88
Şekil 74 Grafen aktarımı sırasında çekilen geniş alan optik mikroskop görüntüleri. (a) KBB ile büyütülmüş bakır üzeri grafen, (b) spin-coat yöntemi ile PMMA kaplanmış bakır üzeri grafen, (c) grafen aktarma işlemi sonrasında SiO_2 wafer üzerine aktarılmış grafen ve (d) aseton banyosu ile PMMA çözüldükten sonraki SiO_2 üzeri grafen. (a) ve (d) 'deki gömülü resimler numunelerin grafen bölgesine yakınlaşmış optik mikroskop görüntüleridir. 89
Şekil 75 Spin coat yöntemiyle PMMA kaplanarak SiO_2 üzerine aktarılmış grafen (a) Numunenin fotoğrafı, (b) numunenin optik mikroskop görüntüsü ve (c) optik mikroskop görüntüsünde işaretli bölgelerin raman spektrumları. 90
Şekil 76 Grafen aktarımı sırasında çekilen geniş alan optik mikroskop görüntüleri. (a) KBB ile büyütülmüş bakır üzeri grafen, (b) spin-coat yöntemi ile PMMA kaplanmış bakır üzeri grafen, (c) grafen aktarma işlemi sonrasında cam üzerine aktarılmış grafen ve (d) aseton banyosu ile PMMA çözüldükten sonraki cam üzeri grafen. (a) ve (d) 'deki gömülü resimler numunelerin grafen bölgesine yakınlaşmış optik mikroskop görüntüleridir. 90
Şekil 77 Spin coat yöntemiyle PMMA kaplanarak cam üzerin aktarılmış grafen (a) Numunenin fotoğrafı, (b) numunenin optik mikroskop görüntüsü ve (c) optik mikroskop görüntüsünde işaretli bölgelerin raman spektrumları. 91

Şekil 78 Grafen yüzeyinin eşzamanlı AKM/TTM görüntüleri. (a) TTM topografisi (b) Tünel akımı modülasyon genliği (t ünel bariyer yüksekliğinin ölçüsü) (c))Salınım genliği (kuvvet türevinin ölçüsü) (d) Faz kayması (enerji kaybının ölçüsü). Si iğne/yay ile alınmıştır. k = 100 N/m. f= 47 kHz. 44 x 44 Å^2, $V_{örnek}$ = -0.2 V, I_t = 0.17 nA, Serbest genlik A_0 = 0.56 Å$_{rms}$. 93
Şekil 79 Şekil 78'de gösterilen çerçevenin büyütülmüş durumu. (a) TTM topografisi (b) Tünel akımı modülasyon genliği (tünel bariyer yüksekliğinin ölçüsü) (c) Salınım genliği (kuvvet türevinin ölçüsü) (d) Faz kayması (enerji kaybının ölçüsü). Grafen örgüsünde atomların yerlerini karşılaştırabilmek için örgü modeli de yerleştirilmiştir. (e) Salınım genliğinde gösterilen çizgi boyunca profil. Salınım genliği (bütün çizgi) ve bundan yukarıdaki formül kullanılarak elde edilen k_{int} de gösterilmiştir (kesikli çizgi). 94
Şekil 80 Grafen yüzeyinin eşzamanlı AKM/TTM görüntüleri. (a) TTM topografisi (b) Tünel akımı modülasyon genliği (tünel bariyer yüksekliğinin ölçüsü) (c) Salınım genliği (kuvvet türevinin ölçüsü). Alttaki sıra gösterilen çerçevenin büyütülmüş halidir. Görüntüdeki yanal kayma, piksel gecikmesi gibi unsurlar düzeltilmiştir. Si iğne/yay ile alınmıştır. f= 51.4 kHz. 29 x 29 Å^2, $V_{örnek}$ = -70 mV, I_t = 0.2 nA, Serbest genlik A_0 = 0.31 Å$_{rms}$. 95
Şekil 81 F-d Spektroskopi. Örnek yerdeğiştirmesine karşı Kuvvet, k_{int} , Faz ve I_T eğrileri. Grafen yüzeyinde Si yay ile alınmıştır. f= 47 kHz. f_{rez}= 156940 Hz. A_0 = 0.48 Å$_{rms}$. $V_{örnek}$ =-0.3 V. 96
Şekil 82 Eşzamanlı (a) Faz (b) Salınım genliği (küvvet türevi) görüntüleri üzerinde aynı noktalardan alınmış profil grafikleri. 98
Şekil 83 Eşzamanlı (a) Tünel akımı modülasyon genliği (b) Salınım genliği (küvvet türevi) görüntüleri üzerinde aynı noktalardan alınmış profil grafikleri. 99
Şekil 84 Grafen yüzeyinin eşzamanlı AKM/TTM görüntüleri. (a) Sabit tünel akımı modda salınım genliği (kuvvet türevinin ölçüsü) (b) Sabit yukselik modda salınım genliği (kuvvet türevinin ölçüsü) (c) Sabit tünel akımı modda TTM topografisi (d) Sabit yükseklik modda TTM topografisi. Si iğne/yay ile alınmıştır. f= 51.4 kHz. 58 x 58 Å^2, $V_{örnek}$ = 50 mV, I_t = 0.2 nA, Serbest genlik A_0 = 0.32 Å$_{rms}$. 100
Şekil 85 SiO2 üzeri grafen yüzeyinin eşzamanlı AKM/TTM görüntüleri. (a) Tünel akımı modülasyon genliği (tünel bariyer yüksekliğinin ölçüsü) (b) Salınım genliği (kuvvet türevinin ölçüsü) (c) TTM topografisi. Si iğne/yay ile alınmıştır. f= 18.340 kHz. 25 x 25 Å^2, $V_{örnek}$ = -850 mV, I_t = 0.15 nA, Serbest genlik A_0 = 0.22 Å$_{rms}$. 101
Şekil 86 Bi_2Te_3 yüzeyinin eşzamanlı AKM/TTM görüntüleri. (a) Tünel akımı modülasyon genliği (tünel bariyer yüksekliğinin ölçüsü) (b) Salınım genliği (kuvvet türevinin ölçüsü) (c) TTM topografisi. Si iğne/yay ile alınmıştır. f= 24.807 kHz. 35 x 35 Å^2, $V_{örnek}$ = -1 V, I_t = 0.25 nA, Serbest genlik A_0 = 0.69 Å$_{rms}$. 102
Şekil 87 fTTM ile normal tünelleme koşullarında görüntülenmiş G/Cu yüzeyi. 104
Şekil 88 (üst panel) TTM topografyası, (alt panel) eş zamanlı olarak her noktada femto watt dedektörle ölçülen ve tünelleme ekleminde çıkan fotonların haritası. Alt panellerde verilen veride daha parlak olan bölgeler daha fazla foton çıkışını ifade etmektedir. 104
Şekil 89 Foton çıkan ve çıkmayan bölgeler daha yakından incelenerek Cu teraslarının basamak yükseklikleri ölçülmüştür. Foton çıkışı gözlemlenen bölgelerin Cu(111) yüzeyleri olduğu sonucuna ulaşılmıştır. 105
Şekil 90 (a) lYerel yüzey plazmonları (localised surface plasmons (LSP)) ve (b) yüzey plazmon polaritonları (surface plasmon polaritons (SPP)) gösterilmiştir. 106
Şekil 91 Cu(111) kristalinin farklı fasetlerinin model üzerinde gösterimi. 106
Şekil 92 Grafen/bakır sisteminde yapılan TTM analizlerinden bazıları. It=450 pA ve V_b=50mV (a) Grafen'nin bakır zerindeki bal peteği (b) bakır basamağı üzerinden sürekli olarak büyüyüne grafen katmanı ve alt tabak ile oluşturduğu yerel moire deseni (c) *Başka bir süper periodik yapı* (d) ve bi diğer bölgede luşan moire deseni. 107
Şekil 93 Yerel basamak yükseklik analizi. 107
Şekil 94 Grafen/bakır sisteminde luşan moire deseninin korrugasyonu tünelleme eklem voltajına göre farklılıklar göstermektedir. 107

Şekil 95 (a, d, g) Au/Mica örnekler üzeridne eş zamanlı TTM ve fTTM ölçümleri. (b, c) I_t= 22 nA and V_{bias}=-1.8 V, (e, f) I_t= 30 nA and V_{bias}=-1.8 V, (h, i)) I_t= 22 nA ve V_{bias}=-1.7 V .. 108
Şekil 96 Au/Cr/Mica numuneler üzerinde eş zamanlı TTM ve fTTM ölçümleri. I_t= 25 nA and V_{bias}=-1.5 V. 108
Şekil 97 (a) TTM görüntüsü, (b) aynı bölgenin foton haritası, (c) aynı bölgenin tünelleme akım haritası (d) topografi üzerine foton haritasının geçirilmiş halde olan üç boyutlu veri. (It=33 nA and Vb= -2.1V). 1-6 arası işaretlenen bölgelerin basamak yükseklik analizi aşaıdaki figürde verilmiştir. 109
Şekil 98 Şekil 97'den alınan bölgelerin yerel yükseklik analizleri. 110
Şekil 99 Sürtünme Kuvvet Mikroskobunun çalışma hareketinin şematiği. 111
Şekil 100 Sürtünme ve topografik sebepler ile oluşabilecek olası yanal bükülme hareketi, iki farklı durumda da taramalar sonucu oluşan profiller ve bunları birbirinden ayırmak için gereken formüller gösterilmiştir. 112
Şekil 101 Sürtünme kuvveti elde etmek için gereken katsayılar ve bu denklem kullanılarak Si(111) kristali üzerinde yapılan kalibrasyon ölçümleri gösterilmiştir. 114
Şekil 102 (a) Geniş alan kuvvet mikroskobu topografisi. (b) Çiçeksi yapılardan birine yapılan yakınlaştırılmış (zoom) tarama. (c) Yakınlaşılan taramanın (zoom in) yatay kuvvet ölçümleri ve (d) oklarla gösterilen yerlerden alınan profiller ve sürtünme hesabı grafikleri. 115
Şekil 103 (a, e) Geniş alan kuvvet mikroskobu topografileri. (b, c, f, g) Silikon-oksit yapılara yapılan yakınlaştırılmış taramanın yatay kuvvet ölçümleri ve (d) oklarla gösterilen yerlerden alınan profiller ve sürtünme hesabı grafikleri. 116
Şekil 104 Bakır üzerin Silikon-oksit nanoparçacıkların (a) topografi ve (b) sürtünme kuvveti haritaları gösterilmiştir. Farklı yükleme kuvvetleri ve farklı tarama hızlarında deneyler yapılıp (c) bakır ve (d) silikon-oksit parçacıklar üzerinde ayrı ayrı karaterizasyon grafikleri gösterilmiştir. 117
Şekil 105 (a,b,c) Topografi ve buna karşılık gelen (d,e,f) sürtünme haritaları gösterilmiştir. (g) sürtünme haritası üzerindeki histogram grafiği yüzeydeki sürtünme kuvvet dağılımını göstermektedir. İnset olarak koyulan resimde ise sürtünme haritası topografi haritası üzerine renk skalası olarak kaplanmıştır. 117
Şekil 106 (a) Topografi ve (b) ona karşılık gelen sürtünme haritasıdır. Sürtünme haritasında iki farklı yere zum yapılarak taranan bölgelerin sürtüne haritaları (c,d) gösterilmiştir. (e,f) ise onlara karşılık gelen histogram grafikleridir ve yüzeydeki kuvvet dağılımını gösterir. (g) Geniş alan taramadaki sürtünme haritası topografi haritası üzerine renk skalası olarak kaplanmıştır. 118
Şekil 107 Nokta tipteki silikon-oksit nanoparçacıklar üzerinde yapılan ölçümler sonucu elde edilen (a,b) topografi ve (c) sürtünme haritaları gösterilmiştir. (d) Sürtünme haritası üzerindeki histogram grafiğidir. İnset olarak koyulan resimde ise sürtünme haritası topografi haritası üzerine renk skalası olarak kaplanmıştır. 119
Şekil 108 Ölçüm devre şeması 120
Şekil 109 Genel ölçüm fikri 120
Şekil 110 Yapılan atmosfer kontrol kutusu ve devrenin kendisi 121
Şekil 111 (mavi) tivari bir nem sensörü, siyah grafen nem sensörünün ortam nem değişimine göre akım değişimi (sağ panel SiO2 üzerinde olan grafenin sırasıyla AKM ve optik mikroskop verisini göstermektedir.) 121
Şekil 112 Grafen ısıtıcı kullanılrak ısıtılan kutu 121
Şekil 113 Isıtıcı kutuda sağ taraftadır sıcaklık sol uçta ölçülmektedir. 122
Şekil 114 Grafen ısıtıcı (ileriki bölümde detaylrı verilmiştir.) 122
Şekil 115 Kutu sucaklığının grafen bazlı ısıtıcı ile kontrolü 122
Şekil 116 (a) Mika üzeri grafen örnek üzerinden akım geçirilirken AKM ile tarama yapmak üzere kurulan deney düzeneği (b,c) mika üzeri grafen örneğin optik mikroskop görüntüleri. 123

Şekil 117 Atmosferik KBB ile üretilip mika üzerine aktarılan grafenin üzerinden akım geçirilirken ile görüntüleme amaçlı AKM taranması. Örnek üzerinden V= 6.4 V uygulanılarak I= 3.12 mA geçirilmiştir. 124
Şekil 118 (a) Tarama esnasında örneklerin cantileverlere göre pozisyonları, (b) Örnekler üzerinden akım geçirildiği esnadaki AKM görüntüleri, (c) bu AKM taramalarında örnek üzerinden akım geçirildiği anda oluşan yükselti farklarını gösteren kesitler. Örnekler üzerinden V= 6.4 V uygulanılarak I= 3.12 mA geçirilmiştir. 125
Şekil 119 (a) Örnek üzerinden akım geçirildiği esnadaki AKM görüntüsü (b) bu AKM taramasında örnek üzerinden akım geçirildiği anda oluşan yükselti farkını gösteren kesit. Örnek üzerinden V= 6.4 V uygulanılarak I= 3.12 mA geçirilmiştir. 126
Şekil 120 Grafen kaplama prosesi sonrasında küresel grafitli segman yüzeyinde yapılan SEM/EDX analizleri 127
Şekil 121 Kaplama prosesi sonrasında küresel grafitli segmanların Raman analizleri 128
Şekil 122 Farklı segman yüzeylerinde yapılan sürtünme kuvvet mikroskopisi çalışması karşılaştırmaları. 128
Şekil 123 Cam üzerine aktarılmış grafenin bakır folyolar ve iletken epoksi yardımı ile kontak alma aşamaları. 129
Şekil 124 (a) Bakır folyo kontakları ile birlikte cam üzeri grafen örnek, (b) Örneğin optik mikroskop görüntüsü, (c) Optik mikroskop görüntüsünde işaretlenen bölgelerin raman spektrumları, (d) Örneğin SEM görüntüsü, (e) Örnek üzerinden 22mA doğru akım geçirildiğindeki termal kamera görüntüsü. 130
Şekil 125 Cam üzeri grafen örneğin fotoğrafları ve Termal kamera görüntüsü. 131
Şekil 126 İki cam arasına sandviç edilmiş grafen örneğin termal çift ile sıcaklık ölçümü görüntüleri ve çıkarılan sıcaklık profili. 132
Şekil 127 Sırasıyla; AlO_x, quartz, cam, mika, SiO_2 üzerine aktarılmış grafen örnekler ve quartz üzeri grafenin SEM görüntüleri. 133

Tablolar

Tablo 1 Ni üzerinde grafen büyütülmesi.....46
Tablo 2 (P toplam basıncı belirtmektedir).....59
Tablo 3 Bi_2Te_3 bulk ve incefilmleri üzerinde elde edilen raman kayma verisi ve iteratür ile karşılaştırılması. 80
Tablo 4 Basamak yükseklik verisi: d_h ve d_{cs} histogram ve çizgi analizi ile elde edilen basamak yükseklikleri. d_{calc} hesaplanan bakamak yüksekliği ε_h ve ε_{cs} ilgili hata payları. 110

Özet

Burada sonuç raporu sunulan projenin amacı grafen büyütme süreçlerinin optimizasyonunu ve büyütülen garfen kristallerinin yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesini amaçlamıştır. Ayrıca üretilen grafen kristalleri ile yeni tip cihazların geliştirilmesi hedeflenmiştir. Projenin diğer amacı ise Bi_2Te_3 topolojik yalıtkan incefilm ve kristallerinini geliştirilmesi yönünde çalışmalar yapılmasıdır. Proje kapsamında kimyasal buhaer biriktirme yöntemi kullanılarak grafen kristalleri büyütülmüştür. Kimyasal buhar biriktirme (KBB) yönteminde yapılan ilaveler ile Bi_2Te_3 kristalleri de geliştirilmiştir. Hazırlanan incefilm ve kristaller özellikle taramalı uç mikroskopi ve spektroskopi teknikleri ile incelenmiştir ve kristal büyütme süreçlerine katkıda bulunulmuştur. Grafen/bakır sistemi ilk defa foton taramlı tünelleme mikroskobu ile çalışılmıştır. Grafen'nin KBB ile büyütülmesi süreceinde yeni tip silikon nano parçacıkların üretilmesi süreçleri geliştirilmiştir. Grafenin başk aalttaşlara ıslak kimsayal süreçler ile aktarılması yöntemleri laboratuvarımız kazanadırıldığı gibi bu silikon nano parçacıkların da başka yüzeylere aktarılması başarılmıştır. Bi_2Te_3 kristal yüzeylerinde elektron durum yoğunluklarının çalışılması yanı sıra bu yüzeylerde oda koşullarında atomnik difüzyon olayları ilk defa çalışılmıştır. Üretielen ve farklı yalıtkan yüzeylere aktarılan grafen kristalleri ile şeffaf ısıtıcılar, nem ve basınç sensörleri geliştirilmiştir. Proje sonucunda dört yüksek lisans tezi ve bir doktora tezi yapılmıştır. Ayrıca grafenin sürtinmeyi azattıcı özellikleri yönünde yeni projelerin geliştirilmesi sağlanmıştır. Ürettiğimiz Bi_2Te_3 kristalleri sayesinde yeni ortaklıklar kapsamında yeni projeler başlatılmıştır.

Anahtar sözcükler:

Grafen, bizmut tellür, Bi_2Te_3, taramalı tünelleme mikroskobu, taramalı tünelleme spektroskopisi, atomik uvvet mikroskobu, atomik kuvvet spektroskopisi, nano parçacık, foton-taramalı tünelleme mikroskobu, nano triboloji

Abstract

This report contains the results of aour Project that aimd at developing and optimizing the growth and transfer processes of graphene by means of chemical vapor deposition (CVD) and wet chemical methods respectively. The structural and physical properties of graphene and graphene/surface systems were studied and reported here. The project also aimd at developing novel graphene based devices. The secondary aim of the Project was preparing cristals and ultrathin films of Bi_2Te_3. In this project graphene crystals were grown by use of CVD method. A new mass transfer CVD was developed in order to grow ultrathin Bi_2Te_3 crystallies on dielectric surfaces. The crystals develped in this project wre stuies by scanning probe microscopy and spectrsocopy techniques. The information obtained was used to feed back the growth processes. Graphene/copper physical system was studied with photon scanning tunneling microscopy fort he first time. During the growth of graphene in in atmosphreic CVD, novel silicon oxide particles were developed. Besides the trasnfer processes of graphene crystals on to other substrates, the transfer of these silicon partices was achieved. Along with the studies on the charge density waves on Bi_2Te_3 susrfaces, the first ever studies on the atomic scale diffusion events on these films under ambient conditions were performed and reported. Novel trasnparet heating elements, pressure and humidity sensors were develped by use of the grown an transfered graphene crystals. As a results of this Project four masters and one PhD thesis were done. Along with the direct results of this project new projects were started based on the use of graphene in nanotribological applications. By use of the Bi_2Te_3, crystal we have developed new Project were started.

Key words:

Graphene, bismut-telluride, Bi_2Te_3, scanning tunneling microscope, sacanning tunneling spectroscopy, atımic force microscopy, atomic force spectroscopy, nano particle, photon scanning tunneling microscopy, nanotribology.

1. Giriş

Bu proje ile grafen ve Bi_2Te_3 topolojik yalıtkan kristallerinin hem üretilmesi hem de atomik ölçekten milimetre ölçeğine kadar yapısal özelliklerinin çalışılması amaçlanmıştı. Yapılan çalışmalar yalnızca kristal özelliklerinin incelenmesi ile kalmayıp, bu yapıların elektronik ve optik özellikleri üzerinde de incelemelerde bulunulmuştur. Elde edilen temel fiziksel bilgiler grafen elde edilmesinde kullanılan süreçlerin geliştirilmesinde ve Bi_2Te_3 topolojik yalıtkanlarının ince filimler olarak üretilmesinin önündeki problemlerin sistematik olarak ortaya konulmasında kullanılmış ve özellikle yeni bir tür Bi2Te3 ince film/yüzey sisteminin elde edilmesi başarılmıştır. Ayrıca proje kapsamındaki çalışmalarda grafen tabanlı yeni iki tür prototip cihaz gelitirilmiştir. Proje sonucunda ululara arası yeni ortaklıklar ve iş birlikleri başlatılmıştır.

Çağrı amacında belirtildiği gibi bu çağrı *" …grafene özgü özelliklerin araştırılması, kullanımı ve malzemelerin üretiminden, bileşen ve sistem entegrasyonuna kadar geniş bir yelpazede tüm konuları kapsamaktadır…"* Çağrıda ön görülen amaçlar değerlendirildiğinde:

1) Bu proje grafenin temel özelliklerinin, Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) ile büyütülmüş grafenin bakır başta olmak üzere metal folyolar üzerinde özellikle atomik ölçekte yapısal özelliklerinin TUM teknikleri ile incelenmesini, grafen alt taş etkileşimlerinin grafenin özelliklere etkisinin alışılmasını optik ve kimyasal özelliklerinin araştırılmasını amaçlamıştır. Ayrıca dielektrik ve polimer yüzeylere aktarma süreçlerinin grafen kristallerine etkisinin incelenmesi ve gene atomik ölçekten milimetreler ölçeğine olan skalada çalışılması hedeflenmiştir ve başarılı sonuçla elede edilmiştir.

2) Projede atmosferik KBB ile ürettiğimiz grafen kristalleri kullanılmıştır ve bir de vakum KBB sistemi geliştirilmiştir.

3) Üretilen ve aktarılan grafen/yüzey sistemleri ile basit devre elemanları elde edilmiştir. Bu her ne kadar projenin ana hedefi olarak konmamışsa da elde ettiğimiz sonuçlar ilerideki çalışmalarımız için önemli bir temel hazırlamıştır.

4) Bu projenin özgün amaçlarından birisi grafen benzeri iki boyutlu malzemelerden olan Bi_2Te_3 topolojik yalıtkanı üzerinde yapılmış olan çalışmalardır. Bi_2Te_3

kristallerinin temel özelliklerinin incelenmesi yanı sıra bu kristallerin farklı kristal yüzeylerde (silisyum ya da germanyum gibi) ince film olarak geliştirilmesi yönünde sonuçlar elde edilmiştir.

Proje önerisi aşamasında şu iş paketleri ortaya konmuştur:

1) Halen var olan atmosferik KBB sistemi ile grafen büyütülmesi. Sistemin daha kontrollü bir hale getirilmesi (MFC ilaveleri ile). Alt iş paketlerinde yapılan çalışmalar ile elde edilecek verilerden gelecek pozitif geri besleme ile KBB işlem süreçlerinin iyileştirilmesi ve yüksek kaliteli grafen büyütülmesi.
2) Vakum KBB sisteminin kurulması ve ilk KBB işlem sürecinin gerçekleştirilmesi, atmosferik KBB sistemine paralel olarak Cu başta olmak üzere metal folyolar üzerinde grafen büyütülmesi, iteratif olarak süreçlerin iyileştirlmesi ve yüksek kaliteli grafen eldesi
3) Bi_2Te_3 kristallerinin temini, TUM çalışmalarının yapılması, yapısal ve elektronik özelliklerin anlaşılmaya başlanması, Bi_2Te_3 ince film çalışmalarına başlanması.
4) KBB ile üretilen grafenlerin aktarılması. Aktarılan grafenlerin karakterizasyonu. Özellikle PMMA bazlı ıslak kimyasal sürecin mükemmelleştirilmesi.
5) KBB sistemleri ile hazırlanan ve UYV uyumlu hale getiirlen grafen örneklerin ve Bi_2Te3 örneklerin incenlenmesi, kontrollü kusur üretimi ve elektronik yapılarının ile projede belirtildiği şekilde TTS çalışmaları.
6) Optimizasyon sürecinden geçirilen öncelikle grafen sonra Bi_2Te_3 örneklerin üzerinde atomik ölçekte iletken iğne le AKM çalışmalaro ve YD çalışmları ile kusurların atomik yapılarının ve safsıazlıkların çalışılarak büyütme sürelerine pozitif geri besleme verilmesi.

Bu çerçevede şu başlıklar altında sonuçlar elde edildi:

1) Atmosferik KBB ile grafen büyütülmesi,
2) Vakum KBB sistem kurumu ve Vakum KBB ile grafen büyütülmesi,
3) Bi_2Te_3 kristal ve ince film üretim ve yüzey çalışmaları,
4) Grafen aktarım porsedürlerinin geliştirilmesi,
5) UYV TTM ve NC AFM çalışmaları,
6) Grafen/bakır sisteminde foton TTM çalışmaları
7) Sürtünme Kuvvet Mikroskobu çalışmaları,

8) Motor parçaları için garfen kaplama çalışmaları,
9) Grafen bazlı ısıtıcı yapım çalışmaları,
10) Grafen bazlı nem sensörü çalışmaları.

Rapor bu çalışmalr ile ilgili sonuçları kapsamaktadır ve literatür özeti bölümünü takiben sonuçlar bu sıra ile verilecktir

2. Literatür özeti

Grafen bilindiği üzere gerçekte ikibinli yıllardan çok daha önceye dayanan bir kristal yapıdır [Wallace (1947)]. Ancak 2004 yılında çalışmalarını yayınlayan Geim ve Novoselov [Novoselov vd. (2004)] grafeni bant ile grafitten eksfoliasyon (yüzme) yöntemi ile üretebileceklerini ve grafenin beklenen bazı egzotik özelliklerini ölçebileceklerini göstermişler ve takibinde de Nobel ödülünü almışlardır. Bu kadar basit bir yöntemle geliştirilen bu mucizevi malzeme esas mucizesini Geim ve Novoselov'un makalesinin 22000 (yimiikibin) den fazla atıf alması ile göstermiş ancak takibi neredeyse imkansız bir araştırma alanı açmıştır. Bu çalışma paralelinde bilimsel metodolojiyi daha ciddi bir biçimde izleyen gruplar ise metodik olmalarının cezasını görerek sonuçlarını aynı yıl yayınlamış olmalarına karşın Nobel ödülü şansını kaçırmışlardır [Berger vd. (2004)].

Ancak bant ile grafitten yüzülerek elde edilen ikiboyutlu grafen kristalleri boylarının çok küçük olması sebebi ile grafenden beklenen süper özelliklerin (örneğin barındırdıkları Dirac fermiyonlarının kullanımı) kullanışlı bir hale getirilmesine pek de izin vermemektedir [Castro Neto vd. (2009)]. Çok da uzak olmayan bir zaman sonrasında grafenin Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) yöntemi ile bakır folyolar üzerinde büyütülebileceği [Kim vd. (2009)], [Liv vd. (2009)] ve dahası bu grafen kristallerinin dielektrik [Liang vd. (2011)], [Li vd. 2(009)] hatta esnek polimer yüzeylere çok daha büyük ölçülerde aktarılabileceği [Bae vd. (2009)] gösterilir gösterilmez grafen literatürü tek anlamı ile çileden çıkarak grafen araştırmaları herkesin akşam laboratuvarda yaptığını sabah yüksek etki faktörlü dergilerde bastığı bilimsellikten uzak bir oyun durumuna sokmuştur. Ancak aynı zamanda ortaya çıkan tartışmalı sonuçlar pek çok konuda paralel olarak hararetli tartışmaları ortaya koymaktadır.

Bu tartışmaların en ilginci KBB ile grafen büyütme metodolojisi ve süreçleri ve takibinde de üretilen grafenin farklı yüzeylere aktarılması (elastik polimerler ya da dielektrik yüzeyler.) üzerinde halen devam etmektedir. Halen üzerinde anlaşılmış doğru bir metodoloji ve KBB işlem süreci bulunmamakla beraber üretilen grafen kristal filmlerinin farklı yüzeylere aktarılması konusunda da kullanılabilir ve laboratuvarlar arası transfer edilebilir bir tarif bulunmamaktadır [Gao vd. (2015)]. Bu

eksikliğin temelinde yatan problem ise KBB süreçlerinin doğru olarak anlaşılmadan üretilen filmlerin grafen olarak adlandırılmasıdır. KBB ile grafen üretilmesinin iddia edilmesinin ardından [Kim vd. (2009)], [Liv vd. (2009)] bu heyecana kapılan araştırmacılar bakır üzerinde bir fırında CH_4 ya da C_2H_2 kırılması ile kendinden limitli bir proses sonucunda tek katmanlı grafen büyümesi ve bu grafenin sanki tek bir çekirdeklenme ile hiç anti faz sınırı oluşturmayan devasa bir kristal olduğu hayali ile bu filmleri yüzeylere aktararak yüzlerce yayın yapmışlarıdır. Ancak bir süre sora aktarılan grafenlerden beklenenden (hatta en kötü silikon bazlı devrelerden) bile daha kötü verimler alınmaya başlanınca KBB ile bakır folyolar üzerinde büyütülen bu yapıların gerçekte sadece çok iyi optik geçirgen elektrotla olarak kullanılabileceği, bu filmlerin sürekliliklerinin ancak onlarca mikrometre olduğu, hatta filmlerin tek katman olmadığı yavaş yavaş grafen araştırmacıları tarafından itiraf edilmeye başlanmıştır Zhao vd. (2011)], Gan vd. (2011)]. Bu gerçekle yüzleşmenin ardından da kullanılan bakır folyoların kalitesinin arttırılması, KBB süreçlerinin iyileştirilmesi için atmosfer koşullarının gaz akılarının ciddi ve sistematik olarak incelenmeye başlanması Vlassiouk vd. (2013)] ve dahası 2009 yılında KBB ile üretilen ve popüler bir biçimde “single layer graphene” olarak adlandırılan [Geim 2009] filmlerin artık bi-layer hatta “multi layer garephene ” (ciddi fizik tabiri ile GRAFİT!) olarak adlandırılmaya başlaması [Lucian vd. (2011)] grafen konusundaki araştırmaları yeni bir boyuta taşımıştır.

Örneğin Geim yazdığı daha önceki makalelerine “single layer graphene films/crystals” olarak adlandırdıkları örnekleri [Geim 2009] artık “twisted bilayer graphene” sistemleri olarak adlandırmaya başlamışlardır [Lucian vd. (2011)]. Ancak twisted graphene sistemleri HOPG üzerinde 1988’den bu yana gözlemlenen ve TTM araştırmacılarının oldukça iyi aşina oldukları moire desenlerinden başka bir şey değildir [Albercht vd. (1988)] [Pong vd. (2005)]. KBB ile bakır üzerinde büyüyen grafen filmleri, başlangıçta bu büyüme işlemi “self limiting” olarak iddia edilmiş olsa da [Mattevi vd. (2011)] açıkça bu büyümenin sürekli olduğunun ve CH_4 akısı sürdükçe çok katmanlara gittiğinin bazı çalışmalarda net olarak açıklandığı gibi diğer tüm KBB grafen büyütme çalışmalarında da tek katman grafen sadece kullanılan bakır folyoların bazı bölgelerinde oluşmakta ve pek çok noktada üst katmanların çekirdeklenmesi de meydana gelmektedir [Baoshan vd. (2012)] [Trinsoutrot vd. (2013)]. Ancak bazı durumlarda bu çekirdeklenme Bernal diziilimli grafit (ABAB...) bazı durumlarda da üst grafen katmanı ya da katmanlarının bir alt katmana göre çeşitli açılarda dönmesi ile oluşmaktadır [Wei vd. (2012)]. Bu sebeple dielektrik yüzeylere ya da TEM ağlarına aktarılan grafen filmleri hiç bir zaman tek katmandan

değil pek çok bölgede çok katmandan oluşmaktadır [Lucian vd. (2011)]. Bu sonuçlara çokça rastlanmaya başlanması sebebi ile son 5 yıldır yapılan yayınlarda "multi layer graphene" ya da daha çok "twisted bilayer graphene" ifadeleri yer almaktadır [Brihuega vd. (2012)] [Trambly vd. (2010)].

Ancak bu çok katmanlı fakat birbirine göre belirli bir açı ile dönmüş çift ya da çok katmanlı grafen sistemlerinde yapılan ölçümler ve teorik çalışmalar bu yapıların "grafen" gibi davrandıklarına işaret etmiş hatta en üst katman grafenin alt katmanlardan tamamen bağımsız olduğu iddası ciddi derecede kabul görmüştür [Trambly vd. (2010)] [dos Santos vd.(2007)] [Bistritzer vd. (2011)]. Yakın zamanda bizim da çalışmalarımızda gösterdiğimiz üzere aslında bu "grafen" özelliği değil çift katman grafen filmlerinin "grafene benzer" elektronik yapılara sahip olmalarından ötürüdür [Yıldız ve Gürlü (2016)]. Bu gibi sonuçlara henüz yayınlanmamış ama bildiğimiz üzere yayın aşamasında olan bazı çalışmalarda da rastlanmaktadır. Dolayısı ile sıradan grafit üzerinde gözlemlenen Moire desenlerine sebep olan dönmüş grafen katmanı/grafit yüzeyi sistemleri grafene benzer özellikler göstermelerinden dolayı yeniden ilgi odağı olmuşlardır ve bu konudaki çalışmaların aratacağı aşikardır. Doğal olarak KBB ile büyütülmüş daha karmaşık karbon/metal sistemlerine gelmeden grafen/grafit sisteminde dahi anlaşılması gereken pek çok husus bulunmaktadır. SiC üzerinde büyütülen ve grafen olarak adlandırılan yapıların ise grafen olmadığı ancak bu yapıların üzerinde grafene bezer elektronik ölçümler yapıldığı da yakın zamanda yayınlanan çalışmalarda gösterilmiştir. Aynı kristal üzerinde bazı bölgeler grafenimsi bazı bölgeler ise normal grafit gibi davranmaktadır [Lee (2011)], [Moon ve Koshino (2012)].

Grafen konusunda olması gereken en ciddi tartışmalardan birisi ise grafenin var olmasıdır. Bazı durumlarda grafenin serbest uzayda sıfır Kelvin sıcaklığı üzerinde kararlı olarak var olabilmesi için üzerinde doğal bükülmelerin oluşması gerektiği gösterilmesine [Fasolino ve Katsnelson (2007)] karşın diğer bazı çalışmalarda ise grafenin dielektrik yüzeylerde sabitlenerek çok düz olarak üretilmesinin mümkün olduğu iddia edilmiştir [Lui vd.(2009)]. Ancak burada ortaya çıkan problem grafen serbest uzayda olmadığı zaman bir yüzeyde sabitlendiğinde artık onun grafen olarak değil grafen/yüzey sistemi olarak adlandırılması gereğidir. Zira grafen SiO_2 yüzeyinde sabitlendiğinde elektronik özellikleri grafenin değil Grafen/SiO_2 sistemin özellikleri olmaktadır. Ancak ilginçtir ki yüzeyler üzerindeki grafen üstü döndürülmüş grafen sistemleri grafenin serbest uzayda hesaplanan özelliklerine daha yakın özellikler gösterebilmektedir [Yıldız ve Gürlü (2016)] [Liv d. (2010)]. Bu konu henüz literatürde

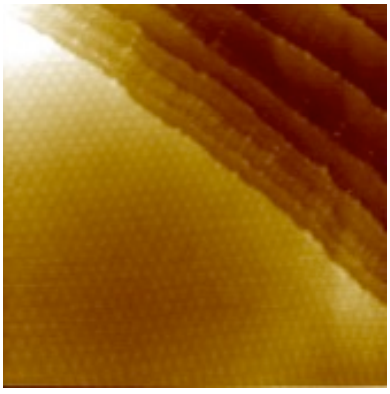
açıkça tartışılan bir konu değildir. Zira bu noktada ciddi fikirlerin ortaya konulabilmesi için grafen/grafen/yüzey sistemlerinin atomik mertebede incelenmesi ve bu ölçeklerde fiziksel özellikleri hakkında ciddi veri analizi yapılması gerekmektedir [Stolyarova vd. (2007)] [Pan vd. (2012)].

Son beş yıl içerisinde özellikle KBB ile büyütülen grafen/metal sistemleri üzerinde ciddi bir çalışma yoğunluğu göze çarpmaktadır. Bu çalışmaların hedefi aşikardır. İlk heyecan ile başlayan araştırmalar grafenin grafen olarak değil de yalnızca transparan bir elektrot olarak kullanılmasına hizmet edecek kalitede grafen üretmeyi başardığını açıkça ortaya koyduğundan gerçek anlamda geniş alan uyumlu grafen üretimi için artık sistematik çalışmalar gerekmektedir [Rasool vd. (2011)] [Han vd. (2011)] [Wood vd. (2011)] [Ni vd. (2012)]. Bu da ancak temelden başlayarak öncelikle KBB prosesinin üzerinde yapıldığı metal yüzeyleri öncelikle tek kristal mertebesinde inceleyerek başlanabilecek bir çalışma silsilesidir. Ultra yüksek vakum koşulları altına son derece kontrollü olarak tek kristal bakırlar üzerinde tek katman ve tek katman altı (sub monolayer) grafen adaları büyütülmüş ve bunların yapısal ve elektronik özellikleri incelenmeye başlanmıştır [Gao vd. (2012)] [Ogawa vd. (2012)] [Rasool vd. (2011)] [Craes vd (2013)]. Bunun standart UYV taramalı tünelleme mikroskopisi çalışmalarına aşina araştırma grupları tarafından ele alınmaya başlaması ile güvenilir sonuçlar ortaya çıkmaya başlamıştır. Özellikle UYV koşulları altında büyütülen grafen kristalleri farklı noktalarda çekirdeklenen kristallerin büyüyerek birleşmeleri sonucunda ortaya çıkan sınırların görülmesi ile, grafen filmlerinin sürekli olmaktan oldukça uzak olduğu görülmektedir [Craes vd (2013)] . Dahası karbonun yüzeyde grafen oluşturması sırasında bakır yüzeylerini kısmen yeniden yapılandırdığı da gözlemlenmiş, bu durumun grafen büyüme sürecinin çok da beklenmedik sonuçlar ortaya çıkardığını göstermiştir [Tian vd (2012)] [Lee vd. (2010)].

Çok kontrollü ortamlarda yapılan büyütme ve TTM ile inceleme çalışmalarının yanı sıra folyolar üzerinde büyütülen grafen filmlerinin her halükarda birden fazla katman olarak büyüdüğü sadece bazı bölgelerde tek katman olduğu gösterilmiştir. Ancak bakır yüzeyinin grafen büyümesine etkisi üzerinde çelişkili sonuçlar ortaya konmaktadır. Örneğin bazı çalışmalarda bakır kristal yüzey yöneliminin grafen büyümesine etkisinin önemi belirtilirken [Zhao vd. (2011)] [Han vd. (2011)] [Lee vd. (2010)] bazı çalışmalarda ise bunun önemli olmadığı vurgulanmaktadır [Mi vd. (2012)]. Pek çok çalışmada bakır üzerinde grafen büyümesi sırasında grafenin bakır düzlükler (teraslar) üzerinde yerleşimi ya da kısmen engebeli bölgelerde

konumlanması üzerinde tartışmalar bulunurken, hemen hemen tüm çalışmalarda büyüyen grafenin teraslar arasındaki basamaklardan nasıl devam ettiği, farklı kristal yönelimli bölgeler arasında nasıl birbirine bağlandığı konusu aşikar sebeplerle göz ardı edilmiştir. Bazı çalışmaların bu konu üzerinde durmasına karşın bakır folyoların tavlanma süreçleri sırasında oluşturdukları polikristal yapı irdelenmiş ve EBDS (Electron back scatter diffraction) verileri ile desteklenmiş olsa da atomik kuvvet mikroskopisi çalışmaları bakır yüzeyindeki fasetlenmenin çok daha ciddi olduğunu hatta bazı fasetlenmelerin karbon tarafından ortaya çıkartıldığı yönünde veriler bulunmaktadır [Rasool vd. (2011)] [Wood vd. (2011)] . Bizim de yürüttüğümüz prob-mikroskopisi çalışmaları nanometreler ölçeğinde grafen ve çok katmanlı grafen yapılarının büyüdükleri bakır folyo arka planının kristal yapısının çok karmaşık olduğunu açıkça göstermektedir.

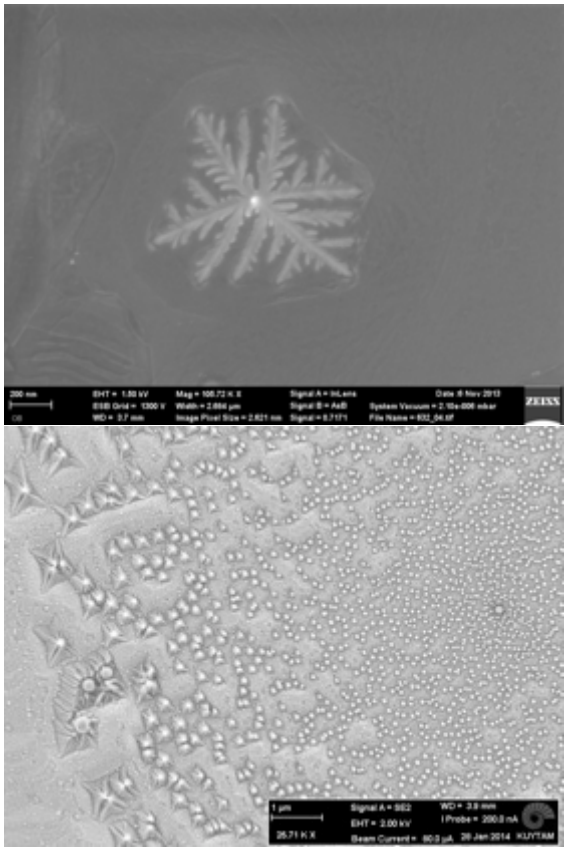
Ayrıca grafenin büyüdüğü bakır yüzey ile ciddi bir etkileşimde olmaması beklenirken bazı çalışmalar hem bakırın üzerinde büyüyen grafen tarafından değiştirildiğini bazı çalışmalar ise grafen/bakır sisteminde yalnızca UYV koşullarından büyütülen değil atmosferik KBB ile büyütülen filmler ile de moire desenleri oluşturduğunu göstermektedir [Rasool vd. (2011)]. Bu grafen ile bakırın ciddi bir elektronik etkileşimde olduğunun kanıtıdır. Bu durum grafen aktarımı süreçlerinde potansiyel kusur sebebidir.



Şekil 1 Bakır folyo üzerinde büyüttüğümüz grafenin folyo üzeridne oluşturduğu moire deseni görülmektedir. (boy:100 nm x 100nm) . Ayrıca bakır yüzeyinin atomik basamakları da görülmektedir.

Doğal olarak henüz grafen ya da çok katmanlı grafen/bakır sisteminde atomik ölçekte atomların nereye ne şekilde tutundukları bunların düzgünlük mertebesi, grafenin ya da çok katmanlı grafenin düz ya da buruşmuş şekilde bu yüzeylerde bulunması

bilgisi tam olarak bulunmamaktadır. Ayrıca çoklu çekirdeklenmeler sonucunda büyüyerek birleşen grafen kristalitlerinin arasındaki sınırların kalitesi, uyumlulukları ya da uyumsuzlukları ve bunlar üzerindeki KBB işlemi süreçleri üzerinde net tarifler bulunmamaktadır. Bu gibi problemler daha da öteye taşınacak olur ise KBB işlemi sırasında başlayan grafen çekirdeklenmesi sonuçta simetrik ya da asimetrik hatta dendirtik bazı oluşumlara sebep verebilir. Bu oluşumlar gaz akılarına ısıtma ve soğutma işlem basamaklarına son derece bağlıdırlar. Bu yönde bazı beklentiler ve bunları doğrulayan deneyler bulunsa da bizim de ürettiğimiz şekilde oraya çıkan dendritik yapılar konusunda literatür halen boştur. Bu yapıların fiziksel özellikleri konusunda bir rapor bulunmamakla beraber graphlocon adı verilen büyük yapılardan devre elemanları üretilmiş bir tek makaleye rastlanmaktadır [Massicotte vd. (2013)] , [Fan vd (2012)].



Şekil 2 İki farklı KBB işlemi sonucunda grafen/bakır sistemi üzerinde oluşturduğumuz dendiritk yapılara örnekler (SEM görüntüleri).

Burada özetlenen literatür göz önüne alındığında bizim de projemizde sormamız gereken en temel soru şu olmuştur: *geniş alan amaçlı grafen gerçekte ne kadar*

grafendir? Çalışmalarımızda atomik mertebede grafen/metal-folyo etkileşimi, kristalize olmuş polikristal metal folyo üzerindeki kristalitler arasında grafenlerin nasıl bağlı oldukları, grafen büyümesi sırasında metal folyo yüzeyinin ne derece etkilediği ve grafen büyümesini ne şekilde etkilediği gibi soruların cevapları aranmıştır. Bu yönde bilgi verecek direk ve dolaylı sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca grafen/metal yüzey sistemlerinin oldukları halleri ile elektronik yapıları taramalı tünelleme spektroskopisi ile yüksel uzaysal çözünürlük ile (nanometre altı) incelenmiştir.

Ayrıca dünyada bir ilk olarak grafen/metal sistemleri foton taramalı tünelleme mikroskobu ile incelenerek grafenin üzerinde bulunduğu metal yüzeyinin plazmonik özelliklerini nasıl etkiledi yönünde çalımalar yapılmıştır. Bunun sonucunda yeni bir prototip foton kaynağı elde edilebilmiştir. Özellikle altın ve bakır kristalleri üzerinde fTTM ile ilginç sonuçlar rapor edilmiş olsa da [Schull vd. (2008)] grafen/metal yüzeyleri üzerinde bu yönde çalışmalara rastlanmamaktadır ve bu proje bu yönde yapılmış ilk çalışmaları içermiştir.

Son bir nokta olarak belirtilmelidir ki grafen elde edilmeye başlandığından bu yana Taramalı Tünelleme Mikroskopisi ile yapılan çalışmalara dair yüzlerce yayın yapılmıştır. Yüksek çözünürlüklü Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AKM) çalışmaları ise, grafenin literatürde kapladığı yer göz önüne alındığında ihmal edilebilir sayıdadır. Yüzeye değmeyen (yd)-AKM ile yüksek çözünürlüklü görüntüleri yayınlanan ilk karbon bazlı yüzeylerden biri Grafit (0001) (HOPG) yüzeyidir [Allers vd. (1999)]. Tek duvarlı Karbon Nanotüp (SW-CNT) [Ashino vd. (2004)] ve yine grafit yüzeyi [Hembacher vd. (2005)] üzerindeki dinamik AKM çalışmaları bu çalışmayı takip etmiştir. Oksitlenmiş grafenin AKM ucu yardımıyla kesilip incelendiği [Fujii vd. (2010)] ve 6H-SiC(0001) yüzeyine epitaksiyel olarak büyütülmüş grafenin havaya maruz bırakılmış durumunun incelendiği [Wastl vd. (2013)] çalışmalar grafen üzerine yayınlanan az sayıda yüksek çözünürlüklü yd-AKM çalışmalarındandır. Yakın geçmişte yayınlanan "Forces and Currents in Carbon Nanostructures: Are We Imaging Atoms?" başlıklı makalede [Ondracek vd (2011)] ise karbon bazlı yüzeylerdeki deneysel sonuçlarda gözlenen desen çeşitliliğinden esinlenilerek, iğne ucu reaktivitesinin atomik kontrast üzerindeki etkisi teorik olarak incelenmiş ve görece sağlıklı ölçümler için önerilerde bulunulmuştur. Daha yakın tarihli bir deneysel çalışma da reaktif ve reaktif olmayan uçlarla alınan görüntülerdeki kontrast farklılıklarına vurgu yapılmıştır [Boneschanscher vd (2012)] Bu çok az sayıdaki deneysel çalışmaya ek olarak grafenin nümerik simülasyonlarla elde edilmiş

Frekans modülasyonu-AKM görüntülerinin sunulduğu çalışma gösterilebilir [Castanie vd (2012)].

Taramalı Tünelleme Mikroskopisi (TTM) ve Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AKM) atomik çözünürlüklü görüntüleme kapasiteleriyle yüzey biliminde çok önemli bir yere sahiptirler. Biraz iletkenliğe sahip yüzeylerde ikisinin bir arada kullanımı çok faydalıdır, çünkü kuvvetler ve tünel akımı görüntülemeleri ve bunların spektroskopileri birbirini tamamlayan veriler oluştururlar. Bu da yüzeylerdeki atomların kimyasal kimliklendirilmesinde çok önemlidir. Ancak, kuvvetlerin ve tünel akımının gerçek eş-zamanlı ölçümleri oldukça zordur. Yaygın olarak kullanılan tipik yüzeye değmeyen (yd)-AKM yönteminde, uygulanan yüksek salınım genlikleri yüzünden, iğnenin ucu salınım periyodunun çok küçük bir diliminde tünelleme menzilinde bulunmaktadır. Dolayısıyla ölçülen tünel akımı zaman ve uzayda bir ortalama olup normal bir TTM verisini yansıtmamaktadır. Dahası, iki ölçüm arasında iğne ucunun atomik yapısındaki belirsizlikleri ortadan kaldırmak için AKM ve TTM ölçümünü aynı anda (piksel piksel) yapmak gerekmektedir. Gerçek bir TTM modu ölçümüne en yakın eş-zamanlı ölçümler ancak Ångström-altı salınım genlikleri kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu yönde literatürde çok nadir çalışmalara rastlanmaktadır. BU projede bu yönde yeni bulgular elde edilmiştir.

Literatürde bulunan ilginç tartışmalardan birisi ise grafenin bakır ve metal yüzeyleri üzerinde oksitlenmeye karşı koruyucu bir katman oluşturup oluşturamayacakları konusundaki tartışmadır. Bu konuda orta bir nokta bulunamamış, bazı araştırmacılar grafenin bakırı ve nikeli oksitlenmeye karşı çok iyi koruyacağını iddia ederken [Chen vd. (2011)] [Topsakal vd. (2012)] bazı grupların sonuçları tam aksi yönde olup, hatta oksitlenmeyi hızlandırıcı etki yaptığı yönündedir [Zhou vs. (2013)] [Schriver vs. (2013)]. Bizim yaptığımız çalışmalar çoklu grafen katmanlarının bakır yüzeyinin oksitlenmesini tamamen durdurduğu yönündedir.

Bu proje öncesinde yaptığımız ön çalışamar sonucunda proje başında elimizde bulunan bilgi birikimi şu şekilde maddelendirilebilir:

1) Bakır folyolar üzerinde KBB ile üretilen grafen kristalleri hemen hemen her zaman ya da grafen filmin pek çok yerinde çok katmanlı olarak büyümektedir. Ancak bazı bölgelerde tek katman grafen elde edilebilmektedir.
2) Grafen filmler metal folyolar üzerinde ancak iletken olarak süreklidir fakat kristal süreklilik yoktur.

3) KBB grafen üzerinde oluşan atomik kusurlar konusunda yeterli bilgi yoktur
4) Aktarılan grafenlerde pek çok bölgede çok katmanlı grafen bulunmaktadır ancak çok katmanlı grafenin bazı durumlarda oluşturduğu moire sistemi grafene benzer elektronik özellikler göstermektedir.
5) Ancak bu "twisted bilayer graphene" olarak adlandırılan sistem grafen değildir.
6) Grafen/bakır sisteminde özellikle folyo bakırda atomik ölçekte yapısal bilgi çok fazla yoktur. Özellikle faset oluşumunun anlaşılması gerekmektedir.
7) Bakır üzerinde buruşuk olarak büyüyen grafen aktarım sırasında da atomik kusurları yanı sıra buruşuk olarak aktarılmaktadır ve "ultra flat graphene" henüz geniş alan için bulunmamaktadır.
8) Henüz gerçek grafen sadece bant ile yüzme yöntemi ile üretilen grafendir.
9) Grafen/bakır sistemi üzerinde taramalı uç spektroskopisi yönünden raporlanmış veriler tutarlı değildir.
10) Aktarılmış grafenlerin prob mikroskopisi sonuçları sadece dar alanlarda ve nadir rastlanan düz yüzeylerde raporlanmıştır ve sonuçlar gerçek dünyayı yansıtmamaktadır. Oysa uygulama amaçları için çok daha geniş ve tutarlı alanlarda sonuçlar gereklidir.
11) Ayrıca grafen aktarma süreçleri üzerinde halen çok ciddi yayınlar yapılmaktadır ve bir konsensüs yoktur.

Yaptığımız çalışmalar ile şu başlıklar altında bilgi birikimimizi genişlettik:

12) fTTM ile grafen/metal sistemleri üzerinde çalışma bulunmamaktadır, ilk olarak bu proje kapsamında yapılmıştır.
13) TTM çalışmalarının hemen hepsi ultra yüksek vakum altında son derece kontrollü ortamlarda yapılmaktadır. Oysa devre elemanı uygulamaları atmosferik koşullarla uyumlu olmalıdır. Bu çalışmada özellikle atmosferik koşullardaki çalışmalara ağırlık verilmiştir.
14) KBB ile büyütülen grafenlerin bakır ve nikel yüzeylerinin zaman ile atmosferik koşullarda oksitlenmeleri örnek eskitme deneyleri ile takip edilmiştir.
15) KBB sürecinde bakır folyo yüzeylerinde oluşan dendritik yapılar konusunda literatürde ciddi bir eksik bulunmakta idi. Grafen ve içinde oluşan yapıların daha detaylı incelemesi hem atomik kuvvet mikroskopisi faz görüntülemesi ile hem de sürtünme kuvvet mikroskopis ile literatürde ilk olan çalışmalar yapılmıştır.

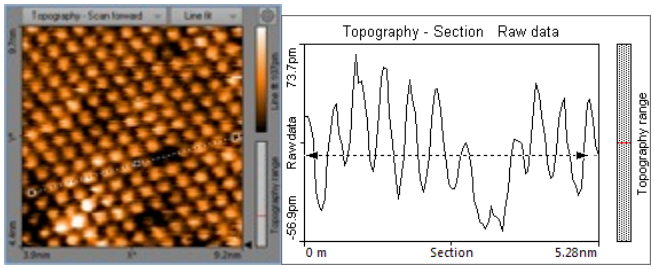
16) Grafenin yapısal özellikleri hem TTM hem de AKM modlarını birleştirebildiğimiz yd-AKM sistemimizle çalışılarak gene kusurlar hakkında elektronik ve yapısal bilgi eş zamanlı olarak elde edilmiştir.

Projenin diğer bir ana maddesi olan topolojik yalıtkan (TY) Bi_2Te_3 kristalleri bu proje kapsamında ikinci ana başlık olarak ele alınmıştır. Ancak bu kristallerin topolojik yalıtkan olmalarından kaynaklanan elektronik özellikleri değil [Hasan vd. (2010)] daha çok bu kristallerin yapısal özellikleri ve imkanlar dahilinde olmak üzere kristallerin ince film olarak geliştirilmesi denemeleri yapılması amaçlanmıştır. Bi_2Te_3 termoelektrik özellikler gösteren bir malzeme olması sebebi ile oldukça uzun süredir kullanılan ve bu özellikleri ile pek çok uygulama yer buluna bir malzemedir [Venkatasubramanian vd. (2001)]. Ancak 2009 yılında daha önce teorik olarak varlığı öngörülen topolojik yalıtkan özelliğinin deneysel olarak gösterilmesini takiben [Zang vd. (2009)] [Chen vd. (2009)] Bi_2Te_3 üzerinde araştırmalar çok büyük bir hız kazanmıştır. Benzer gruptan olan diğer malzemeler de aynı şekilde ilgi odağıdır. Topolojik yalıtkanların egzotik uygulama alanlarının gözden geçirildiği Hassan ve Kane'in [Venkatasubramanian vd. (2001)] değerlendirme makalelerinin 3 yıl içerisinde aldığı 2000den fazla atıf ve bu atıfların ciddi bir kısmının benzer TY malzemelerin geliştirilmesi üzerinedir.

Bi_2Te_3 ve Bi_2Se_3 ve diğer benzer malzemelerin yüzey yapıları üzerinde atomik ölçekte yapılan çalışmalara henüz çok fazla rastlanmamaktadır [Atuchin vd. (2011)] [Jiang vd. (2013)] [Cheng vd (2012)] [Alpichshev vd. (2011)] [Alpichshev vd (2010)] [Alpichshev vd. 2012]. Halen Bi_2Te_3 kristalleri HOPG ya da farklı grafitik kristaller gibi çok rahat temin edilememektedir. Bazı araştırma grupları kendi imkanları ile bu kristalleri geliştirmekte ancak literatürden anlayamadığımız bir biçimde bu yapıların yüzey özellikleri yerine daha çok elektronik özellikleri üzerinde durmaktadırlar [Alpichshev vd. (2011)] [Alpichshev vd (2010)] [Alpichshev vd. 2012]. Topolojik yalıtkanların en önemli özellikleri yüzeylerinde bulunan elektron durum yoğunluklarıdır. Bu durum yoğunlukları her ne kadar topolojik olarak korunsalar da yüzeylerde olabilecek safsızlıklar, kristallerin yeniden yapılanmaları vb. problemlerle istenilen özellikler elde edilemeyebilir. Bu gibi çalışmalar elektronik yapının anlaşılmasını hedef almışlarsa da kusurlar konusunda ne bir bilgi vermemektedirler.

Bi_2Te_3'ün Te-2 yüzeyinden ayrılması ile ortaya çıkacak yüzey tıpkı HOPG gibi soy bir yüzey olup ve atmosferik koşullarda rahatça incelenebilmektedir. Bir çalışmada bu

yüzeyin hazırlanmasının bir gün ertesinde kirlendiği (muhtemelen oksijen ya da su ile) ve TTM ile uzun süreler çalışılmasının mümkün olmadığı bilgisi verilmişse de [Atuchin vd. (2011)] başka bir çalışma Bi_2Te_3 yüzeyinin soy bir yüzey olması gerektiğini öne sürmektedir [Yashina vd (2013)]. CNRS ile ortak yürüttüğümüz ikili iş birliği projemizin toplantılarından birisinde Fransız ortaklarımız ellerinde bulunan bazı Bi_2Te_3 kristalitlerini (yongalarını) bizlerle paylaşmışlardır. Bu kristaller üzerinde yaptığımız ön çalışmalar bize bu yüzeyler üzerinde atmosferik koşullarda yüksek çözünürlüklü görüntü alınabileceğini hatta TTS yapılabileceğini tutarlı bir biçimde göstermiştir. Bu projedesteği sayesinde tutarlı ve sistematik çalışmalar ile bu yüzeylerden daha fazla temin edilmiş, yüzey yapıları ve kusurları konusunda veriler üretilmiştir. Ayrıca bu yüzeylerin elektronik özellikleri TTS ile çalışılmıştır.



Şekil 3 Bi_2Te_3 yüzeyine alınmış bir TTM verisi ve yükseklik profili. Görünen atomlar Te atomlarıdır

Bütün kristal üretimi ve kütükten elde edilen yüzeylerin çalışılması yanı sıra literatürde oldukça yeni olmak üzre Bi_2Te_3 kristallerinin ince filmler halinde başka yüzeylerde büyütülmesi üzerinde çalışmalar göze çarpmaktadır [Liu vd. (2012)]. Bu yapılar özellikle UYV koşulları altında TTM ile incelenmektedir. Grafen KBB geliştirme çalışmalarında olduğu gibi bu kristal yüzey büyütme süreçleri de daha çok deneme yanılma süreçlerine bağlıdır ve önümüzdeki yıllarda farklı prosedürlerin ortaya çıkması muhtemeldir. Bu proje kapsamında bizler de Bi_2Te_3 ince film kristallerini büyütme denemeleri yapılmış ve yeni prosedürler geliştirilmiştir.

Özetle projenin bu kısmınsa proje çağrısında belirtilen malzeme grubundan olan Bi_2Te_3 kristallerinin hem yapısal hem de imkanlar dahilinde bazı yüzey elektronik özellikleri üzerinde çalışılmıştır. Bu kristallerden oluşan ine filmlerin alternatif yöntemler ile eldesi başarılmıştır.

3. Gereç ve Yöntem

Bu bölümde proje kapsamında kurulan laboratuvar sistemleri yanı sıra kullanılan yöntemler hakkında da özet bilgi verilmektedir. Ayrıca süreçler konusunda da ön bilgi bu bölümde sunulmuştur. Projede iki ana malzeme üzerinde hem kristal büyütme hem kristal büyütme süreci geliştirme hem de üretilen kristallerin geniş bir analiz spektrumunda incelenerek temel fiziksel özelliklerinin incelenmesi ve elde edilecek bilginini kristal üretim süreçlerine pozitif geri besleme yapılması amaçlanmıştı. Bu amaçlara ulaşmak için projede kullanılacak yöntemler ve metotlar aşağıda maddeler halinde ana hatları ile açıklanmıştır:

1) Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) ile metal folyolar üzerinde grafen büyütülmesi:

Kendi kurduğumuz atmosferik KKB sistemi ile ürettiğimiz grafen/bakır-folyo örnekleri üzerinde yapmakta olduğumuz çalışmalara proje sayesinde devam edildi. Atmosferik KBB yönteminde, bir tüp fırının içerisine yerleştirilen kuarzt tüp içerisine bakır folyo parçaları yerleştirilir. Bu tüp içerisine bir ucundan Ar ve H_2 karışımı verilerek bakır folyolar 1000 C'ye kadar ısıtılır. Bakır folyolar 1000 C'de bir süre tavlandıktan sonra çok kısa bir süre bu gaz karışımına CH_4 ya da C_2H_2 eklenir. Hemen sonrasında tüp soğutulur ve bakır örnekler çıkartılır. Gaz akıları ısıtma ve soğutma prosedürler laboratuvardan laboratuvara değişebilir. Bu raporda sunduğumuz sonuçlar farklı gaz akıları ve ısıtma/soğutma profilleri uygulanarak üretilmiş örneklerdir.1000˚ C'de karbon içeren gazlar bakır yüzeyinde kırılarak yüzeyde grafen çekirdekleri oluşturulabilirler ve sonuçta yüzeyde grafen büyütülebilir. Burada gaz akı parametreleri yüzeyde oluşturulan yapıların son halleri açısından son derece önemlidir.

Proje kapsamında vakum KBB sistemi için farklı bir ayrılabilir tip (split) fırın ve daha büyük bir kuartz tüp kullanılarak kurulmuştur. Ayrıca gaz akıları hem nauel men de elektronik demimetreler ile kontroel edilmektedir. Vakum KBB'nin avantajı ilk ısıtma ve tavlama sırasında kullanılan Ar ve H2 gaz kullanımını azaltabilmesidir. Projenin grafen bölümünün temelinde KBB ile üretim yatmaktadır ve başarılı bir biçimde bakır folyolar üzerinde grafen üretilmekte ve dielektrik yüzeylere aktarılabilmiştir.

2) Taramalı Tünelleme Mikroskopisi ve Spektroskopisi (TTM/TTS (Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy (STM/S)):

Atomik sivrilikte bir iğne ile düzgün ve (yarı)iletken bir yüzey arasında tünelleyen elektronların oluşturduğu tünelleme akımının iğne-yüzey mesafesine göre değişmesi prensibi ile yüzeyin üzerinde gezilerek atomik mertebede görüntü alınmasına imkan tanıyan bu teknik daha sonrasında iğne ile yüzey arasında olan atomik kuvvetler vasıtası ile de yüzey topografyasını elde etmeye yarayan atomik kuvvet mikroskopisine de imkan tanımıştır.

Projede KBB ile büyütülen grafen örnekler bakır üzerinde iken hem atmosfer koşullarında çalışan TTM sistemleri ile görüntülenerek yüzeylerin atomik ölçekte yapıları incelenmiştir. TTM sayesinde atomik ölçekte grafenin yapısal özellikleri ve kusurları çalışılmıştır. TTM ile ayrıca bir nokta üzerinde durularak akım voltaj eğrisi ölçülebilir. Bu sayede o bölgenin iletkenlik özellikleri, aslen elektron durum yoğunlukları, belirlenebilir. Bu yönde de ölçüm çalışmaları yapılmıştır.

Yalnızca TTM ile görüntüleme yapılarak ise bakır-grafen etkileşimi sayesinde yüzeyde fasetlenmelerin oluşumu ve bunların grafene olan etkileri, grafenin yüzeyde bulunan atomik basamaklar üzerinden nasıl sürekli olduğu yönüne incelemeler yapılmıştır.

3) Atomik kuvvet mikroskopisi ve spektroskopik türevleri:

TTMnin ulaşabileceği boyutlardan daha geniş bir skalada özellikle bakır yüzeylerinin fasetlenmesi ve grafen/metal etkileşimi hakkında etkileşim bilgisi elde edebilmek için AKM ile görüntüleme ve AKM faz görüntülemesi kullanılmıştır. Grafenin farklı bakır yüzey yönelimleri ile farklı etkileşimler içinde bulunduğunu çalışmalarımızda anlaşılmıştır. Bu yöndeki incelemeler ile hangi fasette grafenin yüzey ile daha az etkileştiği ve aktarım optimizasyonu için bakırın hangi yüzey yöneliminin nasıl elde edilebileceği konusunda çalışmalar yapılmıştır.

4) Optik mikroskopi:

Hazırlanan her örnek standart olarak 1000 büyütmeye kadar optik mikroskop altında incelenmiştir. Özellikle SiO_2 yüzeyine aktarma süreçlerinde bu ilk analiz aşamasıdır.

5) Taramalı Elektron mikroskopisi (Scanning Electron Microscopy):

AKM ile optik mikroskopi arasındaki ölçeklerde topografik bilgi elektron mikroskopisi ile elde edilecektir. SEM görüntülerinde grafen ve çoklu grafen katmanlar ayırt edilebilmektedir. Hatta SEM sayesinde optik mikroskopinin çözünürlük bölgesinden (500nm ve üstü) atmosferik ortam AKM'nin çözünürlüğüne kadar (2nm) aralıkta elde edilen veriler tutarlılık deneyleri için çok önemli veriler ortaya koymaktadır. Özellikle ürettiğimiz dendritik yapıların bulunması konusunda SEM son derece yardımcı bir teknik olmuştur. Bu durumda SEM görüntülemesinin ardından AKM incelemesine geçilmiştir. Ayrıca ilk sem incelemelerimizde gözlemlediğimiz dendritik yapılar daha sonra farklı büyütme gaz akısı parametreleri ile daha farklı yapıların büyütülebildiği görülmüştür.

6) Mikro-Raman spektroskopisi:

Raman spektroskopisi grafen konusunda yüzeyde grafen ya da grafit katmanları olduğunun anlaşılabilmesi açısından grafen araştırmalarında vazgeçilmez bir yöntem haline gelmiştir. Literatürde açıkça hangi tip spektrumun ne tür grafen katmanı olduğuna dair hem teorik hem de deneysel çalışmalar bulunmaktadır. Ancak grafenin kursularının ya da grafitik yapıların basamak civarlarının raman verisinin analizi konusunda halen çalışmalar sürdürülmektedir.

Raman spektroskopisi özetle bir örneğe düşürülen laser ışığının örnekden saçılması sonucunda bazı fotonların yüzeyle elastik olmayan etkileşimleri sonucunda enerjilerinde olan kaymanın spektroskopik olarak ölçülmesi, yani laser dalga boyundan kaymanın belirlenmesi prensibi üzerine kuruludur. Prensip olarak basit olan raman prosesi olasılık olarak oldukça düşük bir proses olmasına karşın yüksek kaliteli laserler ve CCD kameralar sayesinde artık standart bir hale gelmiştir. Ancak raman verisinin analizi oldukça güçtür. Bu çalışmadan literatürde verilen ve grafenin varlığına işaret eden ve herkes tarafından kabul gören spektrumlar baz alınarak [Ferrari vd. (2006)] üretilen örneklerin hem metal folyolar hem de aktarıldıkları yüzeylerde spektrumları incelenmiştir. Ayrıca kullanacağımız raman spektroskopisi düzeneği aynı zamanda yüzeyi yüksek çözünürlükle tarama kapasitesine sahip olduğundan, spektrumda yüzeydeki yapının grafen olduğuna dair işaretleyici olan tepeceğinin optik yoğunluğuna bakılarak yüzeyin taranması ile yüzeyde farklı bölgelerde tek katlı grafen ya da çok katlı grafen bölgelerin belirlenmesi mümkündür.

7) Yüzeye değmeden AKM (yd-AKM) (nc-AFM):

Taramalı Tünelleme Mikroskopisi (TTM) ve Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AKM) atomik çözünürlüklü görüntüleme kapasiteleriyle yüzey biliminde çok önemli bir yere sahiptirler. Biraz iletkenliğe sahip yüzeylerde ikisinin bir arada kullanımı çok faydalıdır, çünkü kuvvetler ve tünel akımı görüntülemeleri ve bunların spektroskopileri birbirini tamamlayan veriler oluştururlar. Bu da yüzeylerdeki atomların kimyasal kimliklendirilmesinde çok önemlidir. Ancak, kuvvetlerin ve tünel akımının gerçek eş-zamanlı ölçümleri oldukça zordur. Yaygın olarak kullanılan tipik yüzeye değmeyen (yd)-AKM yönteminde, uygulanan yüksek salınım genlikleri yüzünden, iğnenin ucu salınım periyodunun çok küçük bir diliminde tünelleme menzilinde bulunmaktadır. Dolayısıyla ölçülen tünel akımı zaman ve uzayda bir ortalama olup normal bir TTM verisini yansıtmamaktadır. Dahası, iki ölçüm arasında iğne ucunun atomik yapısındaki belirsizlikleri ortadan kaldırmak için AKM ve TTM ölçümünü aynı anda (piksel piksel) yapmak gerekmektedir. Gerçek bir TTM modu ölçümüne en yakın eş-zamanlı ölçümler ancak Ångström-altı salınım genlikleri kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu tür ölçümleri yapabilecek Ultra Yüksek Vakumda çalışan bir mikroskop sistemi İTÜ Fizik Bölümü'ndeki laboratuvarlarımızda bulunmaktadır. Bu sistem standart bir TTM sisteminin gerekli değişiklik ve geliştirmelerin yapılmasıyla eş-zamanlı AKM/TTM olarak çalışabilir duruma getirilmesiyle oluşturulmuştur. (Tübitak 109T679 projesi kapsamında geliştirilmiştir.)

Çok küçük salınım genliklerinin kullanılması, gerçeğe en yakın eş-zamanlı operasyonu mümkün kılmasının yanında, doğrudan ve nicel kuvvet/kuvvet gradyeni ölçümleri yapmak açısından da gereklidir. Birkaç Ångstrom mertebesinde olduğu bilinen, ve atomik çözünürlükte görüntülemenin kaynağı olan kısa menzilli kuvvetlerin (kovalent bağlanma gibi) doğrudan ölçülmesi için düşük salınım genliklerinin (en azından Å-altı) kullanılması kaçınılmazdır. Büyük genliklerin kullanıldığı durumda, örneğin ölçülen frekans kayması sinyalinden kuvvet bilgisini elde etmek komplike matematiksel hesaplar gerektirmektedir ki, bu hesaplar da doğru olmayan bazı varsayımlara dayanmaktadır. Bu varsayımların başında ucun salınım genliği boyunca hareketenin harmonik ve tersinir olmasıdır. Bu da iğne ucunun sadece korunumlu kuvvetlere maruz kalması anlamına gelir ki, AKM çalışmalarının neredeyse tamamında enerji kaybı, yani sönümlenme görülmektedir. Sadece bu sönümlenme sinyalinin varlığı bile büyük salınım genliği ile alınan sonuçlardan kuvvet bilgisi çıkarmak için uygulanan matematiksel dekonvolüsyon yönteminin problemli olduğunu göstermektedir. Oysa Å-altı genlikler kullanıldığında ölçülen genlik ya da frekans

değişimi sinyalinden kuvvet/kuvvet gradiyeni bilgisini doğrudan elde etmek aşağıdaki işlem kadar kolaydır:

$dF/dz = k_0 (1 - A_0 / A)$

Burada k_0 yay sabiti, A_0 ile A da sırasıyla etkileşim yokken ve varken salınım genlikleridir.

Küçük genlikli eş-zamanlı AKM/TTM sistemimizde uç-yüzey mesafesi tünel akımı ile kontrol edilip TTM topografisi elde edilirken, bir Kilitlemeli Yükseltici (Lock-in Amplifier) yardımıyla istenilen frekansta salınım genliği ve faz kayması ölçülerek kuvvet gradiyeni ve enerji kaybı görüntüleri de elde edilmektedir. Bunun yanında tünel akımındaki modülasyonlardan yararlanılarak tünel bariyer yüksekliğinin bir ölçüsü olan tünel akımının mesafeye göre türevi de kaydedilebilmektedir. Değişik bilgiler içeren birçok niceliğin eş-zamanlı olarak ölçülmesiyle de örnek yüzeyi hakkında daha fazla bilgiye ulaşmak mümkün olmaktadır [Özer vd. (2007)]. YD-AKM tekniği kullanılarak diğer TUM tekniklerinde ulaşılması imkansız olan, grafen kristalcik sınırları incelenmştir.

8) Foton taramalı tünelleme mikrokopisi (fTTM):

Önceki bölümde çalışma prensibi özetlenen ve TÜBİTAK 109T687 projesi kapsamında geliştirdiğimiz bu teknik ile Grafen/folyo yüzeylerinden çıkan olan fotonlar yüksek çözünürlüklü yüzey haritaları ile ilintili olarak elde edimiştir ve literatrde ilk olan çalışmalar yapılmıştır.

9) Bi_xTe_y ince filmlerinin Vakumda termal buharlaştırma ile büyütülmesi:

Bi_2Te_3 amorf peletleri temin etmek mümkündür. Bu peletler yüksek vakumda ($1x10^{-6}$ mbar mertebesinde) termal olarak süblimleşitirilebilmektedir. Ancak süblimleştirme prosedürü ve alt taş sıcaklığı, kaplama devamında da alt taşın ve filmin tavlanması prosedürleri henüz bilinmemekteydi. Bu proje ile temin ettiğimiz sistemde bu kristal yüzeylerin Si Ge gibi pullara (wafer) kaplanması denenmiş ve başarılmıştır. Proje sırıasında kütle trasnfer KBB metodu Bi_xTe_y filmelri için geliştirilmiştir.

10) KBB ile büyütülen grafenin aktarım süreçlerinin geniş ölçeğe uyumu olarak geliştirilmesi:

KBB ile metal folyolar (özellikle ve öncelikle bakır folyolar) üzerinde büyütülen grafenin ıslak kimyasal yöntemler ile, PMMA kullanılarak başka yüzeyler aktarılması konusunda yapılan literatür tarama çalışmalarımız ve kendi denemelerimiz sonucunda, proje öncesinde, aktarma işleminde olumlu sonuçlar elde etmemize karşın aktarılan grafenin yüzeylerdeki kararlılığı, kimyasallara dayanıklılığı konusunda problemler var gibi gözükmetei idi. Ayrıca literatür bilgisi kullanılarak hızlı bir prosedür elde etmek pek de mümkün olmamıştı. Proje kapsamındaki çalışmalrımız ile ıslak kimsyasal aktarma sürecini laboratuvarımıza kazandırdık.

Prensipte PMMA ile aktarma prosedürü şu basamaklardan oluşmaktadır: 1) Grafen/Bakır folyonun grafenli yüzeyi PMMA çözeltisi ile kaplanır. 2) PMMA zaman ile ya da ocak üzerinde 150 C'de katılaştırılır. 3) Bakır folyonun KBB sırasında arka tarafı tabir ettiğimiz kısmı da çoğunlukla ya da kısmen grafen ile kaplandığından bu yüzey nazikçe zımparalanır 4) PMMA kaplı Grafen/bakır sistemi demir-3-klorür çözeltisine atılır ve 8-10 saat süre ile bakırın yavaşça çözülmesi beklenir. 5) Bakır tamamen çözülünce PMMA/grafen yapısı de-ionize suda iyice temizlenir (bekletilerek). 6) PMMA/Grafen sudan alınarak kurutulur ve temiz SiO2 yüzeyine yerleştirilir. 7) Bu yapı bir süre 100 derecede ısıtılır 8) Bu yapı asetona atılır ve 2 – 3 saat boyunca PMMA'in çözünmesi beklenir. 9) Sonuç olarak SiO_2 üzerinde grafen ve çok katmanlı grafen aktarımı sağlanmış olur. Ancak bu prosedürde kullanılan çözeltiler (örneğin 550K PMMA'in asetonda çözülerek hazırlandığı viskoz sıvı ya da demir klorür çözeltisi) çok dikkatli hazırlanmalıdır. Isıtma ve aşındırma prosedürleri uzun sürede deneme yanılmalar ile elde edilmiştir.

11) Aktarılan grafenlere fotolitografi ile elektrot kaplanması :

Proje devre elemanı üretimini amaçlamamaktadır ve grafen elektroniği yönünde çalışmalar hedeflememektedir. Ancak aktarılacak olan grafenler üzerine fotolitografi ile elektrot bağlanarak bunların TTM ve AKM de bazı dış voltaj beslenmesi durumlarında yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesi denenecektir. Gene İTÜ elektronik mühendisliğinin çöpünden temin ettiğimiz 1977 yılında alınmış olan bir Zuss MJB3 maskeleme cihazı tarafımızdan işler hale getirilmiştir. Ayrıca Zuss Almanya'ya bu yaştaki bir cihazı çöpten alıp kendi imkanlarımızla tamir ettiğimiz bilgisini verdiğimizde firma bize bazı yedek parçaları hediye olarak göndermiştir. Şu durumda temiz odamız olmasa da 7 -10 mikronluk yapıları basit bir litografi bölgesinde yapabilmekteyiz. Bu imkanlar ile bazı denemeler yapılmıştır.

4. Bulgular, Sonuçlar ve tartışma

Bu bölüm projenin dahilindeki iş paketleri kapsamında elde edilen sonuçlara göre düzenlenmiştir ve her başlık altında sonuçlarımız verilerek ilgili tartışma yapılmıştır.

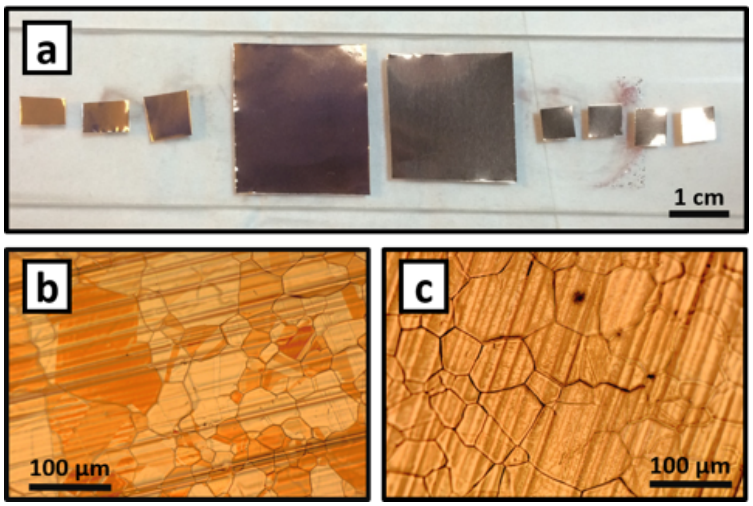
4.1 Atmosferik KBB ile grafen büyütülmesi çalışmaları:

Proje temel olarak grafenin bakır alttaşlar üzerinde kimyasal buhar biriktirme (KBB) yöntemiyle büyütülmesi üzerine kuruludur. KBB yöntemi Şekil-4'de basitçe görüldüğü üzere kuartz tüp içerisine yerleşitrilen bakır folyolar üzerine grafen kaplanmasıdır.



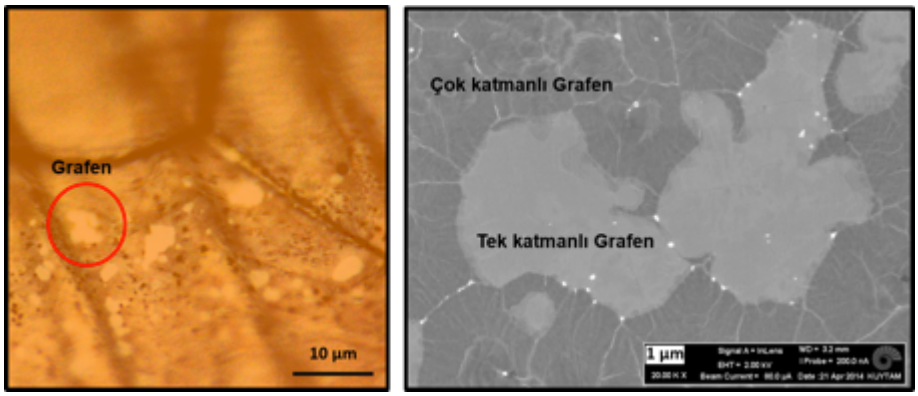
Şekil 4 Kuartz tüp fırın içerisinde quarzt plaka üzerine yerleştirilen bakır folyolar tüp fırının 1000C ye çıakrtılması ve gaz akılarının ayarlanması ile grafen kaplanmaktadır.

Şekil 5'de plaka üzerinde olan Cu folyolar ve folyoların garafen kaplanmadan fırınlanması ve kaplanarak fırınlanması sonucunda oluşan hallerinin optik resimleri verilmiştir.



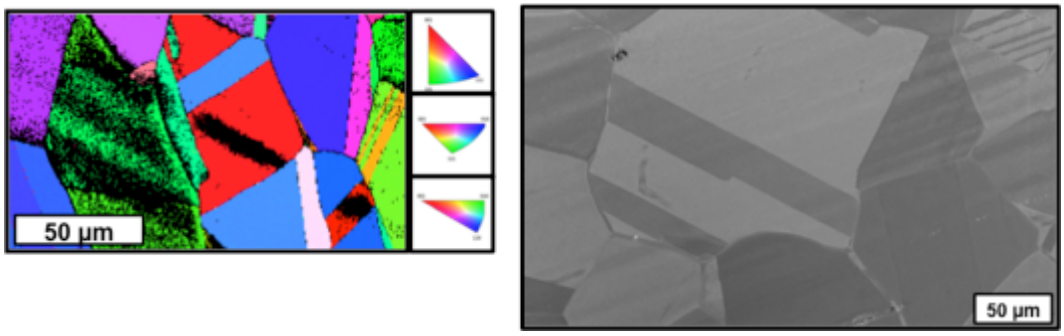
Şekil 5 (a) Bakır folyoların fırınlanmadan önceki halleri. Fırınlanma işlemi sonrası bakır folyoların görünümü (b) grafen olmadan ve (c) CH4 ile grafen kaplama sonucunda oluşan yüzey.

Grafen kaplanan bakır folyolar önce optik mikroskopla sonra da elektron mikroskopisi ile incelenmiştir. Şekil 6 da bir karşılaştırma verilmiştir.



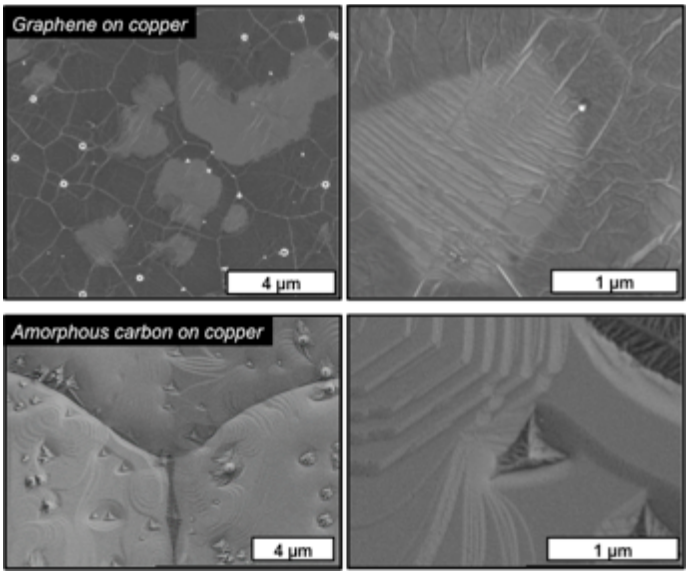
Şekil 6 Bakır üstü Grafen örneklerimizden birinin sol tarafta optik mikroskop resmi sağ tarafta ise Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) resmi gösterilmiştir. Tek katmanlı ve çok katmanlı Grafen bölgeler işaretlenmiştir. (örnekler atmosferik basınçta KBB ile hazırlanmıştır.

Literatürde bakır folyoların fasetlenmesinin analizi için EBS yöntemi ile analizler yapılmaktadır. Ancak bu yöntem grafenin altındaki kristal yönelimini çok kabaca vermektedir Biz de üzerinde grafen büyüttüğümüz bakır folyolarımızı EBSD ile inceledik ve bölgesel yönelim farklarını gördük. Fahat AKM ve TTM incelemelerimiz EBSD yönteminin grafenin atomik ölçekte üzrinde bulunduğu bakır fasetleri hakkıdna doğrı bilgi vermediğini göstermektedir. Şekil 7 de bir EBSD verisi sunulmuştır.

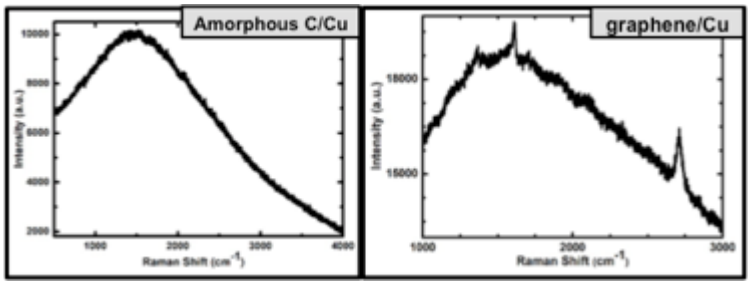


Şekil 7 Bakır folyonun EBSD ile incelenerek yerel bakır faset yönelimlerinin anlaşılması. Ancak bu mikton mertebesinde bilgi vermektedir ve yrel fasetlenmeler gözlemlenememektedir.

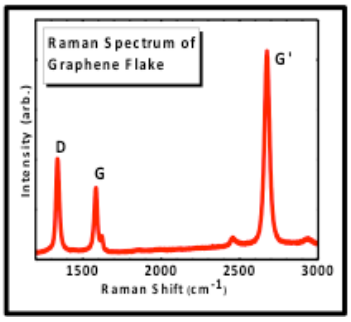
Ayrıca hem bakır kristal faset oluşumu üzerndeki etkisini hem de grafen oluşumundaki etkisini incelemk üzere farklı gaz akılarında büyütme çalışmaları yapılmıştır. Örneğe KBB işlemi sırasında CH_4 kullanılarak grafen kaplanması suretiyle elde edilen örnek yüzeyinin SEM görüntüleri Şekil-8'de üst panelde verilmiştir. Ayrıca, grafen kaplama prosedüründe yaptığımız bir değişiklik ile bakır yüzeyleri grafen değil kısmen grafitik bir katmanla kaplanabilmektedir. Ancak alttaki bakır yüzeyi diğer iki prosesten de çok daha düzgündür. Bu örneğin SEM verisi Şekil-8'in alt panelinde sunulmuştur. Kaplama sırasında yüksek miktarda H2 akısı sayesinde bakır yüzeyi daha iyi kristalize olsa da grafen kaplanamamaktadır. Ancak bu yüzeyle oksitlenmye karşı koruyucu bir grafit katmanı ile kaplanmıştır.



Şekil 8 (üst panel) Şekil-6'da gösterilen bakır yüzeyinin hazırlanmasına benzer proses kullanılarak sadece CH_4 ilavesi ile grafenlenmiş yüzey. Şekil-6'dekine göre çok daha engebeli bir yüzey elde edilmektedir. (alt panel) CH_4 kullanılmasına karşın grafen değil grafitik katman kaplanmış Cu yüzeyi. Yüzeyde çok daha geniş ve düz Cu fasetleri elde edilmiştir. Bu şekildeki yüzeylerin Raman spektrumları aşağıdaki şekilde sunulmuştur.

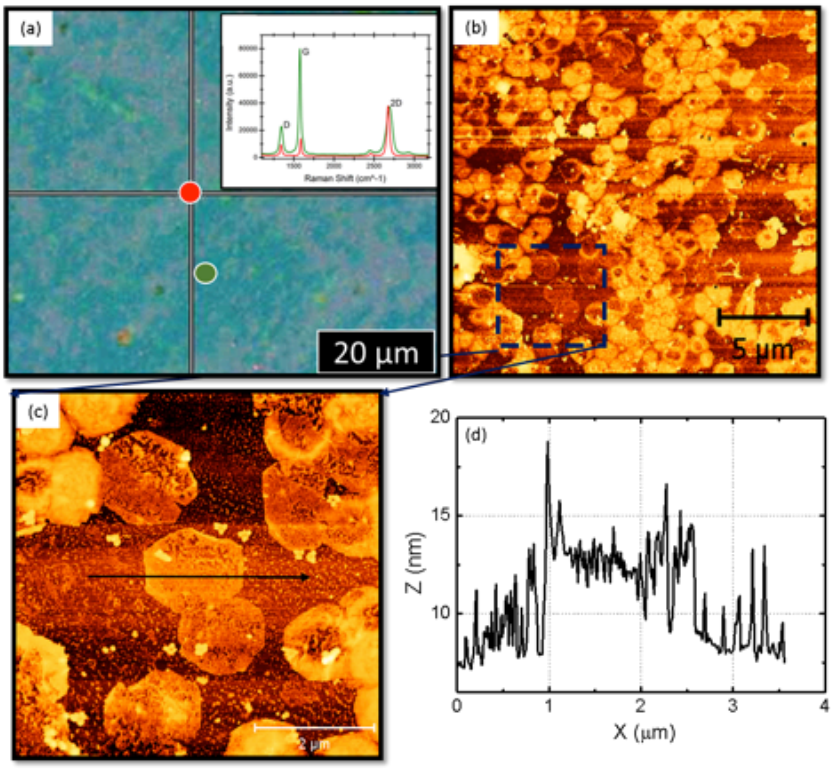


Şekil 9 Şekil'8 de verilen örneklerin raman analizi. Sol panel grafen oluşamayan yüzeyi göstermektedir.Bu raman datası doğrudan bakır üzernde ölçülmüştür ve bakırdan kaynaklanan arka plan fosforesans çıkartılmadan sunulmuştur. Bir sonraki şekilde arka plan çıkartılması ile garfen bölgesinde ölçülen raman datası sınulmaktadır.



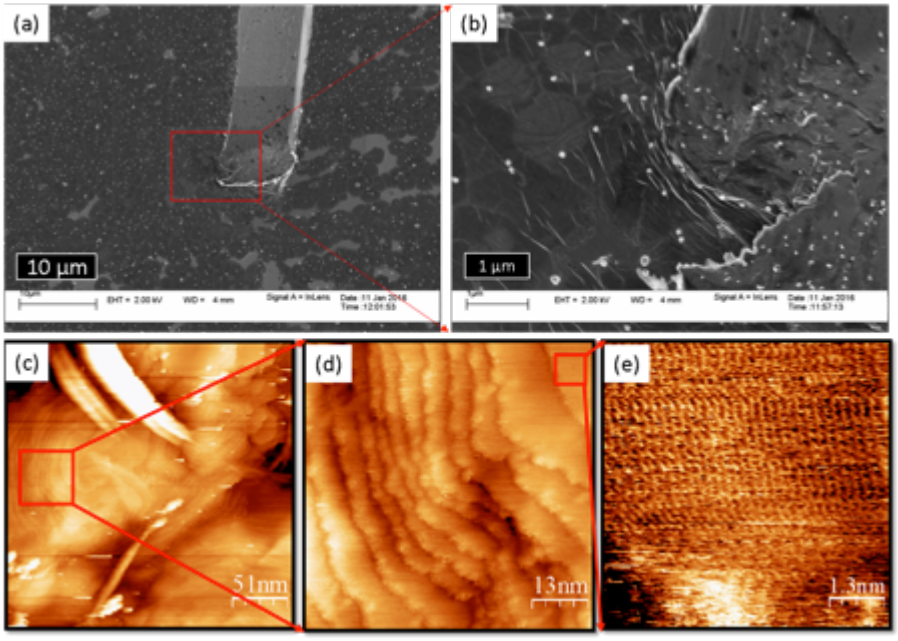
Şekil 10 Grafen bölgesinde yapılan raman ölçümünün arka plan çıkartımı le gösterimi.

Atmosferik KBB ile grafen büyütme çalışmalarımızda, tek katman grafen üzerinde oluşan 2. katman grafen adacıklarının çoğunlukla altıgen şeklinde büyüdüğünü gözlemledik. Bunu SiO_2 pullar üzerine aktardığımız grafen krisatllerinin AKM incelemesi ile net bir biçimde gözlemledik.



Şekil 11 (a) SiO_2 üzerine aktarılmış grafenin optik mikroskop görüntüsü ve işaretli yerlerdeki raman spektrumu, (b,c) Örneğin dinamik mod AKM görüntüleri, (d) c'deki işaretli çizgi boyunca yükseklik profili.

Benzer prosesle üretilmiş bakır üzeri grafen örneklerin SEM ve TTM ölçümleri şekil-12'de verilmiştir.



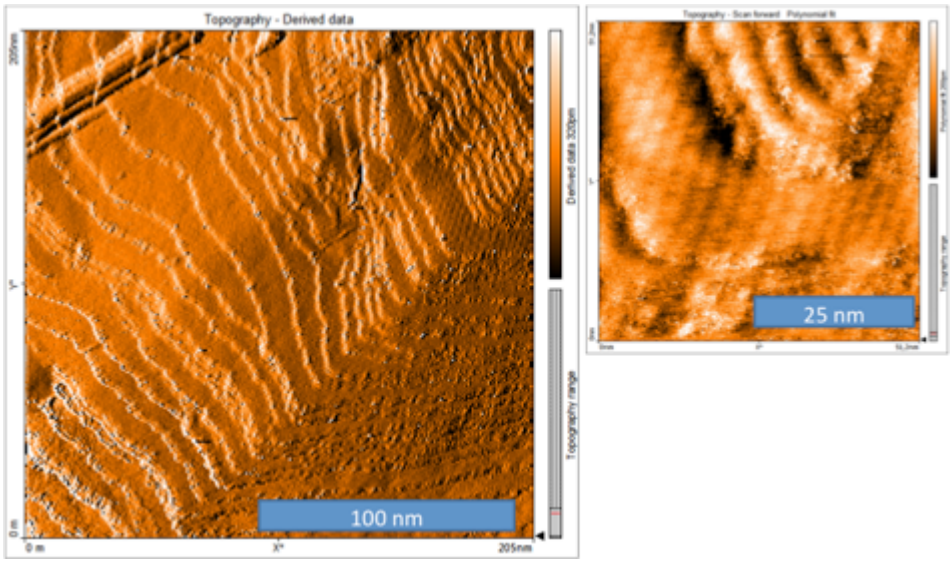
Şekil 12 (a,b) Bakır üzeri grafen örneğin SEM görüntüleri, (c,d,e) aynı prosesle üretilmiş başka bir örneğin oda koşullarında alınmış TTM görüntüleri.(tünelleme parametreleri: (c,d) V=200 mV, I=0.4 nA, (e) V=50 mV, I=0.4 nA

Şekil-11 ve 12'te görüldüğü gibi bakır ve SiO_2 üzeri grafen örneklerde hem tek katmanlı hem de birkaç katmanlı grafen gözlemlenebilmektedir.

4.2 Grafen/Bakır-folyo sisteminin taramalı tünelleme mikroskopisi (TTM) ile çalışılması:

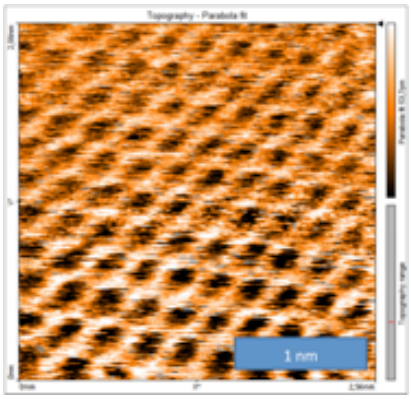
Atmosferik basınçlarda çalışan ev yapımı kimyasal buhar biriktirme sistemimiz ile ürettiğimiz grafen/bakır yüzey sistemlerinin yapısal özellikleri TTM ve TTS ile çalışılmıştır. Buradaki asıl amaç, büyütülen grafen ya da çok katlı grafen yapılarının atomik ölçekte morfolojilerinin anlaşılmasıdır. Ayrıca bu mertebede yapılan çalışmalar G/Cu sisteminin temel fizik çalışmaları için oldukça enteresan bir oyun alanı olduğunu da ortaya koymuştur.

Atmosferik basınçta çalışan Kimyasal Buhar Biriktirme (AB-KBB (AP-CVD)) sistemimizde farklı büyütme parametreleri (sıcaklık, tavlama süre ve sıcaklığı, gaz akıları gibi) kullanılarak pek çok farklı tekli ve çoklu katman grafen kristali büyütülmüştür. Literatüre G/Cu sisteminin taramalı uç mikroskopları ile çalışılmış durumları bulunmaktadır. Ancak halen bu bilgi grafen büyütme süreçlerine geri besleme olarak aktarılmış gibi gözükmemektedir. Örneğin aşağıdaki ilk şekilde bakır folyo üzerinde bulunan grafen sisteminin atmosferik koşullarda Taramalı Tünelleme Mikroskobu ile elde edilmiş bir görüntüsü sunulmuştur. TTM verisi grafenin farklı bakır fasetleriyle etkileşimine dair önemli sonuçlar ortaya koymasının yanında, bazı fasetlerde çoklu katman büyümesinin olduğunu da göstermektedir. Ayrıca gene şekil 1 de görüldüğü üzere bazı bölgelerde hem çok katlı grafen hem de grafenin alt taş ile kuvvetli etkileşimi sebebi ile G/Cu moire desenlerinin oluşumu mümkündür. Atomik basamakların ortaya çıkarttığı en önemli sorulardan birisi de, grafenin basamaklar üzerinden sürekli büyüme (carpet like) mi yoksa her terasta ayrı nükleasyon sonucu parçalı büyüme mi gösterdiğidir.

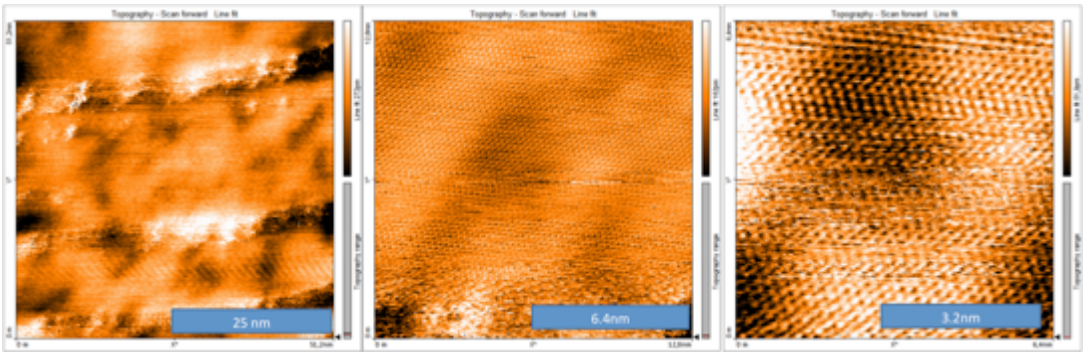


Şekil 13 Bakır üzerinde büyütülen grafenin TTM görüntüsü, 100 mV, 500 pA. Soldaki basamak yığınlarının sağ üstüne doğru bir bölgede moire deseni oluşumu gözlenebilir. Normal koşullarda bakır yüzeyine atmosferik koşullara TTM ile tünellenemez. Lakin, bakır yüzeyi grafen sayesinde oksitlenmeye karşı korunmaktadır. Bu koruyucu katman sayesinde TTM ile görüntüleme sağlanabilmektedir, ve hem grafen/bakır verisi hem de bakır kristal verisi elde edilebilir.

Bazı teraslara yakında bakıldığında grafenin altıgen örgüsü gözlemlenmektedir. Bu örgü HOPG'de (ya da AB dizilimli çok katmanlı grafende) üçgen yapı olarak görülmektedir zira alfa atomlarındaki elektron durum yoğunluğu yoksunluğu sebebi ile TTM beta atomlarını görmektedir. Şekil ikide bakır üzerinde düz terasların bazılarında altıgen örgü gözlemlerine bir örnektir.



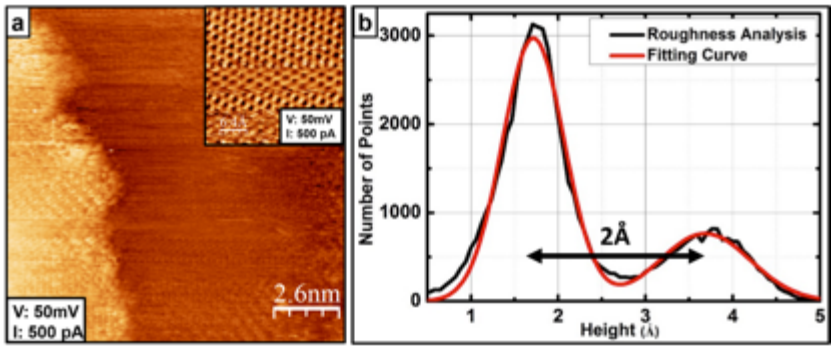
Şekil 14 G/Cu yüzeyinde bazı bölgelerde atomik altıgen çözünürlük elde edilebilse de çoğunlukla üçgen veri alınmaktadır; bu da iki ihtimale işaret etmektedir: (1)büyüyen sistem çok katmanlıdır, (2) Grafen Cu ile elektronik olarak ciddi etkileşim içindedir.



Şekil 15 Basamak kenarlarında dahi atomik yapı görülebilmektedir. Bu da grafenin basamaklar üzerinde çarşaf misali sürekli bir örtü yapısı oluşturabildiğine işaret eder.

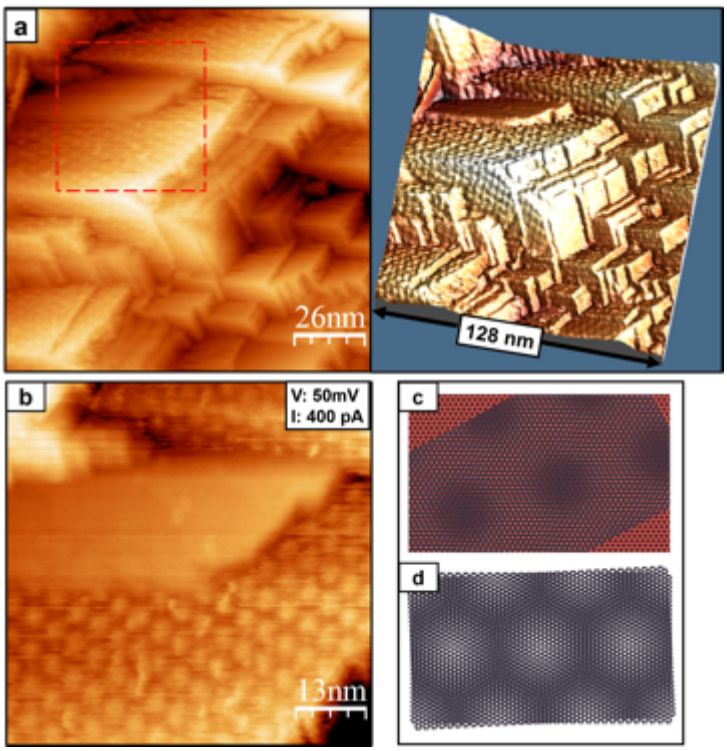
Grafenin basamak kenarlarında oluşumu ve süreklilik durumu da çalışılmıştır. Eldeki veri grafenin basamaklardan sürekli olarak geçebildiğini göstermektedir. Bu durumda devre elemanı yapmak için bakırdan başka yüzeye aktarılacak grafenin süreklilik özelliklerinin bozulmasının sebebi basamaklar ya da lokal kristal kusurlar değil kristalitler arasındaki süreksizlikler (grain bondaries) olma ihtimali öne çıkmaktadır. Ancak bu durumda folyo bakır ile hiç bir zaman elektronik olarak mükemmel süreklilikte grafen eldesi mümkün değildir. Literatürde de yüksek mobiliteli grafen ihtiyacı bulunan çalışmalar halen bantla aktarma yöntemini kullanmaktadır. Bu çalışmamız bunun fiziksel sebebini net bir biçimde ortaya koymaktadır.

Bakır basamakları üzerinden sürekli olarak devam eden grafen sayesinde bakırın basamak yükseklikleri ve bu sayede de yerel kristal yönelimi hakkında bilgi edinilebilmektedir:



Şekil 16 (a) Bakır üstü Grafenin Tünelleme Mikroskobu datası ve insette basamakta alınan atomik çözünürlük verilmiştir. (b) Yüzeyin yükseklik analizi. Tek bakır basamağı gözlenmiştir. (Cu(111)) . Bu veri grafenin bakır üstündeki sürekliliğini gösterir.

Bu gibi veriler oda sıcaklığında bakırın basamaklarının grafen tarafından sabitlendiğine kanıt niteliğindedir (step pinning). Normal koşullarda bakır basamak kenarları oda sıcaklığında keskin gözlemlenemez ve dağınık, flu (frizzy) yapıları vardır (TTM verisinde). Bu sabitleme olayı bazı bölgelerde bakırın aşırı fasetlenmesine kadar gidebilmektedir. Her ne kadar burada grafen büyürken mi bakırı sabitliyor ya da bakır hareketliliği sebebi ile grafenin büyümesi mi etkiliyor gibi bir "yumurta-tavuk" ikilemi varmış gibi gözükse de eldeki tüm veri daha çok grafenin oluşumu sırasında bakır yüzeyini sabitlenmiş gergin bir durumda (strained) bıraktığını ortaya koymaktadır (diğer bölümlerde verilecek sonuçlarımız bu çıkarımı destekleyecektir)

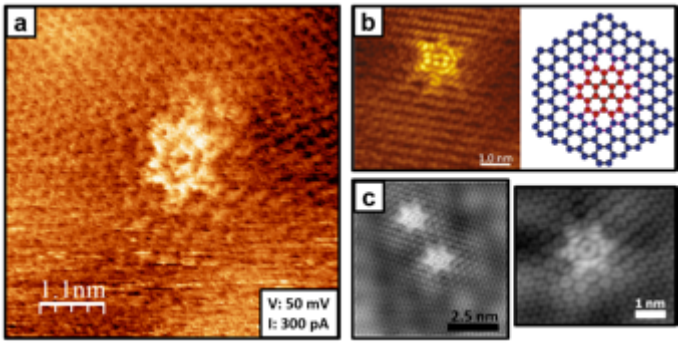


Şekil 17 (a) Bakır üstü grafenin geniş alan TMM datası ve onun 3-boyutlu hali gösterilmiştir. (b) Geniş alan datada işaretli yere yapılan yakından bakım, oluşan moire desenlerini göstermektedir. (c, d) Gözlenen moire deseninin oluşması için iki farklı model sunulmuştur. (c) moire periyodu: 5 nm, G on Cu(111), rotated with 27,5 degree, (d) moire periyodu: 5 nm, G on G (bilayer Grafen), rotated with 3 degree

Bu gibi durumlar moirelerin grafenden mi bakırdan mı kaynaklandığının anlaşılmasını zorlaştırmaktadır. Literatür bu tip moirelerin bakır üzerindeki tek katman garefenden

oluştuğuna inanmak istemektedir ancak çift katlı grafen de benzer yapıları oluşturmaktadır. HOPG üzerinde gözlemlenen moire desenleri buna örnektir.

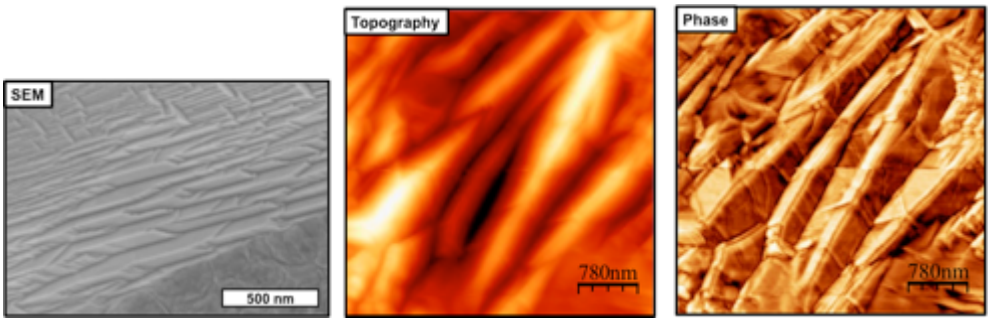
G/Cu sisteminde atomik kusurlar oldukça entersan başka yapıları da ortaya çıkartmaktadır:



Şekil 18 (a) Bakır üstü Grafenin TTM datası yüzeyde rastlanan "flower-defect"i göstermektedir. (b, c) Literatürde daha önce karşılaşılmış olan aynı tip kusurlar. Bu yapı literatürde iki farklı teknikle büyütmede de görülmüştür. (a) CVD ile bakır üstünde, bizim gözlemimizdir. (b) CVD ile bakır üstünde büyütme [Rasool vd. (2011)] (c) SiC üzerinden büyütme [Guisinger vd. 2008].

Oluşan moire yapılarının ve çiçek kusurlarının elektronik özellikleri TTS ile çalışılabir ve bu kusurların egzotik fiziksel özellikleri bulunabilir ancak bu düşük sıcaklıklar ve yüksek hassasiet gerektirmektedir. Özellikle çiçek kusurlarının sebebinin anlaşılması yeni tip elektronik yapıların elde edilebilmesi için faydalı olacaktır.

Çalışmanın bu aşaması sayesinde Cu folyolar üzerinde grafen ve grafitik katmalar (literatürdeki adı multi layer graphene olsa da bunlar açıkça ince grafit yapılardır. Ancak dizilim kusurları durumunda *belki* multi layer grafen tabiri doğru olabilir) elde edebildiğimizi atomik ölçekte doğrulayıp farklı fiziksel yapılar elde edebildiğimizi gördük. Bu çalışmalar grafenin büyümesi sırasında bakır yüzeyini de çeşitli şekillerde etkileyebileceği yönünde veriye ulaşmamızı sağladı. Bu sebeple grafen oluşmayan ancak yüzeyin grafit kaplandığı, Cu yüzeyine TTM ile tünnellenebilen, ancak atomik çözünürlük elde edilmesi mümkün olmayan, Raman verisinde de grafen bulunmayan bir CVD prosesi geliştirerek, grafen oluşan ve grafen oluşmayan, Cu yüzeyinin karbonlanması sırasında Cu yüzeyinin nasıl etkilendiğini incelemek için çalışmalar yürütüldü.



Şekil 19 Grafenli Cu yüzeyinin AKM ile incelemesinin SEM ile karşılaştırılması. AKM faz kanalı sadece grafen değil grafenin altındaki Cu fasetleri hakkında da bilgi vermektedir. Ayrıca AKM, SEM ile elde edilemeyen derinlik bilgisini de sunmaktadır.

Grafenli ve grafensiz Cu yüzeylerinin AKM faz incelemeleri yapıldı. EBSD her ne kadar genel kristal yönelimini verse de (Bkz. Şekil-7) yerel olarak grafenin hangi faset üzerinde büyüdüğü bilgisine ulaşmamıza yeterli değildir. TTM analizlerimizden bazı moire bölgelerinin incelenmesi sonucu Cu(111) ve Cu(100) ve kısmen de Cu(110) yönelimli teraslar hakkında çıkarım yapabiliyoruz. Benzer bilgiyi AKM faz verisi ile de doğrulamak yönünde çalışmalar yaptık. Ayrıca grafenin Cu yüzeyini modifiye etmesi konusunda yaptığımız çalışma makale olarak düzenlenmiş durumdadır.

4.3 Nikel folyo üzerinde Grafen büyütülmesi çalışmaları

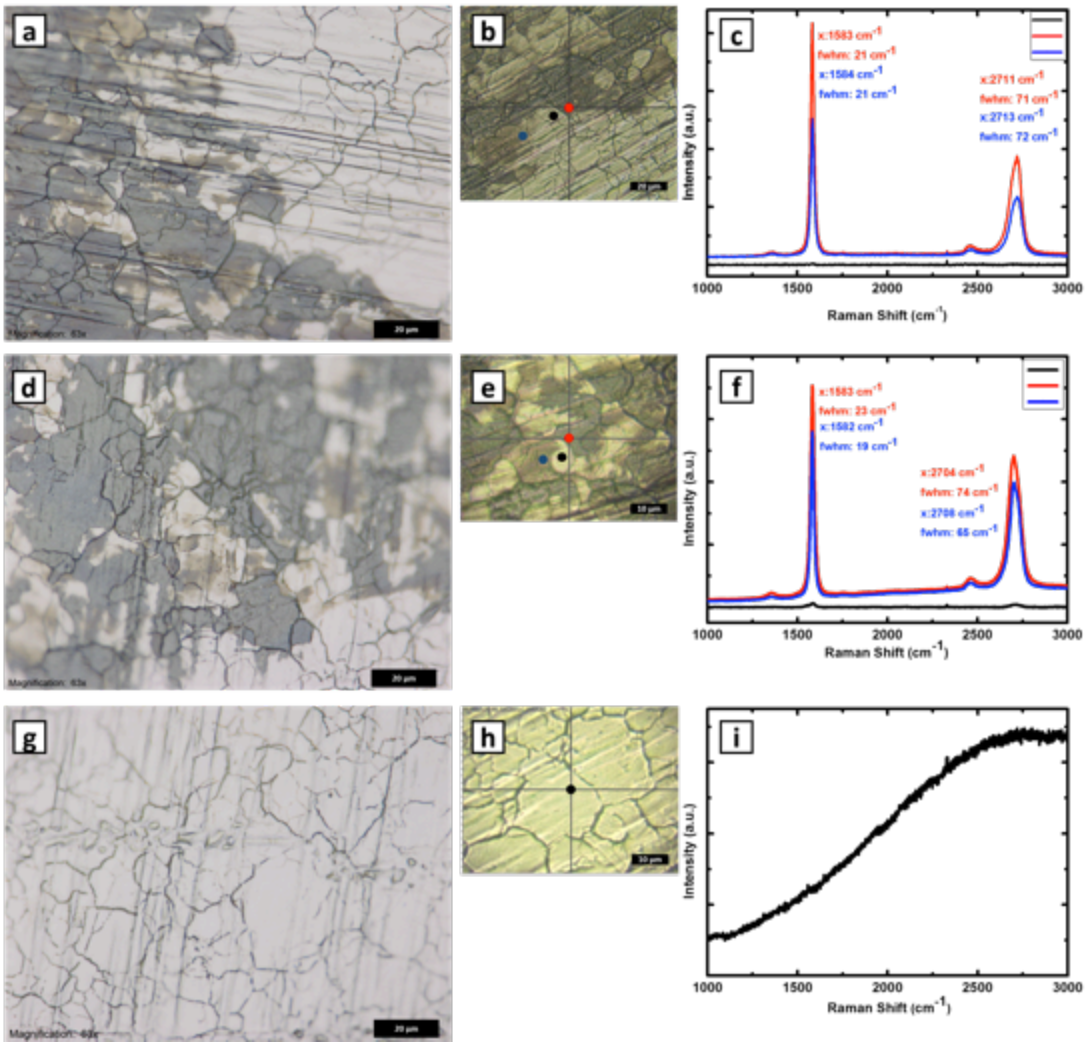
Nikel folyolar üzerinde de KBB ile grafen büyütme denemeleri yapıldı. Lteratürde de bilindiği üzere Ni üzerinde daha çok çok katmanlı grafen büyümektedir. Ancak bu kısımda bölgesel olarak tek katmanlı grafen üzerinde TTM verisi elde edilebilmiştir

Tablo 1 Ni üzerinde grafen büyütülmesi

Örnek *grubu*	Isıtma ve tavlama Atmos.(H_2:Ar) [sccm]	Tavlama süre [min]	Büyütme koşulları (H_2:Ar:CH_4) [sccm]	CH_4 Dozlama [min]	Soğutma Atmos. (H_2:Ar) [sccm]
N1	500:500	35	100:500:10	5	100:500

N2	500:500	35	100:500:5	5	100:500
N3	500:500	35	1000:500:10	5	1000:500

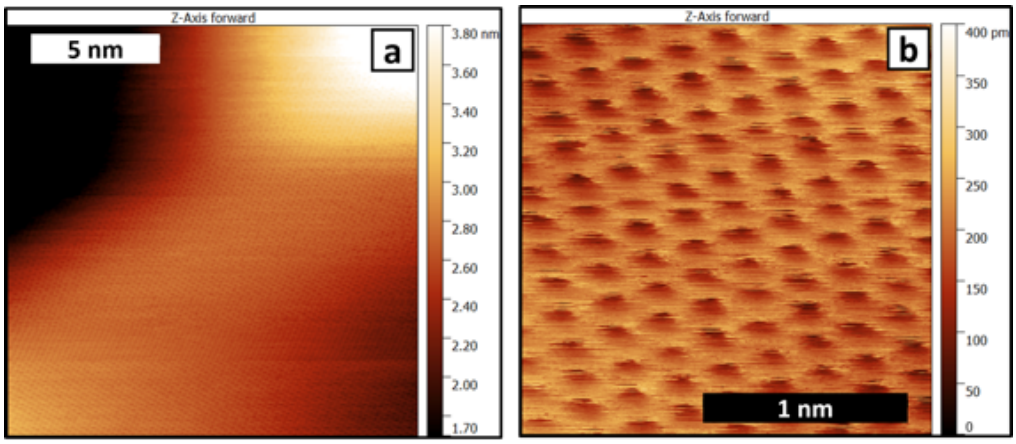
Yukarıda üç farklı Ni üzerinde grafen büyütülmesi seti verilmiştir. Bunların hepsi aynı ısıl işleme tabi tutulmuş örneklerdir. Örnekler hakkında optik ve raman verisi aşağıda sunulmuştur:



Şekil 20 Örnek setlerinin optik datası (a) N1, (d) N2 ve (g) N3. Örneklerin raman datası (c) N1, (f) N2 and (i) N3. (b, e, h)

N1 ve N2 örnek setleri için karanlık ve aydınlık bölgelerde grafen ve çoklu grafen bölgeleri gözlemlenmiştir. Parlak bölgelerde ise grafen ya da grafit gözlemelenmemiştir. Gri ve karanlık gözüken bölgelrdeki G ve G' tepeciklerinin

relativ özellikleri aynı gözkmektedir. N1 ve N2 arasındaki temel fark kullanılan CH4 miktadır. N3 denemesinde kullanılan H2 grafen oluşumunu önlemiş gözükmektedir.

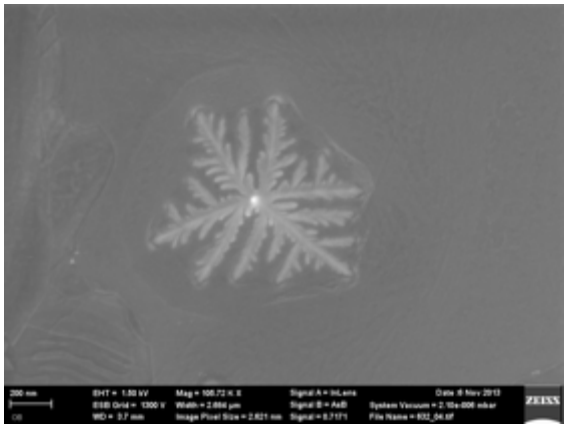


Şekil 21 (a, b) N1 örneğindeyapılan TTM ölçümleri. (V= 500 mV, I= 500 pA)

İlgin bir gözlem olarak grafen kaplı Ni folyoların bazı bölgelerinde tek katmanlı garfen oluşumunu işaret eden altıgen özünürlüklü TTM görüntüleri elde edilebilmiştir.

4.4 AP-CVD ile G/Cu büyütülmesi sırasında oluşan dendritik yapıların çalışılması:

Proje önerimizde bazı CVD ile grafen büyütme işlemleri sırasında yüzeyde dendritik yapıların büyüdüğünden bahsetmiştik (Şekil-22). Bu yapılar üzerinde uzun çalışmalar yapıldı ve bu yapıların Si_xO_y olduğu keşfedildi. Ayrıca çalışmalarımız sırasında, büyütme parametreleri ile oynayarak yapıların boy ve şekillerini değiştirebileceğimizi öğrendik. Ayrıca geliştirilen bu yapıların grafen ile birlikte farklı yüzeylere aktarılması ile elde edilen aktarılmış katmanlı yapıların bazı elektronik özelliklerinin çeşitli yeni nesil elektronik devre elemanlarında uygulamaları olabileceği yönünde ön çalışmalar yaptık. Bu kısımda verilen sonuçlar üç ayrı makale ile yayına hazırlanmaktadır (makalelerden ilkinin taslak hali bu rapora ek olarak sunulmuştur).

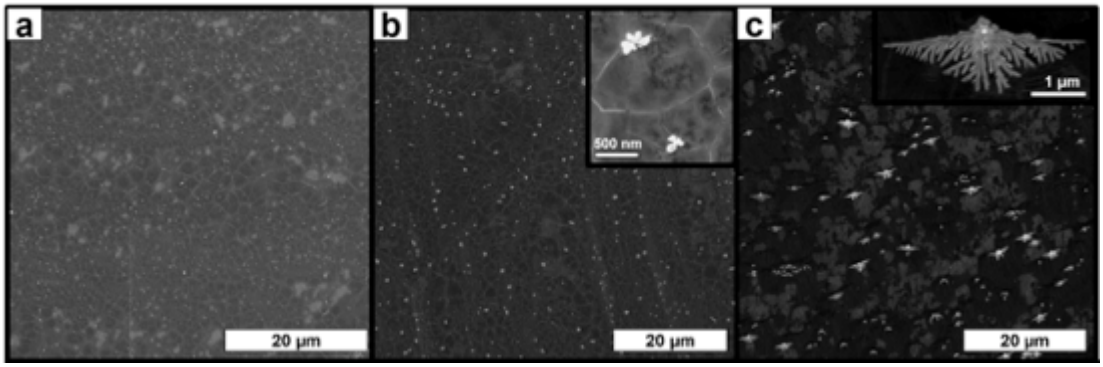


Şekil 22 Grafen CVD işlemi sırasında oluşan bir dendritik yapı

Bu kısımda verilen sonuçların tamamı Atmosferik basınçta Kimyasal Buhar Biriktirme(AB-KBB (AP-CVD)) metodu ile bakır yüzeylerde Grafen büyütülmesi çalışmaları ile elde edilmiştir. Grafen üzerinde/altında/civarında görülen Silikon Oksit parçacıklar üzerine çalışmalar yapılmıştır.

Kontrollü deneylerle birlikte yapılan literatür taramasında benzer SiO kirliliği durumlarıyla karşılaşılan araştırmalar bulunmuştur, fakat bunlar genellikle gözden kaçmış yada istenmeyen kirlilik olarak nitelendirilip dikkate alınmamıştır [Li vd 2009] [Rasool vd. 2011] [Wu vd. 2011] [Kim vd. 2011] [Saffron vd. 2013]. Bizim çalışmalarımızda bu parçacıkların silikon oksit oldukları ve KBB parametreleriyle oynanarak büyütülüp şekillerinin kontrol edilebildiği ortaya çıkmıştır.

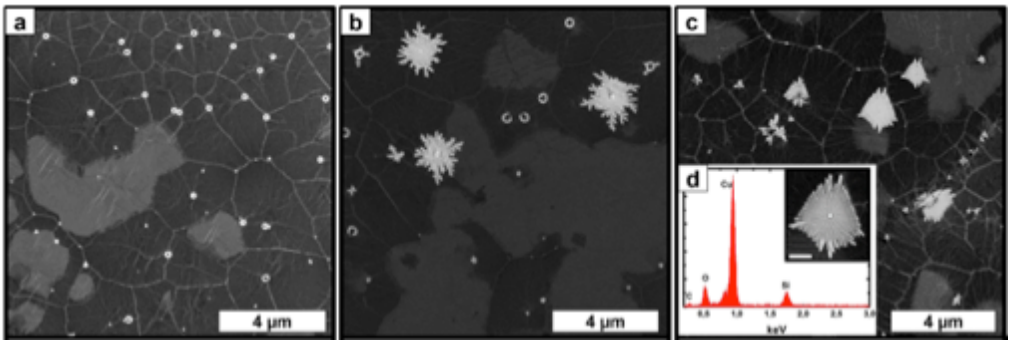
Parçacık sayısı ve bunların şekilleri üzerine etkisi olan parametreler; tavlama esnasındaki gazların miktarları, tavlama süresi ve metan gazına maruz bırakılma süresi olarak belirlenmiştir. Kullanılan değerlerin hepsi Grafenin büyümesi için gereken optimum koşullardır. Grafen her sistem için elzem olduğundan öncelikle grafenin oluşması garanti altına alınmış daha sonrasında dendritik yapıların oluşumları incelenmiştir.



Şekil 23 (a) S1, (b) S2 ve (c) S4 deney gruplarının Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri.

Öncelikle tavlama evresindeki hidrojen etkisi ve tavlama zamanı karşılaştırılmıştır. Daha önce Grafen büyümesine hidrojen etkisi üzerine araştırmalar yapılmıştır ve buna benzer parçacık sorunlarıyla karşılaşılmıştır [Jacob vd. 2013] Şekil-24'de görülebileceği üzere, S4 deney grubu S1 ve S2'ye göre farklı hidrojende tavlanmış ve buna bağlı olarak silikon oksit parçacıkların sayılarında artış olmuştur. Ayrıca tavlama süresinin de etkisi görülebilmektedir. S2 deney grubu S1'e göre daha uzun süre tavlanmış ve aynı parçacıkların sayısında yine artış görüşmüştür. S1 deney grubu örneklerin çok nadir silikon-oksit parçacıklara rastlanırken, S2'de bu ihtimal daha yüksektir.

Bunların haricinde, yüzeyde, parametrelere bağlı olarak dendritik yapıda oluşan silikon-oksit parçacıklarla da karşılaşılmıştır. Bu S1 ile S2 deney gruplarında gözlemlenmemiştir. Fakat S3 deney seti S1 ve S2 ye benzer bazı parametreler kullanılmasına karşın burada dendritik yapı gözlemlenmemiştir. Buna bağlı olarak dendritik şekillenmenin başka faktörler tarafından tetiklendiği düşünülmüştür.



Şekil 24 (a) S3, (b) S4, (c) S5 deney gruplarının Taramalı Elektron Mikroskobu resimleri. (d) S5 deneyi sonucu ortaya çıkan dendritik şekilli parçacık üzerinde yapılan EDX ölçümü. Grafiğin içindeki resim ölçü barı 500 nanometredir.

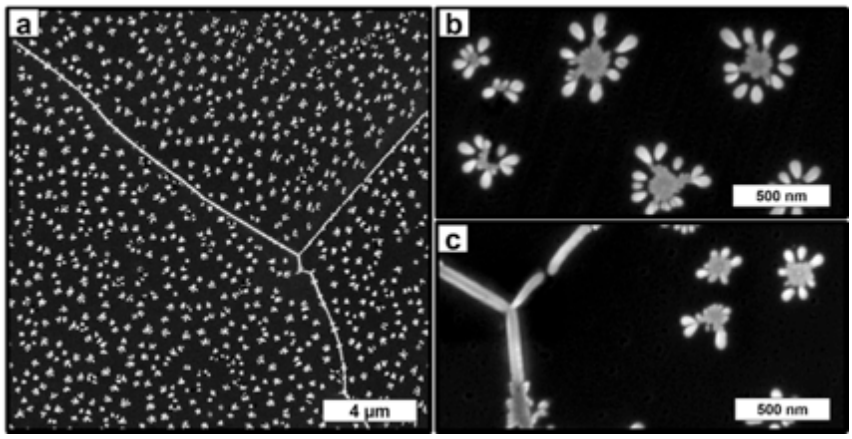
S4 deney grubu S3'e göre iki kat daha fazla metan gazına maruz bırakılmıştır ve dendritik yapılanma gözlenmiştir. Bu yapılanmanın metana maruz bırakılma ile ilgili olduğunu test etmek için, üçüncü bir deney grubu olan S5 hazırlanmış ve çok daha fazla metana maruz bırakılmıştır. S5 incelendiğinde ise dendritik yapılanmanın daha büyük ve içerisindeki dallanmanın daha sıklaştığı görülmüştür. Aynı tavlama koşullarında, farklı miktarda metana maruz bırakılan örneklerde dendritik yapılanmanın değiştiği gözlenmiştir. S3 deney grubunda nokta şeklinde, S4 ve S5

deney gruplarında ise dendritik yapılanma görülmüştür. Metana maruz bırakılmaları arttıkça dendritik yapılanmanın da şekli değişmiştir.

Son zamanlarda yapılan bir çalışmaya göre silikon oksit parçacıkların yüzeyde oluşması tavlama evresinde olup, metana maruz bırakılmadan önce gerçekleşir [Wang vd. 2015]. Bu çalışmada bu parçacıkların bakır yüzeyinde hareketli oldukları görülebilmektedir. Fakat metana maruz bırakılarak Grafen oluşması bu parçacıkların yüzeydeki hareketlerini etkileyeceği açıktır. Bu durumun dendritik yapılanmaya sebep olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca metana maruz kalma miktarı ile Grafen kalitesinin birbirine direk bağlı olduğu KBB ile grafen büyütme literatürünün ana başlıklarından biridir. Dolayısıyla metana maruz kalma miktarını değiştirerek aslında büyütülen Grafenin temel özellikleri değiştirilmektedir. Bu durumda da bakır yüzeyinde hareketli olan silikon oksit parçacıklar farklı tipte grafenler ile etkileşmektedir. Bu sebeple biz de kullandığımız parametrelerle metana maruz bırakma miktarıyla beraber silikon oksit yapıların dendritik yapı olup olmamasına ve olanların da dallanmalarına etki etmekteyiz.

Bunlara ek olarak, yukarıdaki Şekil-23 (c) ve Şekil-24 (b) aynı örneğe ait resimlerdir. Açıkça görüldüğü üzere aynı örnek üzerinde bile bazı dendritik yapılar deltoit şeklinde iken bazıları altıgen şeklindedir. Farklı kristalin taneciklerinin üzerinde farklı grafen büyüdüğü bilinmektedir. Bu da dendritik yapıların alttaşlarına göre şekil aldığına başka bir kanıt olmaktadır. Aynı örneğin farklı bir köşesinde bir grain (bakır kristalit tanecik) üzerindeki dendrimerler altıgen şeklinde iken, başka bir grain üzerindekiler deltoit şeklindedir.

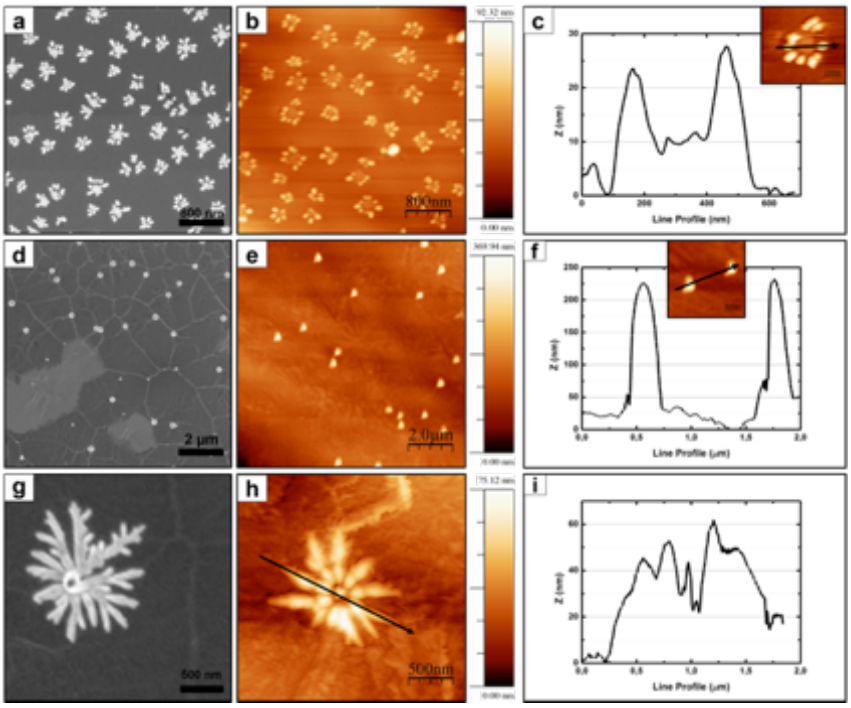
Metana maruz bırakarak dendritik yapılanmayı etkilediğimiz yönündeki savımıza destek olması amacıyla, S6 deney grubu oluşturulmuş ve metan gazına maruz bırakmak dışında tamamen aynı işlemlere tabii tutulmuştur.



Şekil 25 S6 deney grubunun taramalı elektron mikroskobu resimleri. (a) Geniş alanda silikon oksit parçacıkların homojen dağılımı görülmektedir. (b) ve (c) Parçacıkların yakın resimleri.

Şekil-25'de gözlendiği üzere, metana maruz bırakılmadan yapılan deneyde birbirine benzer ve bakır yüzeyine homojen dağılmış silikon-oksit parçacıklar gözlemlenmiştir. Ayrıca bakır kristalin tanecik sınırlarının silikon-oksit ile dolduğu görülmektedir.

Silikon-oksit yapıların morfolojik özelliklerinin incelenmesi için örnekler üzerinde Yüzeye Dokunan Atomik Kuvvet Mikroskobu çalışmaları yapılmıştır. Farklı tipte silikon-oksit Şekil-26'da gösterilmiştir. Nokta şeklindeki yapıların yüksekliği 200 nanometre civarındadır ve dendritik yapılara göre çok yüksektirler. Fakat yatay boyutlarda ise dendritik yapılara göre daha küçüktürler. Buradan çıkarılabilecek bir sonuç da dendritik ve nokta şeklindeki yapıların silikon-oksit miktarları yaklaşık olarak aynıdır. Bunların boyut farkları aldıkları şekil ile ilgilidir.

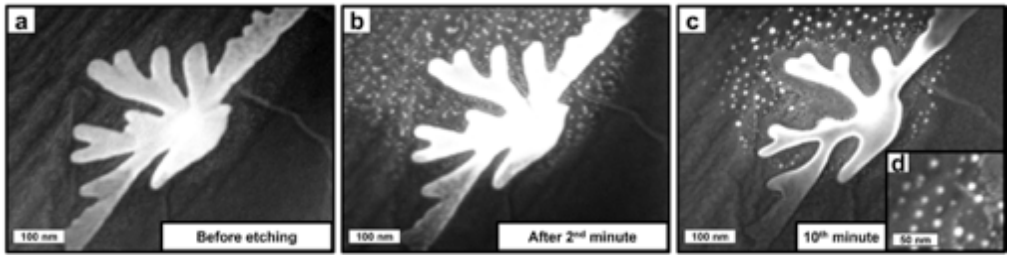


Şekil 26 Her satır farklı bir deney grubuna karşılık gelmektedir. (a, d, g) Deney setlerindeki silikon oksit yapıların Taramalı Elektron Mikroskobu resimleri ve (b, e, h) Atomik Kuvvet Mikroskobu resimleridir. (c, f, i) yükseklik analizleri.

Bunlara ek olarak, bu yüzeylerde sürtünme kuvvet mikroskobisi çalışılmıştır. Bu çalışmadaki amaç silkon-oksit parçacıkların yüzeyde Grafenin üzerinde mi yoksa Grafen ile bakır arasında mı durduklarını tespit etmektir. Yüzeyin geri kalanıyla

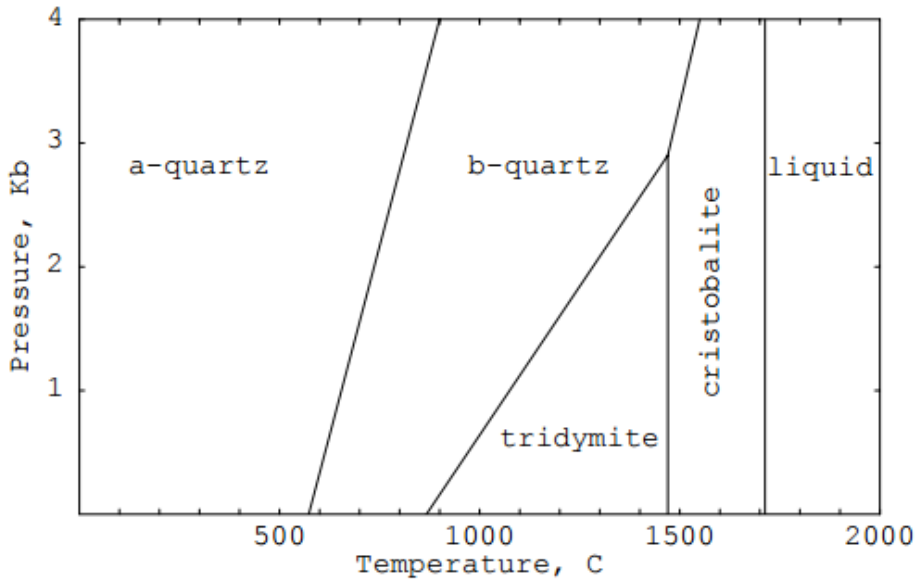
parçacıklar arasında sürtünme farkı olup olmadığı araştırılmıştır. Bunun görülmesi için sürtünmenin bir etkisi olarak iğnenin yatay bükülmeleri ölçülmüştür. Tarama esnasında iğne sağa ve sola olarak iki yönlü tarama yapmaktadır. Böylece iki ayrı harita elde edilir. Bu iki harita birbirinin tam zıttı olmaları beklenir. Böylece yüzeyde sürtünme ölçülebildiğine emin olunur. Aksi takdirde yüzey ve iğne arasındaki sürtünme iğneyi yatay olarak bükmeye yeterli olmaz ve ölçüm yapılamaz. Yapılan ölçümlerden sürtünme haritası yada tek bir çizgi üzerinde profil elde etmek için sağa ve sola ölçüm haritaların (yada profil) farkı alınır ve ikiye bölünür. Bu matematiksel işlem bize topografiden bağımsız olarak sürtünme haritasını verecektir. Çünkü yatay bükülme topografi kaynaklı da olabilir. Elde edilen sürtünme profili aynı yerden alınan topografi haritası ile karşılaştırılarak yüzeyin neresinde sürtünme göreceli olarak daha az yada çok görülebilir. Sürtünme farkıyla parçacıkların yerini tespit etme çalışmamızda kullandığımız yöntem budur. Sürtünme kuvvetlerini kuvvet birimi cinsinden ölçmek için henüz hesap yapılmamıştır (bunun için kalibreli AKM iğnesi kullanmak gerekmektedir). Bu işlem için kalibrasyon örneği alınıp önce iğnenin yay sabiti öğrenilmelidir. Bu bilgi daha sonraki kısımlarda verilmiştir.

Ayrıca bir deneme olarak bu parçacıklar elektron mikroskobu altında ozon gazı ile aşındırılmış ve daha ufak boyutlarda (nanometre mertebesinde) silikon-oksit parçacıklar üretilmiştir.



Şekil 27 Aşındırma (a) öncesi, (b) 2 dakika sonra ve (c) 10 dakika sonra alınan Taramalı elektron mikroskobu resimleri. (d) Üretilen nano-boyutlu parçacıklara yakınlaştırılmış resim.

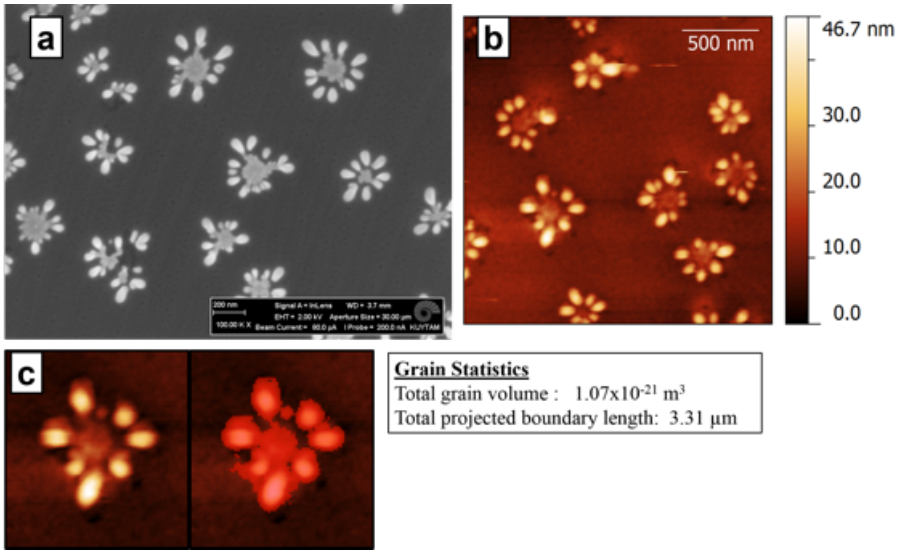
Yüzeyde oluşan silikonun kaynağının KBB sisteminde kullanılan kuartz tüp olduğuanlaşılmaktadır. Kuartın faz diyagramı incelendiğinde ve yakın zamanda yapılan bazı çalışmalar gööz önüne alındığında kuartz 1000C civarında ve H2 akısı altında silikon vermektedir ve bu silikon gene H2 miktarına ve grafen oluşumuna göre yüzeyde Silikon bazlı parçacıkalr oluştırmaktadır [Riz vd. (2014)] , [Tendelo vd (1976)].



Şekil 28 Kuartzın faz diyagramı [Moss vd. (1999)]

α-quartz dan β-quartz a geçiş 573°C civarında oluşmakadır. [Moss vd. (1999)]Ayrıca bu faz geöişi kuartzın yoğunluğunu da değiştirmektedir (2.65 g/cm^3 (α-quartz) ve 2.53 g/cm^3 (β-quartz) Ayırca 870 derecede β-quartz ı tridymite faza geöiren başka bir geçiş daha bulunmaktadır. Bu her nekadar saf kuartzda çok gözlemlenebilen bir durum olmasa da sistemde bulunan H2 ve H buna destek olabilir.

Yüzeyde oluşan silikon miktarının hacmi AKM datası ile ölçülerek bu silikonun bakır folyonun kendisinde gelmeyeceği de ispatlanmıştır [Kamber (2017)] Bunu nasıl analiz edildiği aşağıda verilmiştir.



Şekil 29 (a) S6 örneğinin SEM datası (b, c) Aynı örneğin AKM verisi; parçacık hacimleri gwyddion ile ölçülmüştür.

Şekil 29'da 14 farklı parçacık görülmektedir Bunların toplam hacmi:

$$V_{total\ Si} = 15x10^{-15}cm^3$$

Bunun Silikon olduğu varsayımı ile toplam Si kütlesi:

$$m_{total\ Si} = 34{,}8x10^{-15}g$$

Ölçülen toplam alan:

$$A_{SEM} = 5{,}56\ \mu m^2$$

Kullanılan bakır folyo $25\mu m$ kalınlığındadır ve bunun hacmi de :

$$V_{total\ Cu} = 139\mu m^3 = 139x10^{-12}cm^3$$

Toplam bakır hacmi:

$$m_{total\ Cu} = 1245x10^{-12}g$$

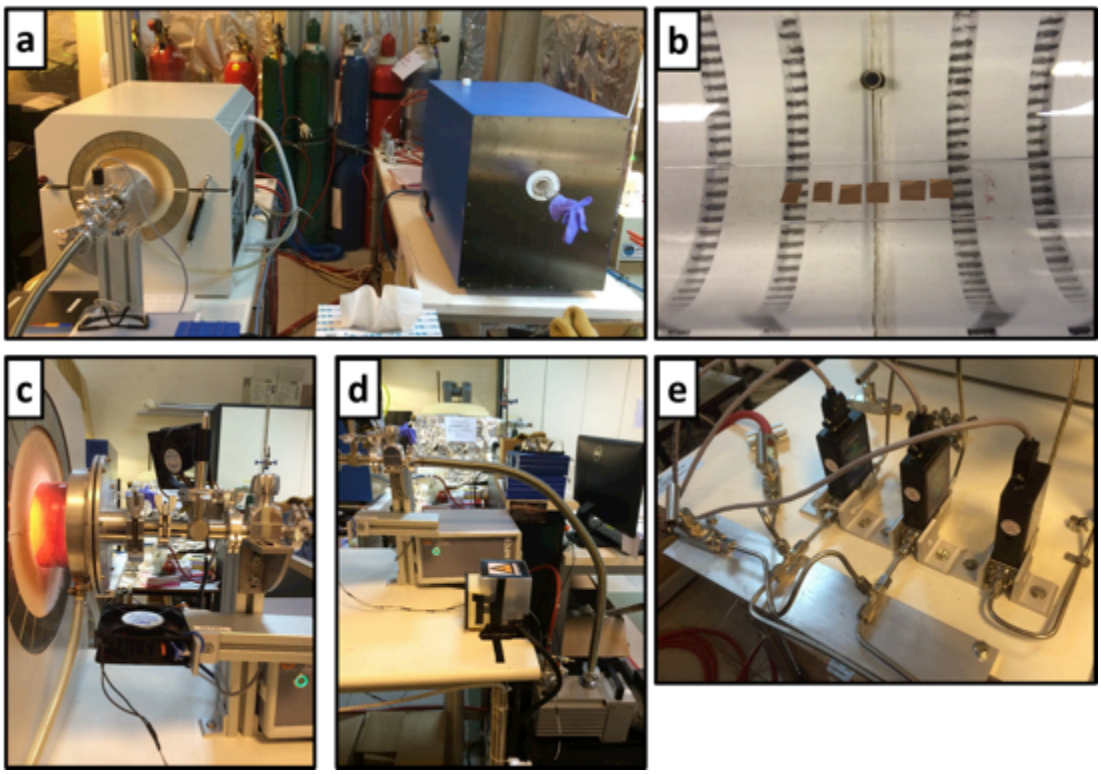
Bu veri ışığında şayet tüm silikon bakırdan geliyor olarak var sayılsa dahi bu şu kadar bir safsızlığa denk gelmektedir:

$$\frac{m_{total\ Si}[mg]}{m_{total\ Cu}[kg]} = 27{,}9\ ppm$$

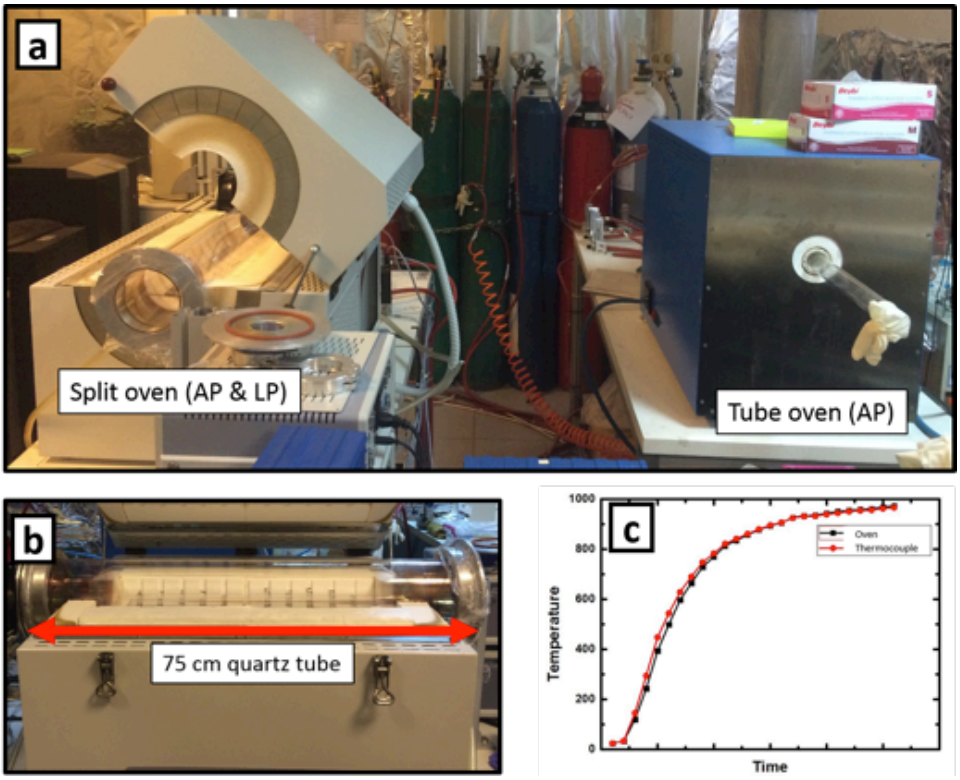
Ancak bakır folyolarımızdaki safsızlık miktarı 1 ppm atındadır.

4.5 Düşük Vakum KBB sistemi kurumu ve rafen büyütme çalışmaları

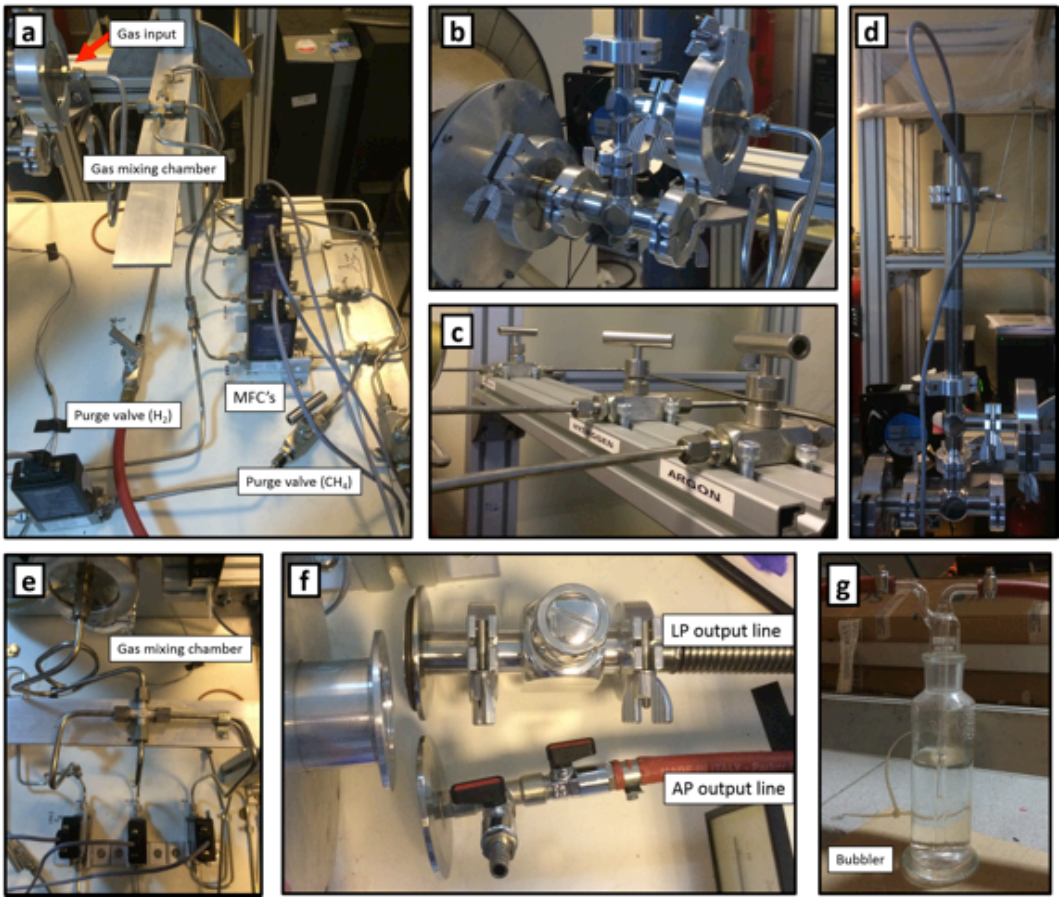
Projeye başlarken kullandığımız atmosferik basınç KBB sisteminin i reaktör iç çapı 3.8 cm idi. Ayrıca bu sistemde vakumda çalışma şansımız bulunmamaktaydı. Bunu yanı sıra gaz akıları manuel akı metreler ile kontrol edilmekteydi. Proje kapsamında şekil 30 ve 31 de gösterilen 10 cm iç çaplı quartz tüpün kullanıldığı vakum uyumlu KBB sistemi kuruldu. Bu sistemde hem daha büyük bakır folyoların kullanılması mümkün oldu hem de vakum altınca çalışmalar bilgiayr kontrollü gaz akı metreler ile kontrol edilebildi (MFCler kullanıldı). Bu sistem aynı zamanda atmosferik KBB işlemindede kullanılacak şekilde geliştirild.



Şekil 30 Vakum KBB düzeneğinin fotoğrafları. (a) Laboratuvarımızdaki iki KBB düzeneğinin fotoğrafı, sol taraftaki vakum, sağ taraftaki sistem atmosferik KBB için tasarlanmıştır. (b) Deneme örneklerinin vakum KBB fırını içindeki fotoğrafı. (c, d) Kuartz tüp, vakum pompası ve vakum ölçer bağlantılarını gösteren, fırının egzoz hattının fotoğrafı. Fotoğraf çekildiği esnada fırın 1000 C'ye ısınmış haldedir. (e) Bilgisayar kontrollü akı-metreler.



Şekil 31 (a) (sol) vakum (sağ) atomosferik KBB sistmeleri (b) Vakum KBB sistemnin ytıalbilir fırını (c) vakum kbb sisteminin ortasına bir termoçift yerleştirlerek örnek bölgesi sıcaklığını ilgili sistem paramtereleri kalibre edildi. KBB işlemi sırasında örnek sıcaklığında hata payı 2 dereceden daha azdır.



Şekil 32 (a) Vakum KBB sistminin gaz giriş bölgesi (b) Çelik parçaları kuartz bağlayan flanş (c) Gaz giriş vanaları (d) Piriani gauge (e) Gaz karışım tüpü (f) Gaz çıkış bölgesi ve pompa bağlantısı

Sistem kurulumu ve testleri esnasında birkaç problemle karşılaşıldı. Bunlardan en önemlisi akı-metrelerin kontrol ünitesi yazılımında ortaya çıkan hatalardı ancak yazılım üzerinde çalışılarak çözüldü. Diğer bir problem ise fırının iç sıcaklığı 950 C üzerine çıktığında fırın kontrol ünitesinin kendini kapatmasıydı. Bu problem de ekstra bir fan yardımıyla çözüldü. Fırının sıcaklık kalibrasyonu kontrolü termoçift yardımıyla yapıldı. Şekil-31c'de fırının kendi termoçiftinin okuduğu sıcaklık ile örneklerin durduğu konuma kendi yerleştirdiğimiz termoçiftin okuduğu sıcaklık üst üste çizilmiştir. Bu sayede fırının kendi kontrol ünitesinin okuduğu sıcaklığın ve offset değerlerinin doğruluğundan emin olunmuştur ve fırın sıcaklık kalibrasyonu sağlanmıştır.

Daha sonra yeni kurduğumuz düzeneğin kontrolü için sisteme vakum pompası bağlanmadan, yeni fırın, yeni akımetreler ve yeni gazlar ile atmosferik koşullarda

grafen büyütülmesi denenmiştir. Bu deney sonucunda bakır folyo üzerinde tek ve çok katmanlı grafenler büyütülmüştür.

Grubumuzunda atmosferik koşullarda olduğu gibi düşük vakumda da KBB metodu ile Grafen büyütülmesi konusundaki tecrübelerinin ve bilgi birikiminin oluşması için yeterli altyapı sağlandıktan sonra Vakum KBB methoduyla yapılan ilk denemelerin parametrelerini aşağıdaki listede deney setleri olarak.

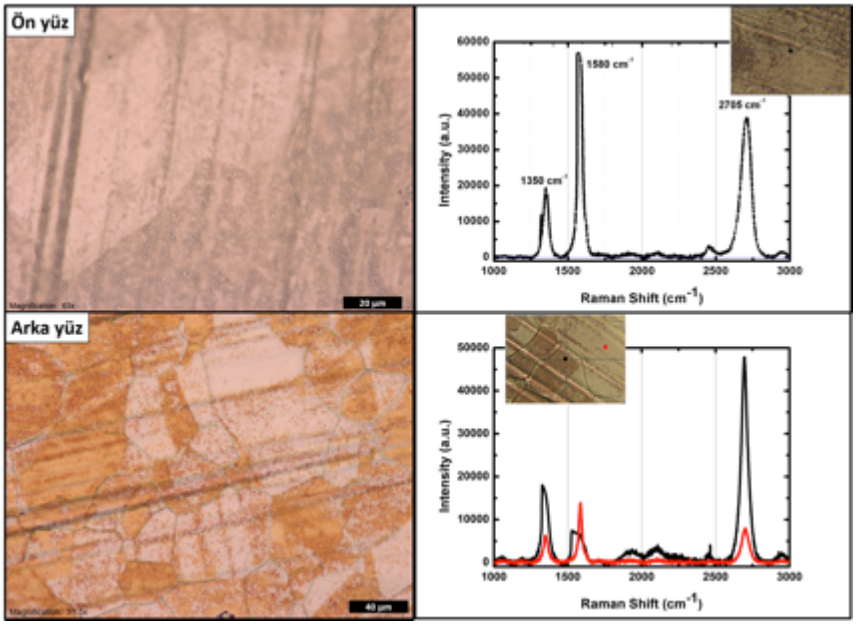
Tablo 2 (P toplam basıncı belirtmektedir)

Set adı	Isıtma akıları (H_2:CH_4:Ar) (sccm)	Tavlama akıları (H_2:CH_4:Ar) (sccm)	Tavlama sıcaklığı ve süresi (C-dakika)	Büyütme akıları (H_2:CH_4:Ar) (sccm)	Büyütme zamanı (dakika)	Soğutma akıları (H_2:CH_4:Ar) (sccm)
A	50:0:450 P: 1 atm	50:0:450 P: 1 atm	950 - 20	50:1:450 P: 1 atm	10	50:1:450 P: 1 atm
B	5:0:0 P: 1.7E-1 mbar	5:0:0 P: 1.7E-1 mbar	1000 - 120	5:0:0 P: 1.7E-1 mbar	0	5:0:0 P: 1.7E-1 mbar
C	5:0:0 P: 1.7E-1 mbar	5:0:0 P: 1.7E-1 mbar	970 - 20	5:20:0 P: 5.3E-1 mbar	2	5:20:0 P: 5.3E-1 mbar
D	10:0:5 P: 2.6E-1 mbar	10:0:5 P: 2.6E-1 mbar	950 – 30	7:15:5 P: 7.9E-1 mbar	5	7:0:5 P: 2.1E-1 mbar

Burada A seti atmosferik basınçta yapılan kontrol deneyini ifade etmektedir. Diğer deneyler için her aşamadaki basınç değeri verilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere B setinde büyütme aşamasında metan gazı verilememiştir. Bunun sebebi yukarıda belirtildiği gibi akımetre kontrol ünitesinde sorun çıkmasıdır.

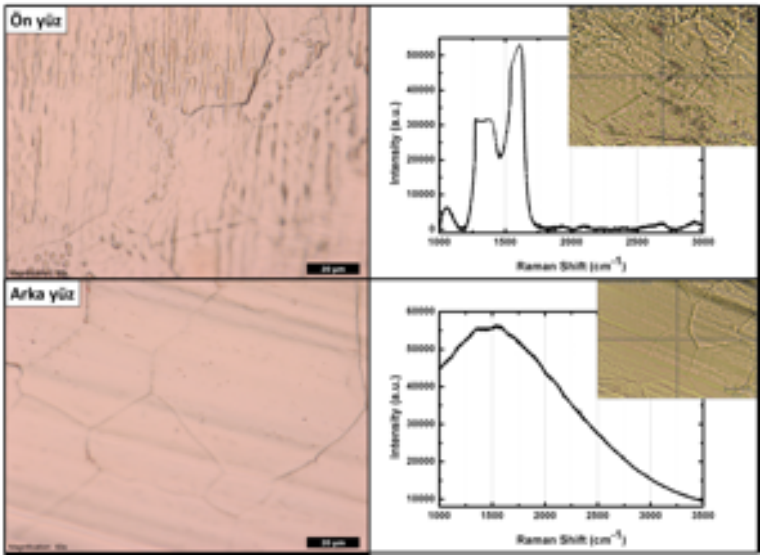
D seti örneklerde iki farklı firmadan (Goodfellow ve Alfa Aesar) alınan bakırlar üzerinde Grafen büyütülmesi denenmiştir. KBB metoduyla Grafen büyütülürken bakır

folyoların her iki yüzeyinde de Grafen büyüdüğü bilindiği için, Raman spektroskopisi çalışmaları örneklerin her iki yüzünde de yapılmıştır.



Şekil 33 A seti örneklerinin Optik mikroskop resimleri ve Raman spektrumları.

Yeni sistemimiz ile Atmosferik Basınçta KBB metoduyla yaptığımız çalışmada daha önceki parametrelerin dışına çıkarak düşük hidrojen akısı kullandık. Burada beklediğimiz gibi yüzeyin tamamın grafitik yapı ile kaplandığını gördük. Şekil-33'te görüldüğü üzere Raman karakterizasyonu örneğin ön yüzeyi daha çok, çok-katmanlı-grafen ile kaplı iken arka yüzeyi bölgeler olarak tek ve çok katmanlı grafen ile kaplanmıştır. Arka yüzey Raman çalışmasında karşılaştığımız bir başka sonuç ise, Optik mikroskop altında bakır oksit gibi gözüken bölgelerde tek katmanlı, oksitsiz gözüken yerlerde ise çok katmanlı grafen yapıların olduğudur. Buradan çıkan sonuç, grafenin bakır yüzeyini oksitlenmeden koruduğu yönündeki akademik tartışmalara önemli bilgiler sağlamaktadır. Tek katmanlı bölgelerde bakırın Grafenin altından oksitlenmeye devam edebileceği, fakat çok katmanlı yerlerde bunu başaramadığı görülebilir.

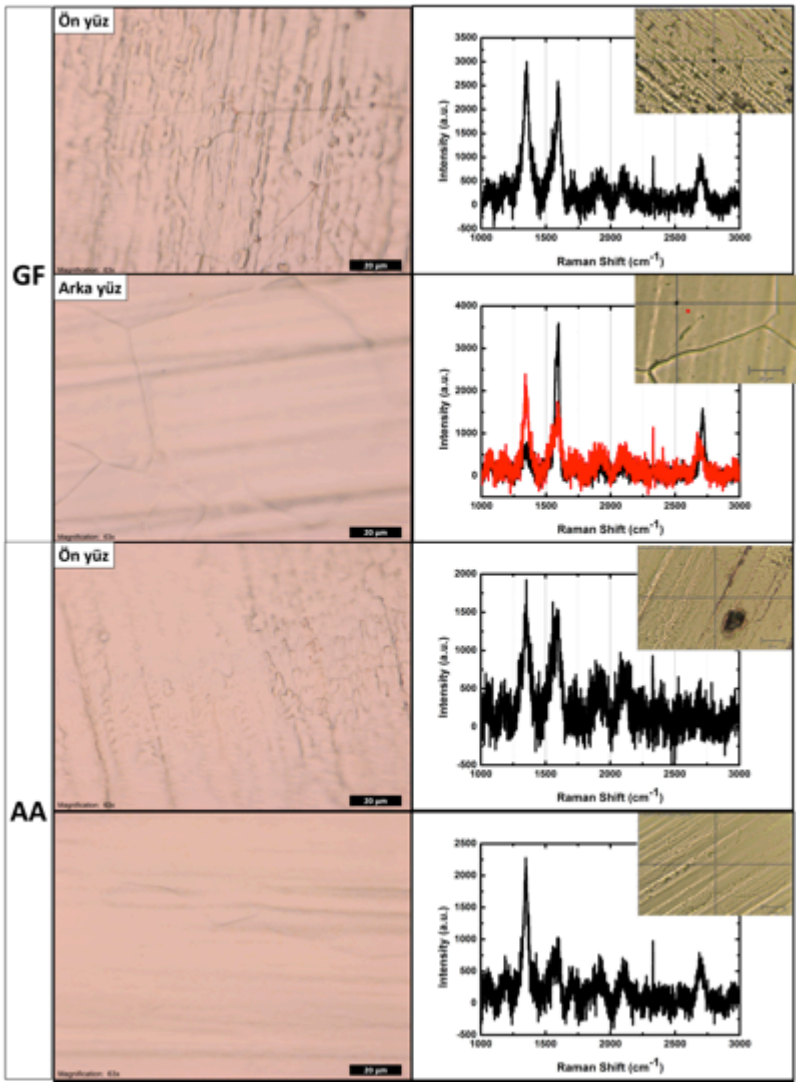


Şekil 34 C seti örneklerinin Optik mikroskop resimleri ve Raman spektrumları.

Vakum KBB metoduyla yapılan ilk denememizde bakır yüzeyinde tek veya çok katmanlı Grafen büyütülmesi başarılamamış, sadece ön yüzeyinde olması gerekenden daha geniş olan Grafit pikleri görülmüştür. Örneklerin arka yüzlerinde ise herhangi bir grafitik yapıya rastlanmamıştır. Ayrıca örnek Optik mikroskop altında eski tecrübelerimize göre çok daha bozuk gözükmektedir. Bu başarısız sonucun açıklaması şu şekilde yapılabilir: Bakırın erime noktasına çok yakın bir sıcaklıkta iken basıncın da düşük olması, bakır yüzeyinin buharlaşma hızını arttırmış ve alttaş olan bakır yüzeyi grafen büyümesi için yeterli kalitede düzeltilememiştir. Ayrıca grafitleme işlemi sırasında yüzeyde Cu atom mobilitesinin çok yüksek olması yüzeyde karbon atomlarının nükleasyonunu engellemiştir. Bazı araştırmalarda bunun önüne geçilmesi için tüpün içerisi Argon gazı ile doldurularak basınç dengelenmeye çalışılmıştır. Daha düşük basınçlarda, grafen büyütülmesi genelde başarısız olmuş ve bunun sebebi bakır yüzeyinin yoğun bir şekilde buharlaşmasına yorulmuştur. Literatürdeki hesaplara göre 1000 C'de bakırın buhar basıncı 810^{-5} mbar mertebesindedir. Bizim büyütme basıncımız ise 210^{-1} mbar mertebesindedir. Kaba bir hesapla, bu sıcaklık ve bu basınçta 1 cm^2 alandan dakikada yaklaşık 50 mikrogram bakır buharlaşmaktadır. Bunu sonucu olarak kuartz tüpün fırının sıcak bölgesi dışında kalan kısımlarının bakır ile kaplandığı gözlemlenmiştir.

Bu sebeple bir sonraki denememizde büyütme işlemi boyunca içeriye belirli bir miktar Argon gazı ilave edilmiş ve basınç öncekine göre daha yüksek tutulmuştur. Bu sefer de sonuç tam olarak başarılı olmasa da yüzeyin genelinde düşük de olsa Raman sinyali alınabilecek grafitik bir yapı gözlenmiştir (Bkz. Şekil-35). Fakat yine de Optik

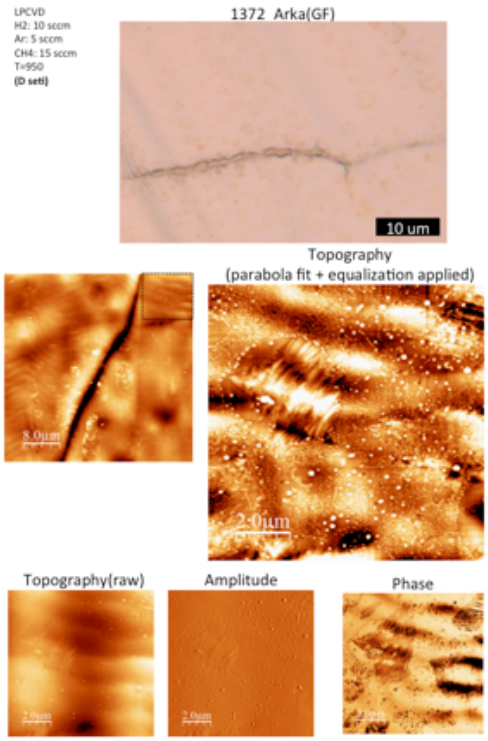
mikroskop altında bakır yüzeyi iyi gözükmemektedir. Buharlaşmadan kaynaklı kraterler görülebilmektedir.



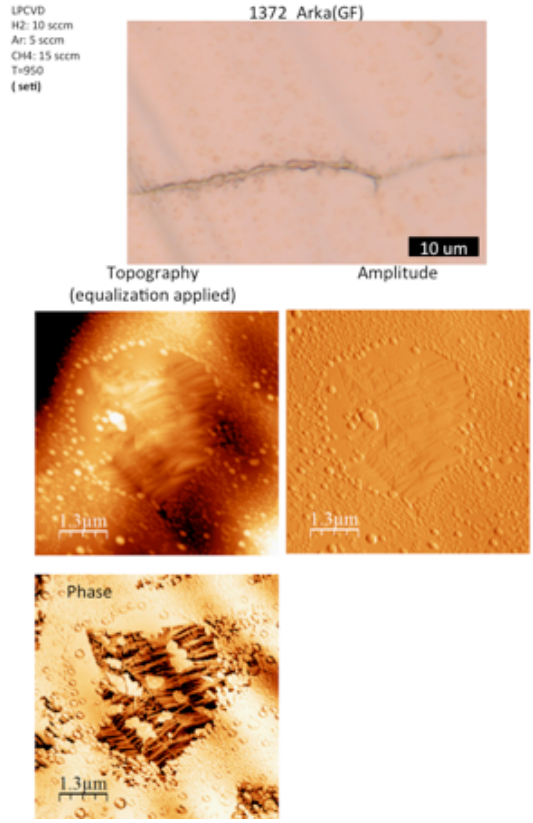
Şekil 35 D seti örneklerinin Optik mikroskop resimleri ve Raman spektrumları (ve GF-AA Cu folyo ön ve arka yüz karşılaştırmaları).

D kodlu deney setinde yeni bir çalışma olarak iki farklı firmadan alınan Bakır folyolar üzerinde büyütme denenmiştir. Optik mikroskop altında Alfa Aesar (AA) firmasından alınan bakırlar GoodFellow (GF) firmasından alınanlara göre daha az buharlaşmış gibi gözükmektedir.

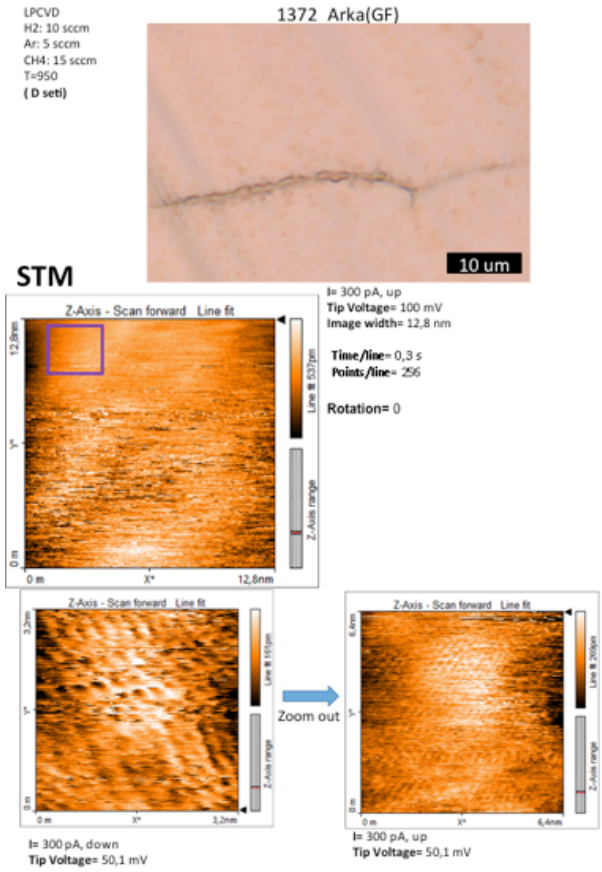
Bu KBB işleminde elde edilen Grafen/bakır sistemi , AP-CVD ile elde ettiğimiz sonuçlarla ön karşılaştırmalar yapılabilmesi için AKM ve TTM ile çalışılmıştır. İlk sonuçlar aşağıdaki figürlerde sunulmuştur.



Şekil 36 D prosesinde elde edilen G/Cu sisteminin Arka yüzeyin AKM incelemesi.

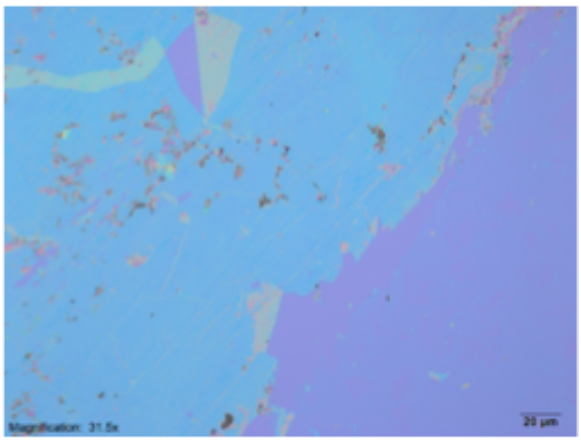


Şekil 37 D prosesinde elde edilen G/Cu sisteminin Arka yüzeyin AKM incelemesi.

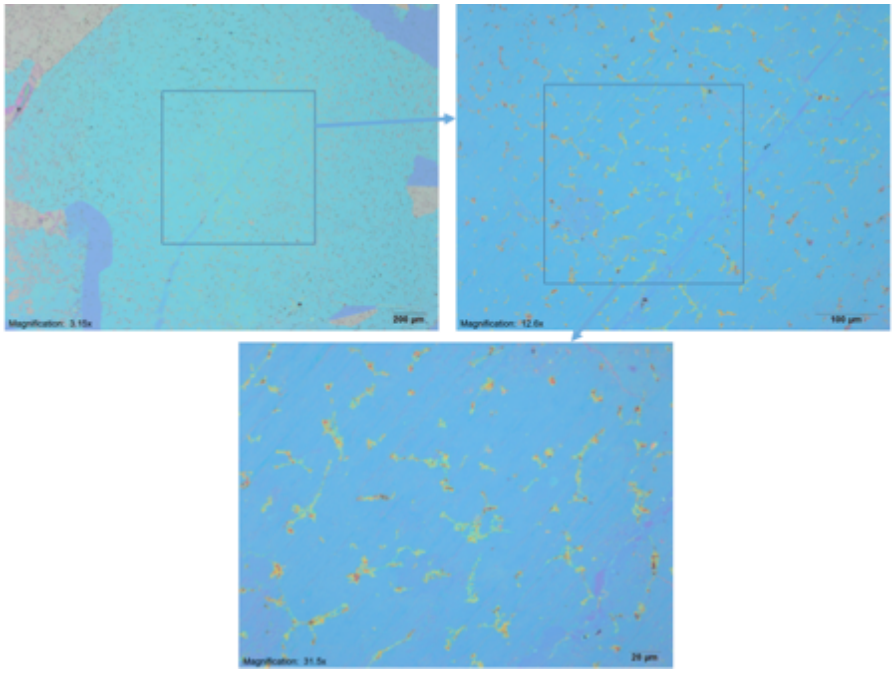


Şekil 38 D prosesinde elde edilen G/Cu sisteminin Arka yüzeyin TTM incelenmesi. Genel olarak tünellenebilen bir yüzey olmasına karşın iğne yerel olarak yüzeye çarpmaktadır. Ancak bazı bölgelerde kötü de olsa atomik çözünürlük elde edilmiştir.

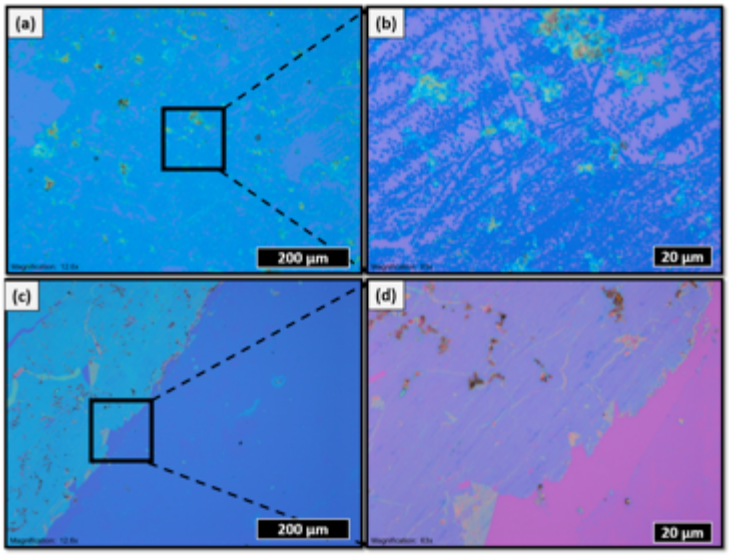
Arka yüzeylerin görüntülerinin kalitesinin düşük olması sebebi ile bazı örneklerden PMMA yöntemi ile SiO_2 üzerine grafen aktarılması denenmiştir. Aktarılan grafen AP-CVD sonucu üretilen grafenin aktarılmasından daha iyi bir sonuç vermektedir. Aktarılan Grafen kristali daha sürekli gözükmektedir.



Şekil 39 D setinden elde edilen grafenin ön yüz bölgesinden alınan grafenin SiO_2 (300 nm-oksit / Si) üzerine PMMA yöntemi ile aktarılmış hali.



Şekil 40 Asetondan kalan PMMA kalınlıları halen gözükmektedir. Bu örnekler de H_2+Ar atmosferinde fırınlandıktan sonra kullanılabilir hale gelmektedirler. Bu konuda optimizasyon çalışmalarımız sürmektedir.

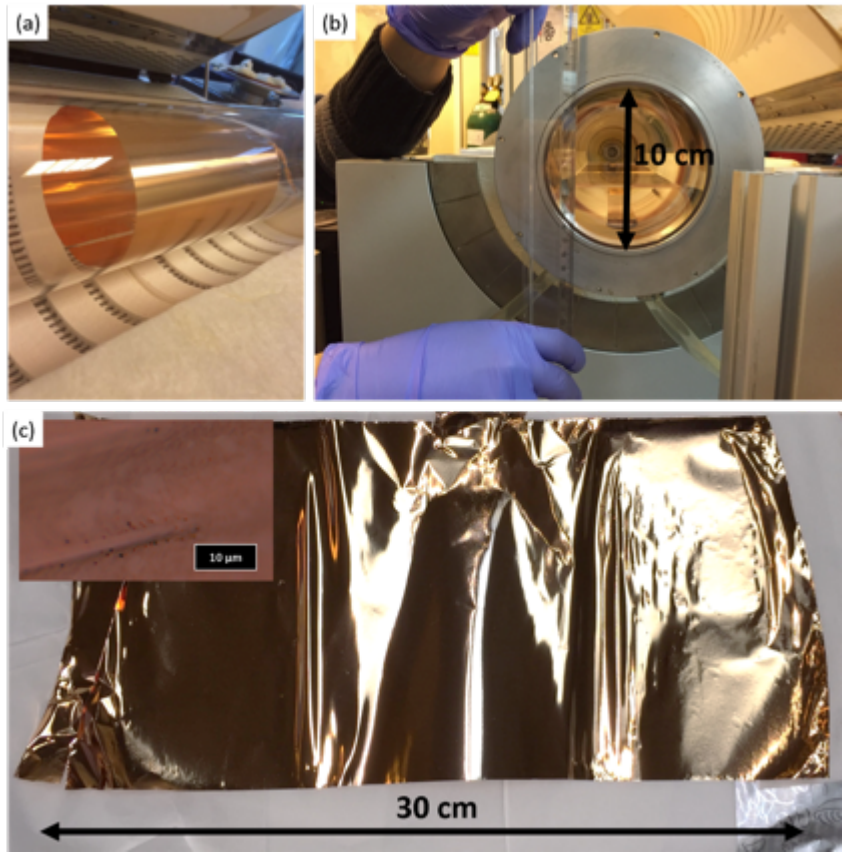


Şekil 41 (a,b) → ÖRNEK-1380 (APCVD), (c,d) → ÖRNEK-1383 (LPCVD). LP ve AP CVD ile üretilmiş örneklerin aynı işlemler ile SiO_2 üzerine aktarılmalarından sonra optik mikroskop ile incelenmeleri.

LP-CVD ile yapılan grafen, AP-CVD ile üretilen grafene göre SiO_2 yüzeyinde daha sürekli gözükmektedir.

4.6 Büyük fırınkullanılarak atmosferik KBB ile bakır folyo üzerinde daha büyük (10 cm x 10 cm ve üzeri) grafen elde edilmesi çalışmaları:

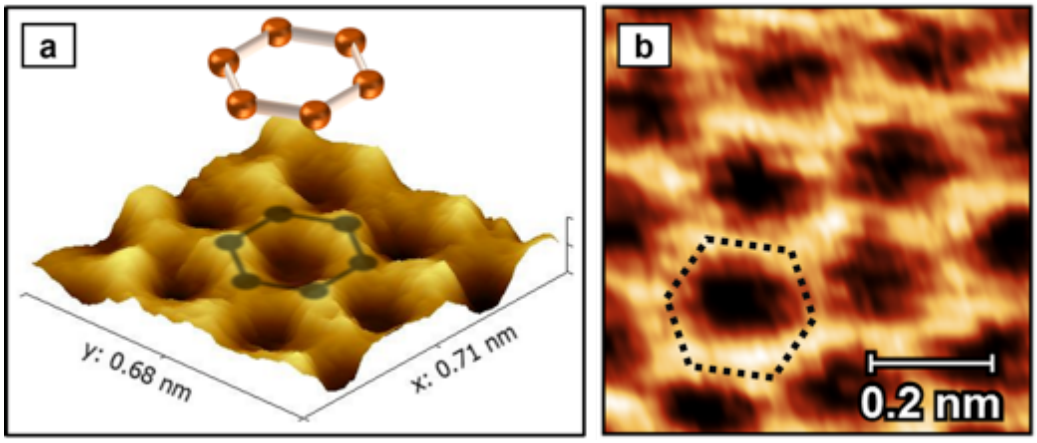
Uygulamaya yönelik çalışmalar için büyük bakır folyo üzerine grafen kaplaması denendi. Eski ev yapımı fırın ve proje kapsamında alından pro-therm fırına bakır folyo rulo yapılarak konuldu ve atmosferik KBB ile grafen büyütme işlemleri bu şekilde denendi. Ayrıca protherm fırının iç çapı geniş olduğundan dolayı rulo yapmadan da 10cm x 15cm düz folyo yerleştirilerek büyük folyo üzerinde grafen büyümesi denendi. Şekil-42'de atmosferik KBB (AP-CVD) prosesi esnasında folyonun duruşu ve prosesten çıktıktan sonarki fotoğrafı ve optik mikroskop görüntüleri verilmiştir.



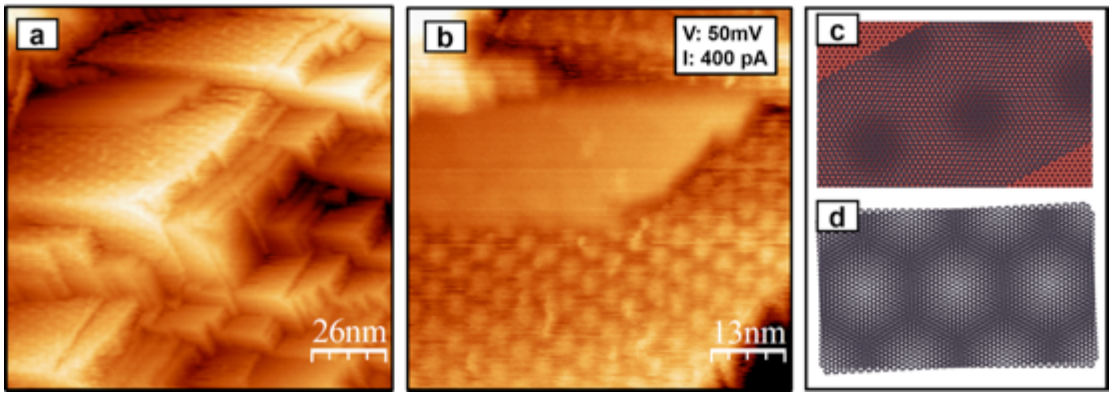
Şekil 42 (a) Protherm marka fırının içindeki quartz tüpe rulo yapılarak konulmuş bakır folyo, (b) quartz tüp ve fırının içerisi, (c) atmosferik KBB'den çıkmış rulo yapılan folyonun fotoğrafı ve optik mikroskop görüntüsü.

Bu şekilde üretilen büyük grafenlerin büyük alttaşlar üzerine (özellikle ısıtma denemeleri için cam alttaş) transfer edilip karakterizasyon çalışmaları sürmektedir. Ardından daha büyük ve endüstriye yönelik prototip çalışmalarına başlanacaktır.

Protherm marka fırının stabil sıcaklık bölgesi daha geniş olduğu için (yaklaşık 30 cm) tek parça olarak konulan büyük folyonun iki ucunda da grafen büyümesi ortalarından farksız olarak gerçekleşti. Buna ek olarak düşük basınç KBB düzeneğini geliştirerek 2. bir hidrojen MFC takıldı ve artık yüksek bir hassasiyetle 1sccm'den 3000sccm'e kadar hidrojen akısı sağlanmaktadır. Bu bahsedilen ilaveler sayesinde atmosferik KBB çalışmalarımızı da protherm marka fırına taşımış bulunmaktayız.



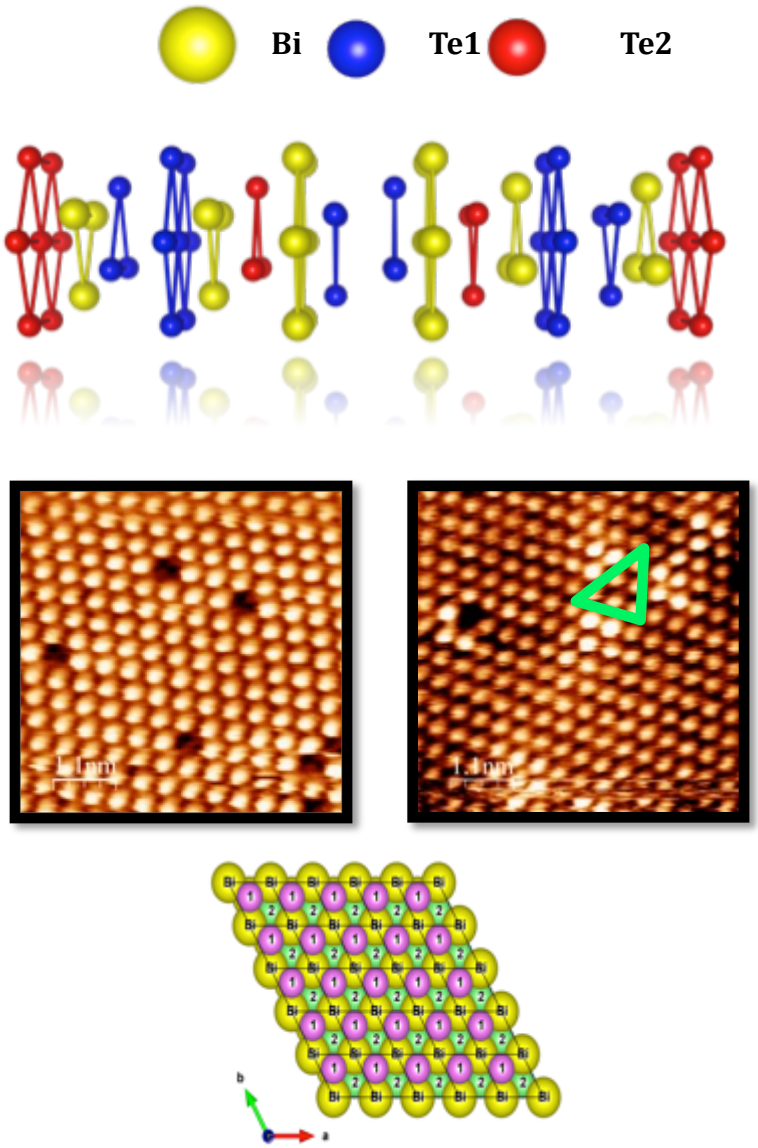
Şekil 43 Bu bakır foloyolar üzerinde büyütülen tek katman grafen kristallerin Taramalı Tünelleme mikroskop görüntüleri. Altıngen yapı grafenin tek katmanlı olduğuna işaret etmektedir.



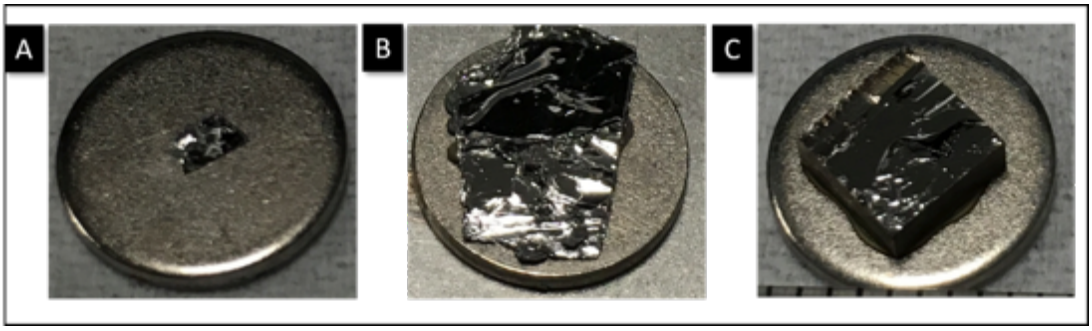
Şekil 44 Aynı büyütme sırasında elde edilen grafen/bakır sisteminin başka bölgelerinin TTM verisi. Oluşan moire desenleri tek katmanlı grafen ya da çok katmanlı grafenden kaynaklanıyor olabilir.

4.7 Bi_2Te_3 tek kristal ve yongadan kristal yüzeyi elde edilmesi, atomik ölçekte yüzeylerin görüntülenmesi ve düşük sıcaklık deneyleri ile karşılaştırmalar:

Bi_2Te_3 topolojik yalıtkanının Te-1 yüzeyinin hazırlanması ve atmosferik koşullarda çalışılması üzerinde çalışmalar yapıldı.



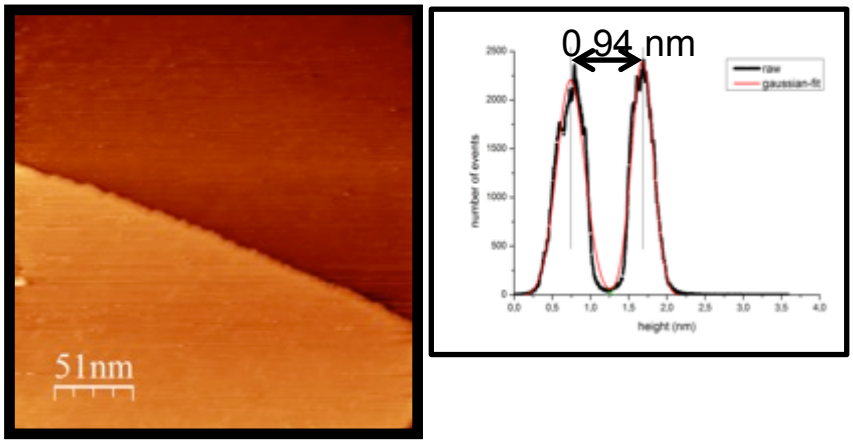
Şekil 45 (Üst panel) Bi_2Te_3 kristal yapısı ve 'quintuple'lar (beşli atomik katman blokları), Bu kristalin c eksenine dik yüzeyinden çatlatılması durumunda Te-1 atomları son katman olurlar ve TTM ile görüntülenebilirler (alt panel), burada Te atomları tek tek ayırt edilebilirler. Ayrıca bazı kusurlar da gözlemlenebilmektedir. Alt panel sağ taraftaki çizim ise Bi_2Te_3'ün Te-1 yüzeyinin modelini göstermektedir.



Şekil 46 Çalışmada kullandığımız örnekler. Çalik disk çapı 10 mm'dir. A) CNRS'den temin ettiğimzi örnek, B) Yıngadan kendi imal ettiğimzi örnek C) Tek kristal.

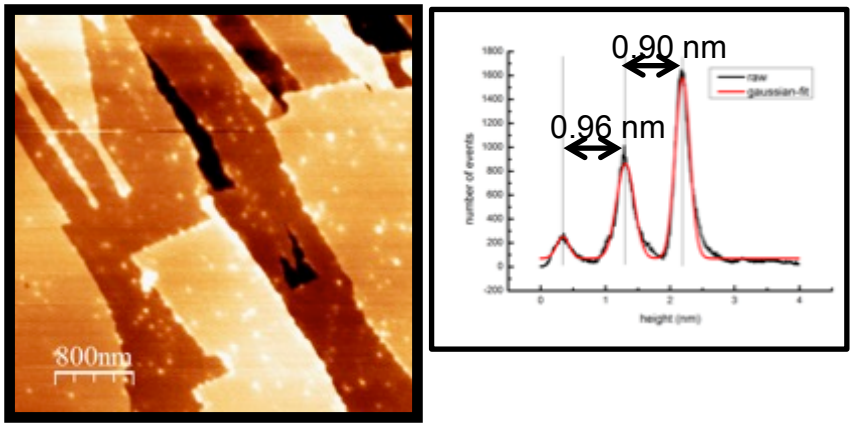
Bi_2Te_3 kristallerinde Te-1:Te-1 katmanları arasında bulunan zayıf van der Waals bağları sebebi ile bu kristaller HOPG gibi bant ile ayrılabilir. Proje öncesinde CNRS ile ortak yürüttüğümüz bir projede İsviçre'de büyütülmüş bazı çok küçük (0.5 mm x 1 mm) Bi_2Te_3 kristalleri üzerinde çalışmalar yapmıştık (şekil 46a). Bu proje kapsamında Bi_2Te_3 tek kristalleri satın alabildik. Şekil-45'te bu kristalin atmosferik koşullarda TTM ile görüntülenmiş yüzeyi sunulmuştur.

Daha geniş alan taranarak beşli atomik katmandan (quintuple) oluşan basamak kenarları görülebilir ve bunların yükseklikleri TTM ile ölçülebilir (Bkz. Şekil-47)



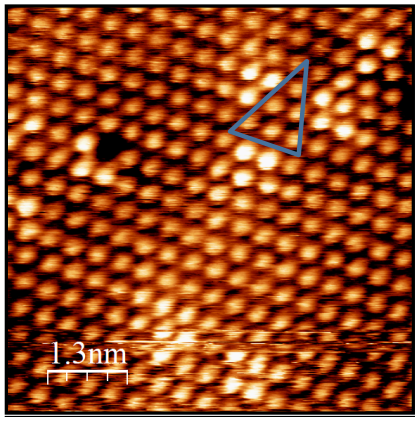
Şekil 47 Geniş alan Bi_2Te_3 yüzey TTM taraması ve beşli katman (quintuple) basamak yükseklik ölçümü. Basamak kristal yapıya uygun şekilde beklene yaklaşık 1nm değerine yakın yüksekliktedir.

Aynı kristal AKM ile de taranarak tekli basamaklar AKM ile de ölçülebilmektedir (Bkz. Şekil 48).



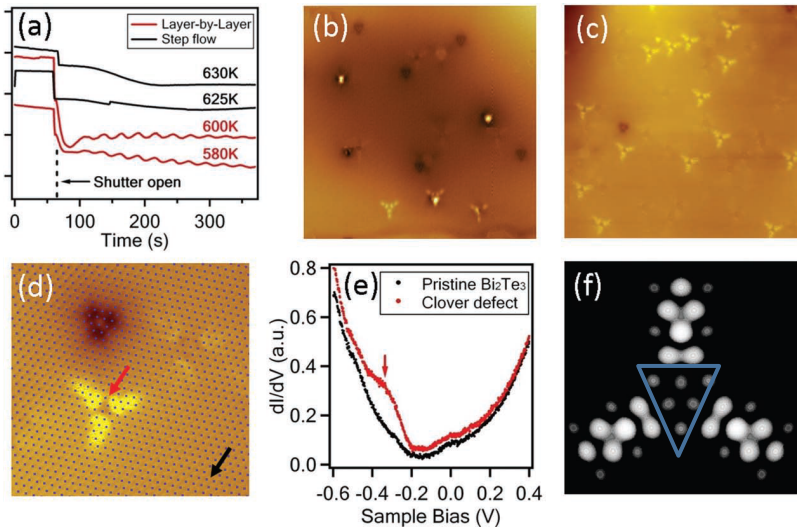
Şekil 48 Bi_2Te_3, Te-1 yüzeyi AKM görüntüsü ve basamak yükseklikleri ölçümü.

Kristal yüzeylerinin hazırlanması, temizlenmesi ve görüntülenme (TTM ve AKM ile) parametrelerinin belirlenmesinin ardından atomik ölçekte gözlemlenen bazı kusurlara yoğunlaşıldı. Şekil-49'da verilen TTM datasında bazı Te-1 atomları diğerlerinden daha yukarı çıkmış gibi gözükmektedir. Bu veri oda koşullarında yapılan bir TTM ölçümünün sonucudur.

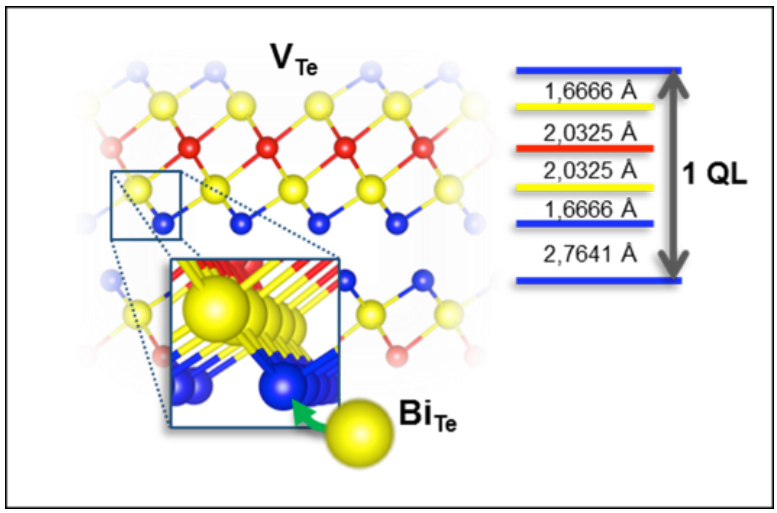


Şekil 49 Bi_2Te_3 yüzeyinde bulunan elektronik kusurlar TTM ilegözlemlenebilmektedir.

Buna çok benzer veriler 4K sıcaklığında ultra yüksek vakum koşullarında rapor edilmiştir (Bkz. şekil-50)

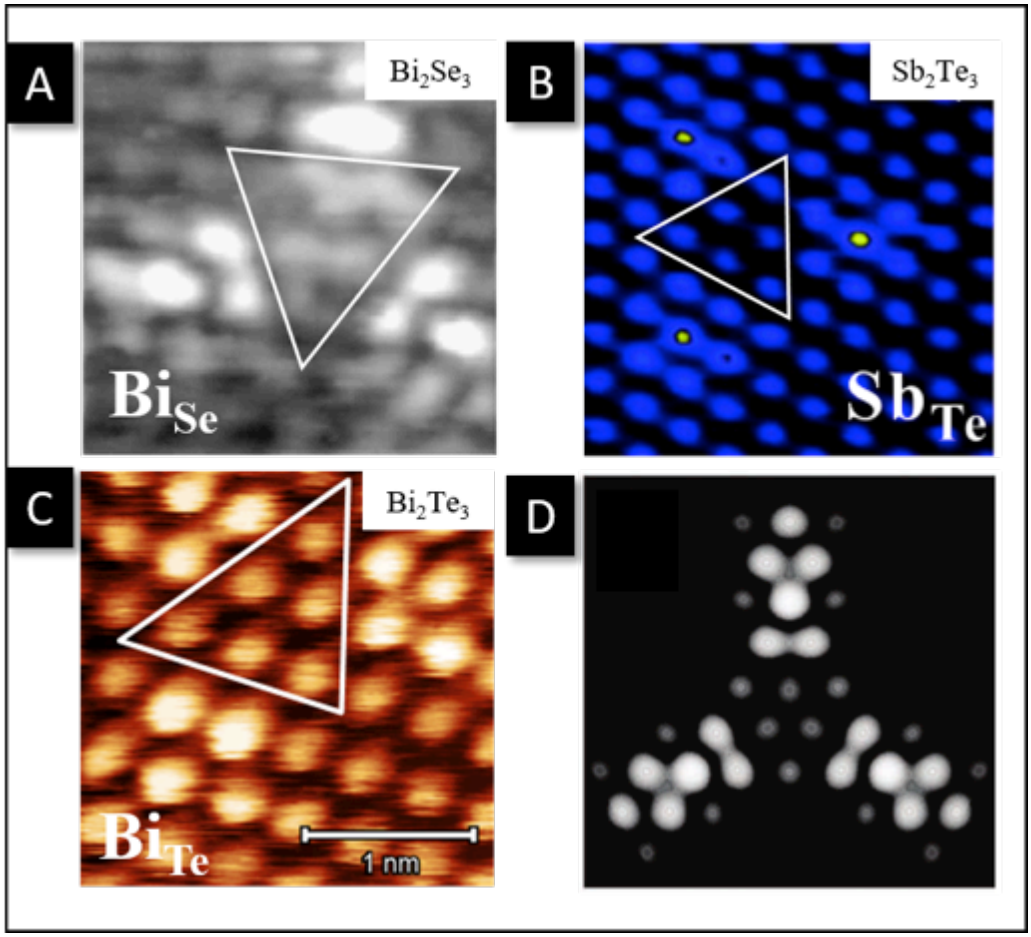


Şekil-37: Düşük sıcaklık deneylerinde gözlemlenen elektronik kusurlar [91].



Şekil 50 Bi2Te3 kristallerinde kendiliğinde luşan kusurlara örnek model.

Bizim sonuçlarımızın düşük sıcaklık deneyleri ile karşılaştırılması göstermektedir ki, Bi_2Te_3 yüzeyinin elektronik özellikleri oda sıcaklığında korunmaktadır. Ancak atomik ölçekte olan gözlemlerimiz yüzeyin ciddi derecede geniş bir bölgesinde atomların hareketliliğinin çok fazla olduğunu ortaya koymuştur.



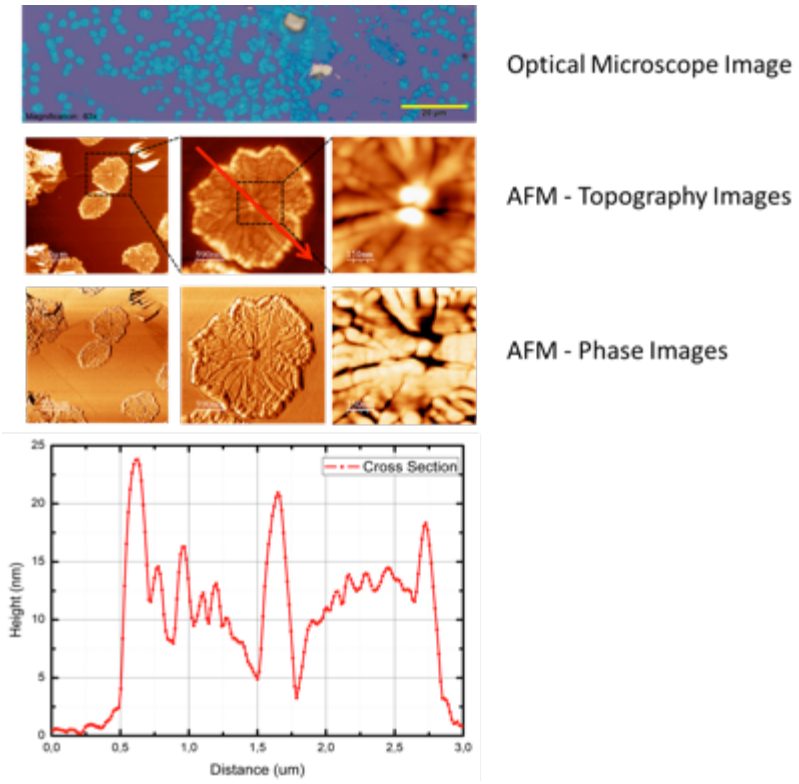
Şekil 51 Yonca şeklindeki elektronik yapı gözlemlerinin farklı topolojik yalıtkan yüzeyleridne ölçüm karşılaştırmaları A) Bi_2Se_3 [Urazhdin vd (2011)], B) Sb_2Te_3 [Urazhdin vd (2004)]C) bizim Bi_2Te_3 ölçümlermiz. D) Bi_2Te_3 üzerindeyapılan DFT hesapları [Wang vd (2011)]

4.8 Bi_2Te_3 yüzeyinde atomik difüzyon:

Zaman aşımlı (time lapse) TTM görüntüleme çalışmalarımız Bi_2Te_3 yüzeyinde atomların oldukları yerlerde durmayı çok sevmediklerini göstermektedir. Buna üç farklı ölçümden olan örnekler şekil-52'de sunulmuştur.

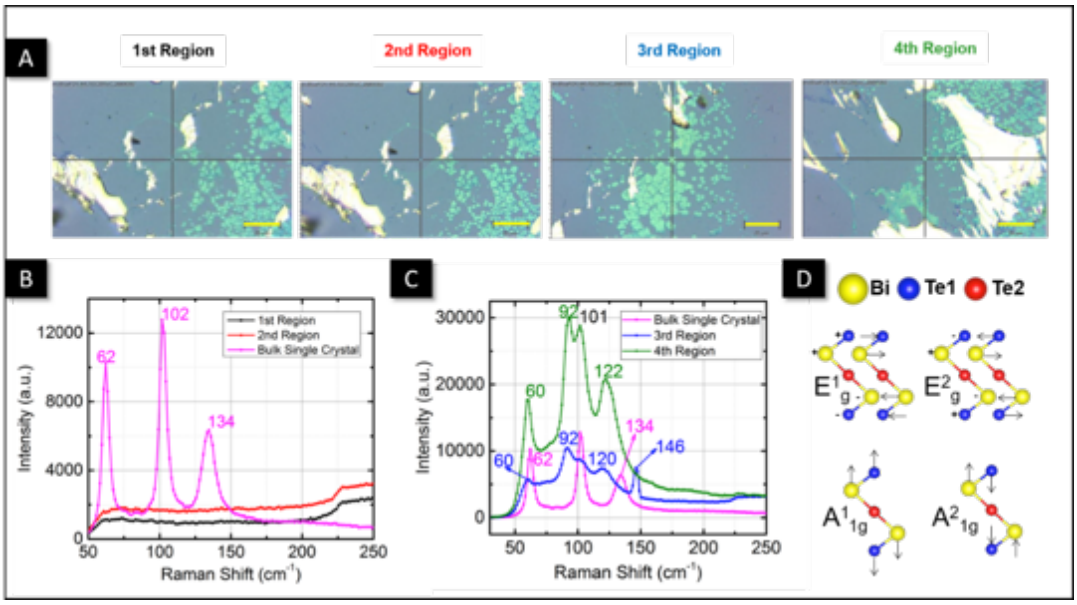
Şekil 62 Optik mikroskop resimlerinde gözlemlenen kraterlerin AKM topografi resmi ile ok boyunca alınan yükseklik profilinin grafiksel gösterimi. (Ölçek çubuğu: Kırmızı için 100 um)

Kraterlerin dışında benzer çalışma adalar için de yapıldı. Optik mikroskopta sıkça gözlemlenen bölgelere dinamik modda AKM ile yaklaşıldı. Bir adaya ait yükseklik analizi Şekil-63'te verilirken, adaların merkezinde ve kenarlarında yükseklik farkının aralarındaki alanı dolduran kısımdan daha fazla olduğunu gözlemlenmiştir. Gözlemlenen adalarda kenar ve merkez yükseklikleri 15-35 nm arasında değişirken, ara kısımlardaki yüksekliklerin dalgalandığı gözlemlendi. Aynı anda alınan faz datalarında ise adaların üzerinde durduğu alt yüzeyde basamak kenarlarına benzer çizgiler belirlendi.



Şekil 63 Optik mikroskop resimlerinde gözlemlenen adaların AKM ile alınan topografi ve faz resimleri ile kırmızı okla gösterilen doğrultuda adanın yükseklik profilinin grafiksel gösterimi. (Ölçk çubuğu: Sarı için 20 um)

Bu yapıların raman analizi daha detaylı olarak yapıldığında az katmanlı Bi2Te3 yapıları oluşturulduğu verisi ortaya çıktı. Bu konuda Basel Üniversitesi ile ortak çalışmalar başlatıldı.



Şekil 64 A) Farklı bölgelerde detaylı raman spektroskop analizi (ölçek 20 μm). Raman datasında ortaya çıkan tepelerin anlamları tablo 3'de verilmiştir.

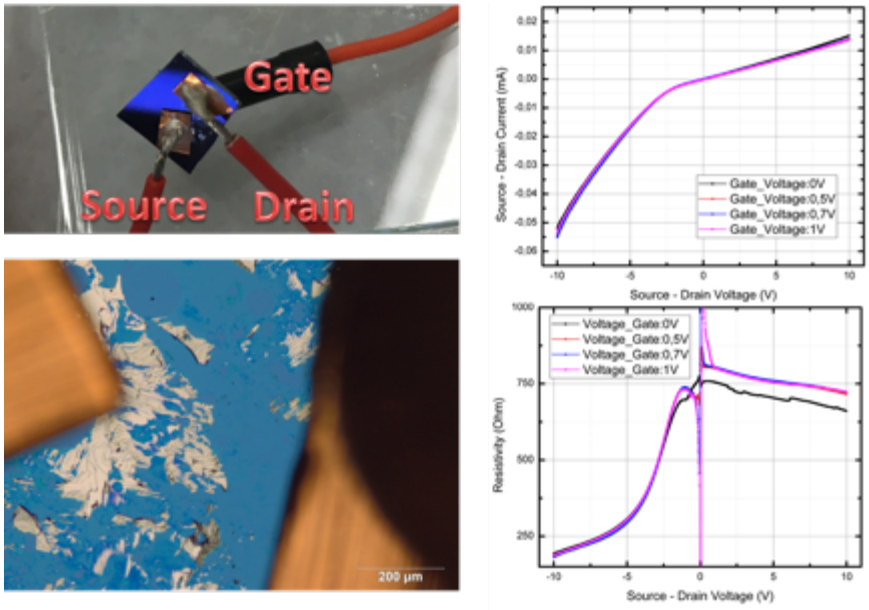
Tablo 3 Bi_2Te_3 bulk ve incefilmleri üzerinde elde edilen raman kayma verisi ve iteratür ile karşılaştırılması.

Source	A^1_{1g} (cm^{-1})	A^1_{1u} (cm^{-1})	E^2_g (cm^{-1})	A^2_{1u} (cm^{-1})	A^2_{1g} (cm^{-1})
3rd Region	60	92	102	122	-
4th Region	60	92	101	120	-
Bulk Single Crystal	62	-	101	-	134
Thin Bi_2Te_3 Film [Gehring vd. (2013)] [Childres vd (2013)]	-	-	100	-	132
Thin Bi_2Te_3 Film (82 nm) [Shahil vd (2012)]	61.5	-	101.9	116.9	132.7

Thin Bi_2Te_3 Film (40 nm) [Shahil vd (2012)]	61.3	-	101.3	116.2	133
Thin Bi_2Te_3 Film (4 nm) [76] [Shahil vd (2012)]	60.9	-	101.4	116.7	132.9
Bi-Te [39] [Teweldebrhan vd. (2010)]	62	-	-	120	137
Bulk Bi_2Te_3 [Ferrari vd. (2006)] [Richter vd (1977)]	-	-	103	120	134

Bütün bunlara ilaveten, elde edilen alttaş SiO_2 üzerinde Bi_2Te_3 kalıntılarından kontak alındı (bkz. Şekil-64). Kaynak ve savak terminalleri için iletken epoksi kullanılarak bakır levhalar yüzeye yapıştırıldı ve 120 Celcius derecede 15 dakika boyunca kür edildi. Yine iletken epoksi yordamıyla iletken teller bakır folyolara yapıştırılıp aynı parametrelerde tekrar kür edildi. DC güç kaynağı bağlanarak yüzeyden akım geçirildi ve direnç okundu.

Yüzeyin iletkenliğinden emin olduktan sonra ters kapılanmış alan etkili transistör için kapı terminali kontağı için örneğin altındaki oksit tabakası zımparayla aşındırıldı. Ardından kaynak ve savakta olduğu gibi iletken epoksi ile aşındırılan bölgeye tel yapıştırılıp kür edildi. Ancak kapı voltajından bağımsız şekilde kaynak ve savak arasından akım geçmesine rağmen, kapı voltajı uygulandığında herhangi bir etki gözlemlenmemesi sistemde kontakların SiO_2'te sızıntılar oluşturabileceği şüphelerini doğurdu.

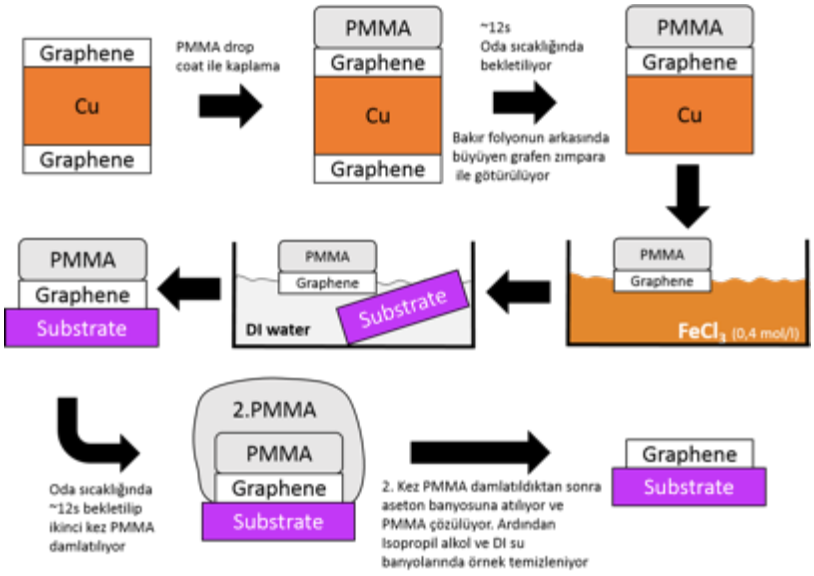


Şekil 65 SiO_2 üzerinde kalan Bi_2Te_3 kalıntıları üzerinden alınmış kontaklar ile ters kapılanmış alan etkili transistörün fotoğrafı, optik mikroskop resmi ve uygulanmış farklı kapı voltajlarına göre kaynak ile savak arasındaki direnç ve akımın değişimi.

4.10 Grafen aktarım porsedürleri

Grafenin birçok uygulama için dielektrik bir alttaş üzerinde olması gerekmektedir. KBB yöntemiyle metal üzerinde büyütülen grafenlerin de bu tarz uygulamalar için metal üzerinden başka bir yüzey üzerine aktarılmaları gerekmektedir. Grafeni bir yüzeyden başka bir yüzeye aktarmak için birçok çalışma olsa da aktarılan grafenin istenilen boyutlarda, homojen ve bütün olması; bunun yanında aktarma esnasında grafende oluşan kusurların ve kalıntıların minimize edilmesi üzerine çalışmalar hala devam etmektedir. KBB ile büyüttüğümüz grafen örnekleri en yaygın grafen aktarma yöntemlerinden biri olan PMMA (Polimetilmetakrilat) yardımı ile ıslak kimyasal aktarma yöntemini kullanarak çeşitli yüzeylere aktardık. Yaptığımız literatür taraması bize PMMA ile grafen aktarma yöntemindeki basamakların farklılaşabileceğini gösterdi. Bu nedenle literatürdeki grafen aktarma yöntemlerini kendi olanaklarımız ve amaçlarımız doğrultusunda değiştirerek iki farklı aktarma prosedürü üzerinde yoğunlaştık. Bu iki aktarma prosedüründeki temel farklılık PMMA'in metal folyo üzerinde büyütülmüş grafenin üzerine nasıl kaplanacağı idi.

İlk çalışmalarımız PMMA'i örnek (Bakır folyo üzeri grafen) üzerine "drop-coat" yöntemiyle kaplamak üzerine yoğunlaştı. Bu yöntemde belli bir miktar PMMA çözeltisi örnek üzerine pipet yardımı ile damlatılıp oda sıcaklığında yaklaşık 12 saat bekletilmektedir. Ardından, Şekil-66'daki şemada ayrıntılı olarak gösterildiği gibi başka bir yüzey üzerine aktarılmaktadır.

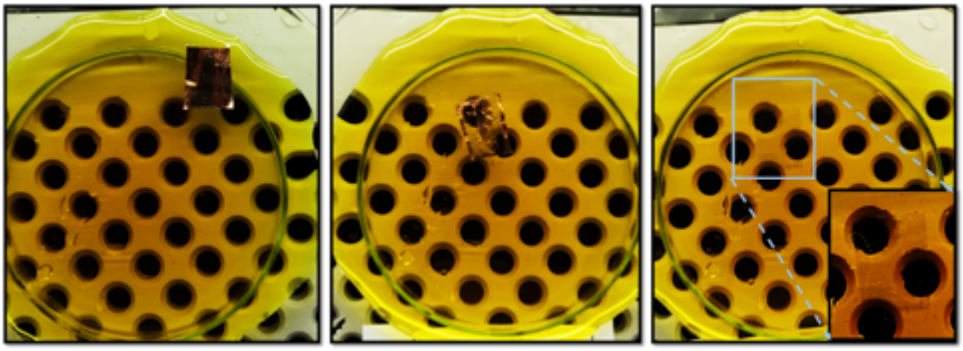


Şekil 66 Drop-coat (damlatma kaplama) yöntemiyle PMMA kaplanan bakır folyo üzerindeki grafenin başka bir yüzeye aktarılma şeması.

Şekil-66'da gösterilen aktarma prosedürünü uygulamak ve optimize etmek için ilk önce çeşitli derişimlerde PMMA çözeltileri hazırlanarak farklı Grafen-Bakır örneklerine damlatıldı. PMMA çözeltileri PMMA'in (çeşitli molekül ağırlıklarında) yüksek saflıkta asetonda çözülmesi ile hazırlandı.

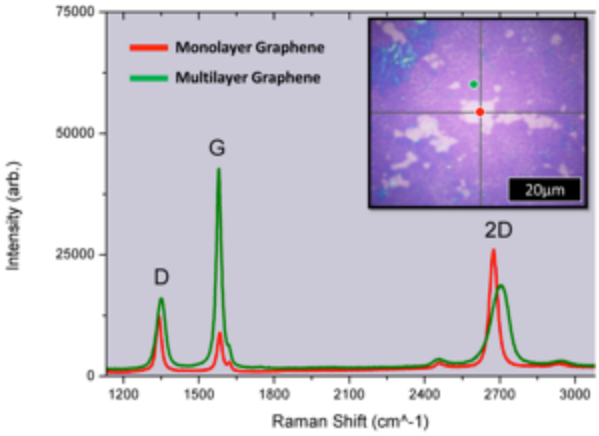
Grafen-Bakır üzerine PMMA damlatıldıktan sonra PMMA'in sağlamlaştırılması (katılaşması / cure olması) için örnek oda sıcaklığında yaklaşık 12 saat kadar bekletildi. Ardından, grafen bakırın iki tarafında da büyüdüğü için arka taraftaki grafeni zımpara ile yok etme basamağı uygulandı. Bu aşamadan sonra numune (PMMA-Grafen-Bakır) $FeCl_3$ çözeltisine (0.4 mol/l) atıldı ve bakır aşındırılarak yok edildi PMMA-Grafen ikilisi bu esnada çözeltide yüzmeye devam etmektedir. Bakır tamamen yok olduktan sonra deiyonize su ile $FeCl_3$ çözeltisi seyreltildi. Bu işlem çözelti kalmayana dek tekrarlandı ve artık deiyonize su üzerinde yüzmekte olan

PMMA-Grafen ikilisi istenilen alttaş üzerine alındı. Şekil-24'de $FeCl_3$'de bakırın aşınma aşamaları ve çözeltide yüzen PMMA-Grafen ikilisi görülebilir.



Şekil 67 $FeCl_3$ çözeltisine atılmış PMMA-Grafen-Bakır numunesi ve bakırın aşınma aşamaları.

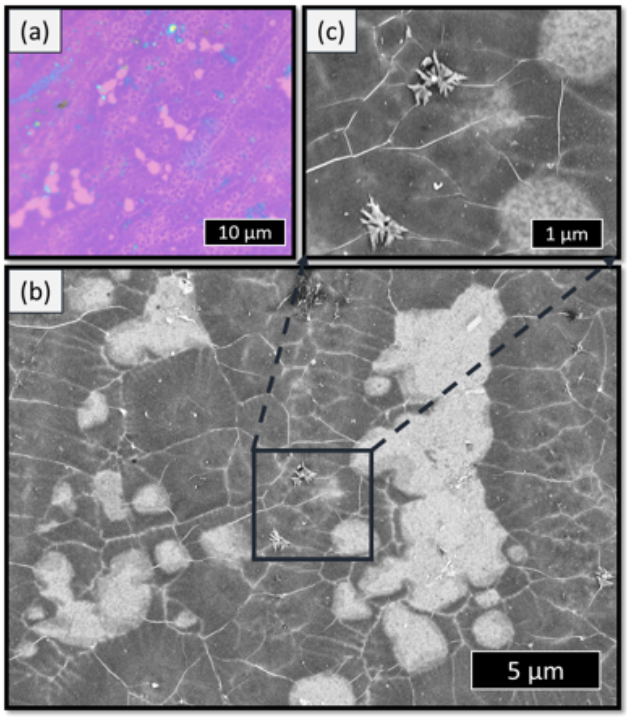
Grafen ve alttaş yüzeyi arasında kalan suyun buharlaşması için numune (PMMA-Grafen-Alttaş) oda sıcaklığında tekrar yaklaşık 12 saat kadar bekletildikten sonra üzerine ikinci kez PMMA kaplandı. 2. Kez damlatılan PMMA'in amacı alttaki PMMA'i çözüp grafenin alttaş yüzeyi ile daha iyi temasta bulunmasıdır. Bu adımdan sonra örnek yaklaşık 3 saat kadar bekletildikten sonra PMMA'i çözmek için aseton banyosuna atıldı. PMMA çözüldükten sonra grafen aktarımı tamamlanmış oldu, ardından örnek (Grafen-Alttaş) isopropanol ve deiyonize su banyosunda yıkandı. Şekil-25'te SiO_2 üzerine spin-coat yöntemiyle PMMA kaplanarak aktarılmış grafenin Raman Spektroskopisi ölçümleri gösterilmiştir.



Şekil 68 SiO_2 üzerine aktarılmış grafenin raman spektrumu.

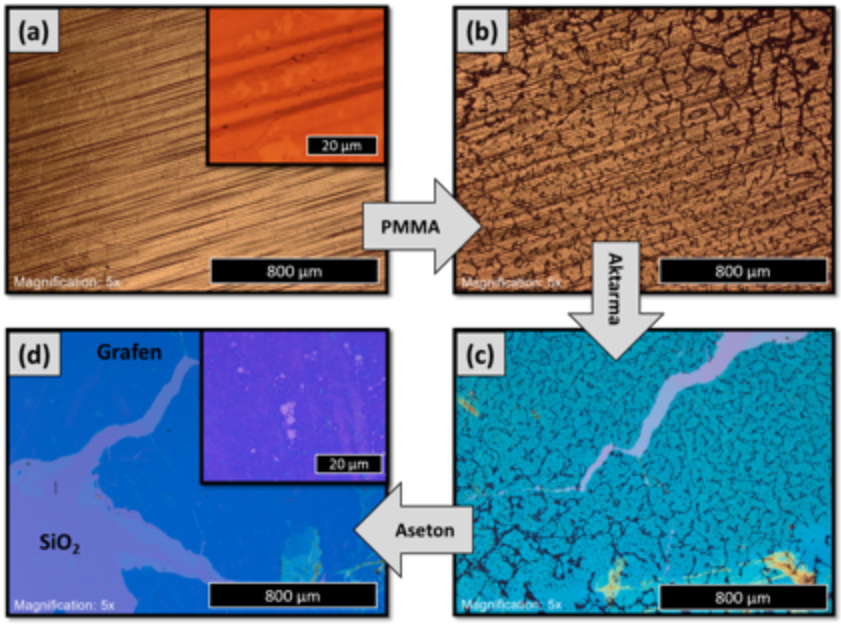
Şekil-68'de görüldüğü üzere mikroskop görüntüsündeki kırmızı nokta ile işaretlenmiş bölgede 2D/G pikleri oranı 3 civarındadır. Bu bahsedilen bölgenin tek katman grafen olduğuna işaret etmektedir. Yeşil nokta ile işaretlenmiş bölgede ise G piki 2D'den daha fazladır ve bu bölgede birden çok katman grafen olduğunu göstermektedir.

Ayrıca SEM ölçümleri bize KBB esnasında oluşan SiO_x nanoparçacıklarının aktarma yöntemiyle grafen ile birlikte istenilen yüzeye aktarılabildiğini göstermiştir. Şekil-69'da SiO_2 yüzeyine aktarılmış grafen ve SiO_x nanoparçacıklarının aktarıldıktan sonraki SEM görüntüleri verilmiştir.



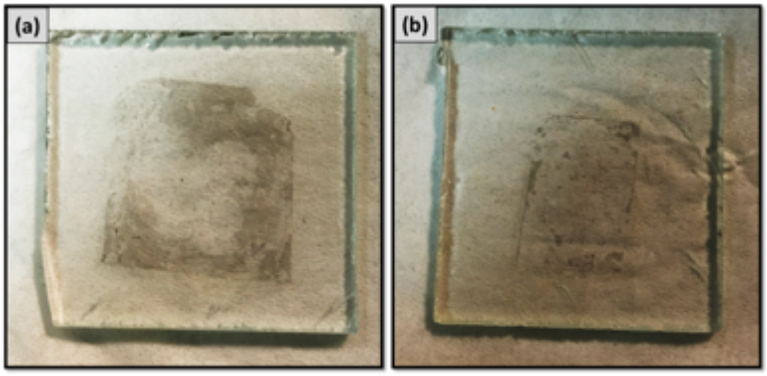
Şekil 69 (a) SiO_2 yüzeyine aktarılmış grafenin optik mikroskop görüntüsü, (b) aynı numunenin geniş alan SEM görüntüsü, (c) işaretli bölgeye yaklaştırılmış SEM görüntüsü. (b) ve (c)'deki SEM görüntülerinde aktarılan SiO_x parçacıklar görülebilmektedir.

Şekil-70'de drop coat yöntemiyle PMMA kaplanarak SiO_2 üzerine grafen aktarımı sırasında çekilen optik mikroskop görüntüleri verilmektedir.



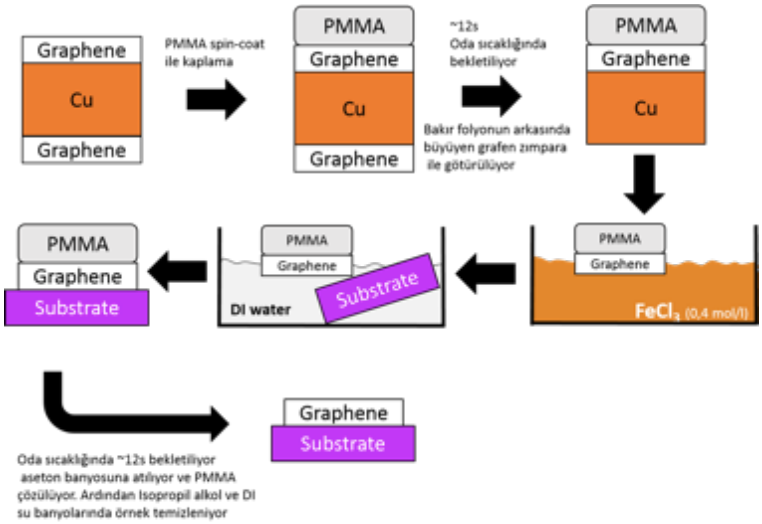
Şekil 70 Grafen aktarımı sırasında çekilen geniş alan optik mikroskop görüntüleri. (a) KBB ile büyütülmüş bakır üzeri grafen, (b) drop-coat yöntemi ile PMMA kaplanmış bakır üzeri grafen, (c) grafen aktarma işlemi sonrasında SiO_2 wafer üzerine aktarılmış grafen ve (d) aseton banyosu ile PMMA çözüldükten sonraki SiO_2 üzeri grafen. (a) ve (d) 'deki gömülü resimler numunelerin grafen bölgesine yakınlaşmış optik mikroskop görüntüleridir.

Şekil-70(c) ve şekil70(d)'de görüldüğü üzere grafen SiO_2 üzerine yeterince homojen ve bütün olarak aktarılamamıştır ve yırtıklar mevcuttur. Şu ana kadar bahsedilen grafen numunelerin boyutları yaklaşık 0.5 cm x 0.5 cm civarında idi. Daha büyük numuneler hazırlanıp cam yüzeyine aktarma çalışmalarına başladığımız zaman aktarma prosedürünün en sonu olan aseton banyosunda PMMA'i çözme basamağında PMMA ile birlikte grafenin koptuğunu ve yüzeye bölgesel olarak aktarılabildiğini gördük. Şekil-71'de drop-coat yöntemiyle cam yüzeyine aktarılmış grafenlerin fotoğrafları gösterilmektedir.



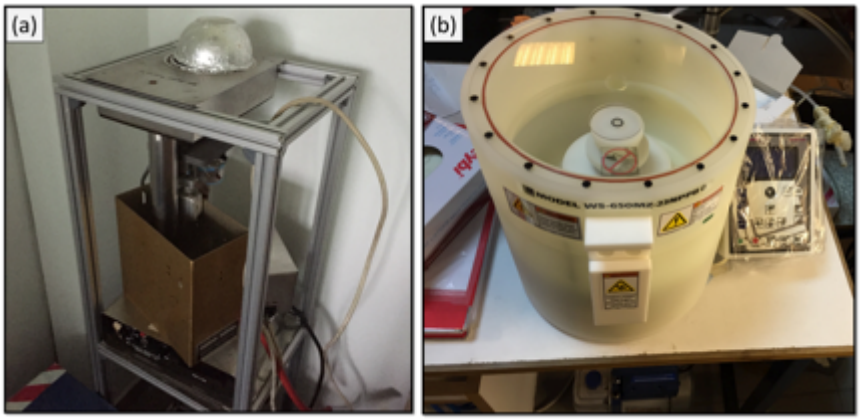
Şekil 71 Drop-coat yöntemiyle cam üzerine aktarılmış grafen numuneler. Cam boyutları: 2cm x 2cm x 0.2cm. Grafen boyutları: (a) 1.8cm x 1.8cm, (b) 1.5 cm x 1.1 cm

Şekil-71'de de görüldüğü üzere drop-coat yöntemiyle cam yüzeyine aktarma çalışmalarında sadece bölgesel olarak başarılı olunabilmiştir. Bu durumun sebebinin drop-coat yöntemiyle damlatılan PMMA'in yeterince düz ve homojen olmamasından dolayı grafenin aktarma esnasında cama yeterince tutunamaması olduğunu düşündük ve aktarma prosesindeki bazı değişiklikler yaptık. Yeni aktarma prosesinde PMMA kaplama işlemi spin-coat yöntemiyle yapılarak numunenin her yerine eşit bir şekilde dağılan ince bir PMMA filmi elde edilme çalışmaları yapıldı (*not: proje önerimizde istediğimiz spin coater öncelikle destek kapsamında çıkartılmıştı. Bu konuda bütçeye itirazımızın sebebi burada sunulan sonuçlar ile net bir biçimde ortaya konmaktadır. Bu işlemler spin coat olmadan oldukça lüzumsuz çalışmalardır. Zaten araştırma projelerinde istenilen bütçe destekleri gereklilikten istenmektedir ve bu gibi bütçe desteğinden rast gele çıkartma işlemleri anlaşılır gibi değildir*). Sonuç olarak aktarma prosesi Şekil-72'de şeması gösterildiği şekilde değişti.



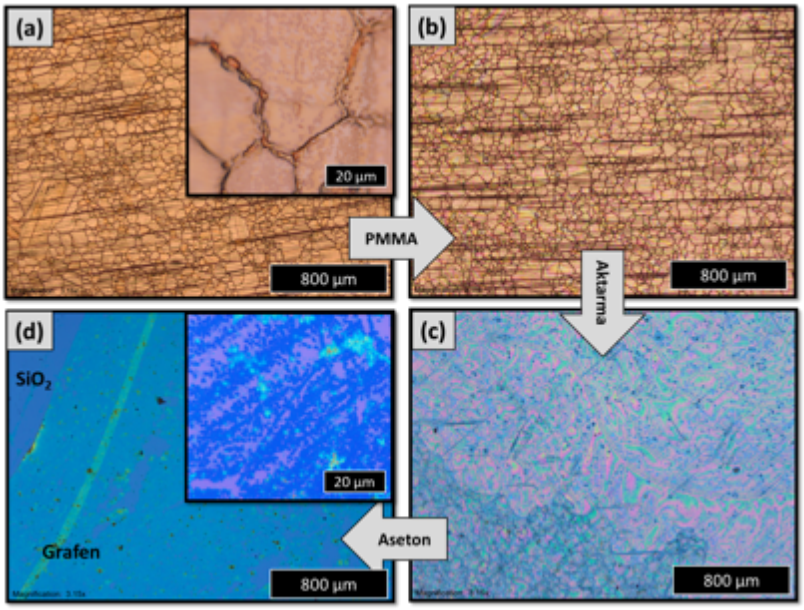
Şekil 72 Spin-coat yöntemiyle PMMA kaplanan bakır folyo üzerindeki grafenin başka bir yüzeye aktarılma şeması.

Elimizde bulunan eski ev yapımı spin coater ile bu prosesin geliştirilmesi mümkün olmadığından proje kapsamında yeni bir spin coater alındı. Aşağıda bahsedilecek olan denemeler bu yeni spin coaterla yapılmıştır.



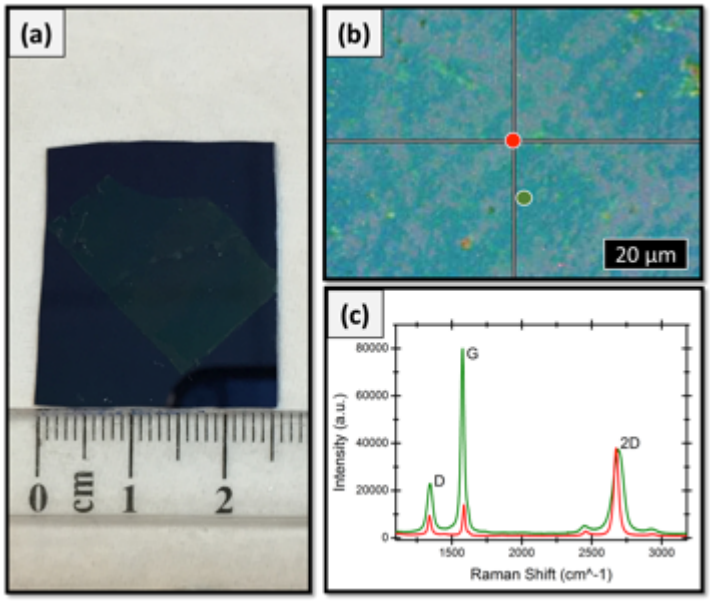
Şekil 73 (a) Eski (kısmen) ev yapımı spin-coaterımız, (b) Proje kapsamında alınan yeni spin coater.

Aktarma prosedürü değiştirildikten sonra PMMA çözeltisinin derişimi ve kaplama esnasında numunenin dönme ivmelenmesi ve hızı optimize edildi. En optimum kaplama değerleri: 0.4g/25ml PMMA (TCI chemicals™, molekül ağırlığı: 102.133 g) çözeltisinin örnek üstüne damlatılarak 4000rpm'de 1dk spin coat edilmesi şeklinde bulundu. Şekil-74'te spin coat yöntemiyle grafen aktarımı sırasında çekilen optik mikroskop görüntüleri verilmektedir.



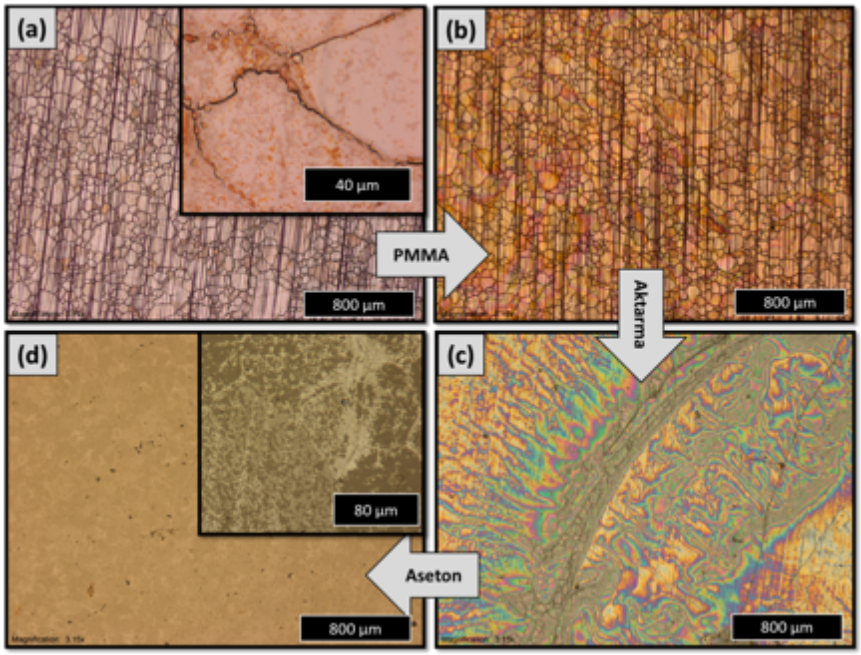
Şekil 74 Grafen aktarımı sırasında çekilen geniş alan optik mikroskop görüntüleri. (a) KBB ile büyütülmüş bakır üzeri grafen, (b) spin-coat yöntemi ile PMMA kaplanmış bakır üzeri grafen, (c) grafen aktarma işlemi sonrasında SiO_2 wafer üzerine aktarılmış grafen ve (d) aseton banyosu ile PMMA çözüldükten sonraki SiO_2 üzeri grafen. (a) ve (d) 'deki gömülü resimler numunelerin grafen bölgesine yakınlaşmış optik mikroskop görüntüleridir.

Şekil-74'te görüldüğü üzere spin-coat yöntemiyle çok daha ince homojen ve düz PMMA kaplamak mümkün olmuştur. Bu da dolayısıyla SiO_2 yüzeyine aktarımı sırasında büyük çatlaklar olmasını engellemiştir. Aktarma işlemlerinin ardından numune üzerinde raman spektroskopisi ölçümleri alınmıştır. SiO_2 üzerine aktarılan grafenin fotoğrafı ve raman spektrumu Şekil-75'de verilmiştir.



Şekil 75 Spin coat yöntemiyle PMMA kaplanarak SiO_2 üzerine aktarılmış grafen (a) Numunenin fotoğrafı, (b) numunenin optik mikroskop görüntüsü ve (c) optik mikroskop görüntüsünde işaretli bölgelerin raman spektrumları.

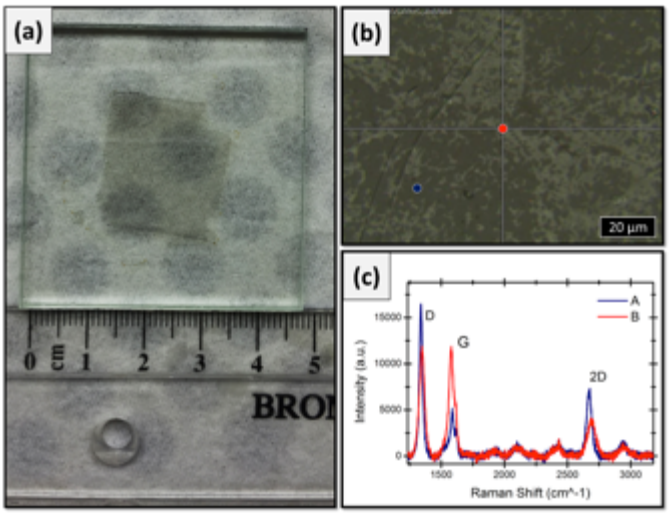
Spin coat yöntemiyle PMMA kaplanarak grafen aktarma çalışmamızda SiO_2'de istediğimiz sonuçları alınca Grafeni cama aktarma çalışmalarına ağırlık verdik. Şekil-76'da spin coat yöntemiyle grafen aktarımı sırasında çekilen optik mikroskop görüntüleri verilmektedir.



Şekil 76 Grafen aktarımı sırasında çekilen geniş alan optik mikroskop görüntüleri. (a) KBB ile büyütülmüş bakır üzeri grafen, (b) spin-coat yöntemi ile PMMA kaplanmış

bakır üzeri grafen, (c) grafen aktarma işlemi sonrasında cam üzerine aktarılmış grafen ve (d) aseton banyosu ile PMMA çözüldükten sonraki cam üzeri grafen. (a) ve (d) 'deki gömülü resimler numunelerin grafen bölgesine yakınlaşmış optik mikroskop görüntüleridir.

Aktarma işlemlerinin ardından numune üzerinde raman spektroskopisi ölçümleri alınmıştır. Cam üzerine aktarılan grafenin fotoğrafı ve raman spektrumu Şekil-32'de verilmiştir.



Şekil 77 Spin coat yöntemiyle PMMA kaplanarak cam üzerin aktarılmış grafen (a) Numunenin fotoğrafı, (b) numunenin optik mikroskop görüntüsü ve (c) optik mikroskop görüntüsünde işaretli bölgelerin raman spektrumları.

4.11 Eş-zamanlı AKM/TTM çalışmaları

Projenin bu iş paketinde Cu folyo üzerine büyütülen grafen katmanları yoğunluklu olmak üzere, SiO_2 yüzeyine aktarılmış grafen ve Bi_2Te_3 iki boyutlu yapılar eş-zamanlı Atomik Kuvvet/Taramalı Tünelleme Mikroskopisi (AKM/TTM) ile atomik seviyede incelenmiştir. Bu incelemeleri çok küçük salınım genlikleriyle Ultra Yüksek Vakumda çalışan AKM/TTM ile gerçekleştirmekteyiz [Oral vd. (2003)] Çok küçük salınım genliklerinin kullanılması, gerçeğe en yakın eş-zamanlı operasyonu mümkün kılmasının yanında, doğrudan ve nicel kuvvet/kuvvet gradiyeni ölçümleri yapmak açısından da gereklidir. Birkaç Ángstrom mertebesinde olduğu bilinen, ve atomik çözünürlükte görüntülemenin kaynağı olan kısa menzilli kuvvetlerin (kovalent

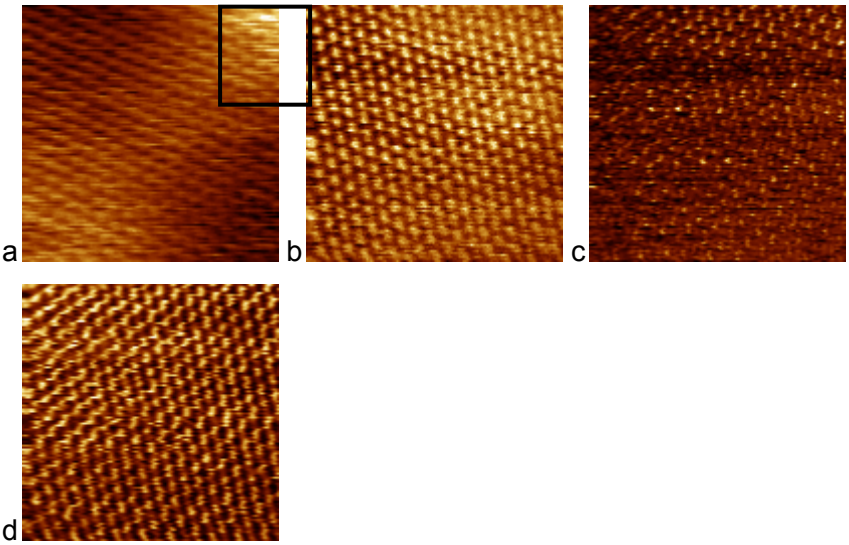
bağlanma gibi) doğrudan ölçülmesi için düşük salınım genliklerinin (en azından Á-altı) kullanılması kaçınılmazdır. Ángström-altı genlikler kullanıldığında ölçülen genlik ya da frekans değişimi sinyalinden kuvvet/kuvvet gradiyeni bilgisini doğrudan elde etmek aşağıdaki işlem kadar kolaydır:

$$dF/dz = -k_{int} = k_0 (1 - A_0 / A)$$

Burada k_{int} etkileşim bükülmezliği, k_0 yay sabiti, A_0 ile A da sırasıyla etkileşim yokken ve varken salınım genlikleridir.

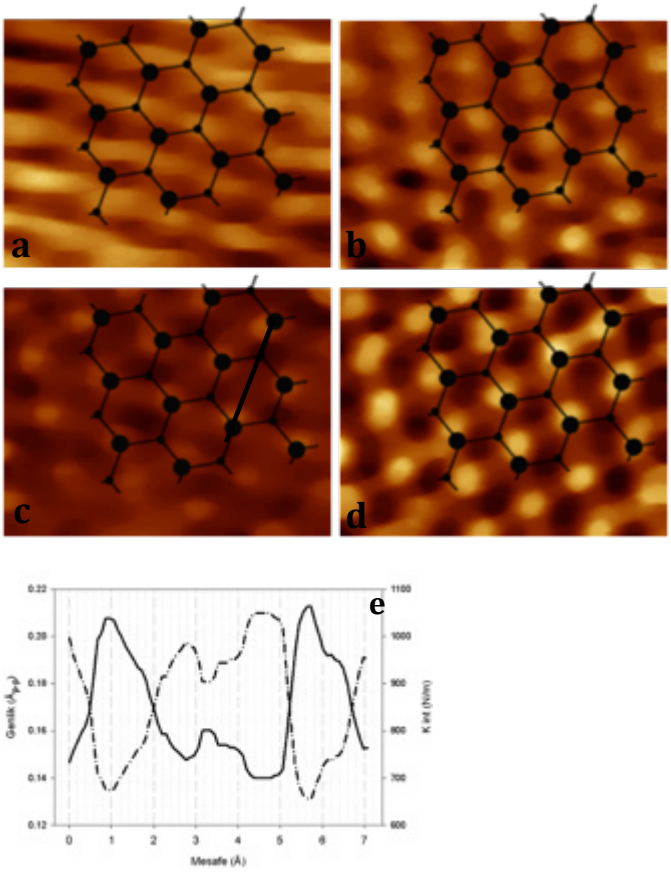
Küçük genlikli eş-zamanlı AKM/TTM sistemimizde uç-yüzey mesafesi tünel akımı ile kontrol edilip TTM topografisi elde edilirken, bir Kilitlemeli Yükseltici (Lock-in Amplifier) yardımıyla istenilen frekansta (rezonanstan uzak) salınım genliği ve faz kayması ölçülerek kuvvet gradiyeni ve enerji kaybı görüntüleri de elde edilmektedir. Bunun yanında tünel akımındaki modülasyonlardan yararlanılarak tünel bariyer yüksekliğinin bir ölçüsü olan tünel akımının mesafeye göre türevi de ikinci bir Kilitlemeli Amfi kullanılarak kaydedilebilmektedir. Değişik bilgiler içeren birçok niceliğin eş-zamanlı olarak ölçülmesiyle de örnek yüzeyi hakkında daha fazla bilgiye ulaşmak mümkün olmaktadır

Şekil 78'de grafen yüzeyinin eş-zamanlı AKM/TTM ile elde edilmiş yüksek çözünürlüklü görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler Si uç/yay kullanılarak elde edilmiştir. Tüm kanallarda atomik düzeyde çözünürlük elde edilmiştir. altıgen yapıda görülmesi gereken 6 atomdan 3 tanesi diğer üçüne göre yüksek gözükmektedir. HOPG (Highly Oriented Prolytic Graphite) ve iki veya daha fazla katmandan oluşan grafen yüzeylerinde ardışık iki katmanın birbirine göre kaymış yerleşmesinden dolayı yüzeydeki atomların yarısının tam altında başka bir karbon atomu varken (alfa atomları), diğer yarısının altında boşluk vardır (beta atomları). Dolayısıyla yüzeydeki atomik yapılar alfa ve beta atomları ile boşluklardır. TTM görüntülerinde elektronik yapının baskınlığından dolayı çoğunlukla beta atomları yüksekte görünmektedir. Ancak değişik görüntüleme koşullarında boşlukların yüksekte gözlenebileceğini belirten teorik çalışmalar da vardır. Grafit ve grafen gibi çok simetrik ve kusursuz yüzeylerde bu tür kontrast farklılıklarının belirlenmesi oldukça güçtür [Hölscher vs (2000)] AKM görüntülerinde ise farklı kuvvetlerin rol alabilmesi ve kuvvetin monotonik olmayan davranışından dolayı durum biraz daha komplike olabilmektedir.



Şekil 78 Grafen yüzeyinin eşzamanlı AKM/TTM görüntüleri. (a) TTM topografisi (b) Tünel akımı modülasyon genliği (t ünel bariyer yüksekliğinin ölçüsü) (c))Salınım genliği (kuvvet türevinin ölçüsü) (d) Faz kayması (enerji kaybının ölçüsü). Si iğne/yay ile alınmıştır. k = 100 N/m. f= 47 kHz. 44 x 44 Å^2, $V_{örnek}$ = -0.2 V, I_t = 0.17 nA, Serbest genlik A_0 = 0.56 Å$_{rms}$.

Şekil 78'deki taramalar TTM topografisi, tünel akımı modülasyon genliği, yay salınım genliği ve faz kaymasını göstermektedir. Tüm kanallarda atomik çözünürlük elde edildiği görülmektedir. Özellikle salınım genliği görüntüsünde yer yer iğnenin atomik yapısındaki değişimler kaynaklı kontrast seviyesi değişimi ve yapı farklılıkları görülmektedir. Bu tür eş zamanlı taramalarda doğrudan kontrol elektroniğinden okunan kanallar ile kilitlemeli yükselticiden okunan kanallar arasında birkaç piksel fark vardır. Bu kiltlemeli yükselticinin seçilen ölçüm bant aralığı ve tarama hızına bağlıdır ki, bu da hesaplanabilmektedir. Şekil 78'deki taramalar için salınım genliği ve tünel akımı modülasyon genliğindeki gecikme yaklaşık 3 pikseldir. Ayrıca taramalı uç mikroskobi görüntülemelerinde, özellikle görece yavaş taramalarda termal kayma kaynaklı distorsiyonlar sıkça görülebilmektedir. Şekil 78'deki görüntülerde bu iki problemin giderilmesiyle, gösterilen alan büyütülerek elde edilen görüntüler Şekil 79'da sunulmuştur. Bu büyütülmüş görüntüler atomların yataydaki konumlarının iyi belirlenebilmesi için medyan filtreleme gibi yöntemlerle filtrelenmişlerdir. Ayrıca atomların göreceli pozisyonlarının iyi anlaşılması için grafen örgü modeli de her bir taramaya yerleştirilmiştir. Bunu yaparken yukarıda bahsedilen piksel kayması da dikkate alınmıştır.

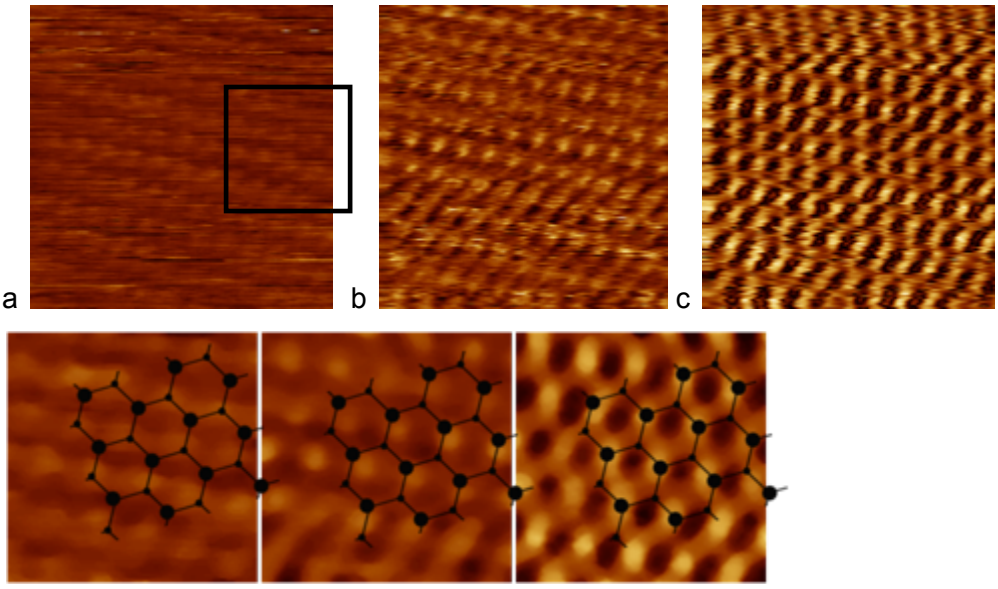


Şekil 79 Şekil 78'de gösterilen çerçevenin büyütülmüş durumu. (a) TTM topografisi (b) Tünel akımı modülasyon genliği (tünel bariyer yüksekliğinin ölçüsü) (c) Salınım genliği (kuvvet türevinin ölçüsü) (d) Faz kayması (enerji kaybının ölçüsü). Grafen örgüsünde atomların yerlerini karşılaştırabilmek için örgü modeli de yerleştirilmiştir. (e) Salınım genliğinde gösterilen çizgi boyunca profil. Salınım genliği (bütün çizgi) ve bundan yukarıdaki formül kullanılarak elde edilen k_{int} de gösterilmiştir (kesikli çizgi).

Salınım genliği, faz kayması ve akım modülasyon genliği görüntülerinde parlak noktalar bu değerlerin daha yüksek olduğu yerlerdir. Bu aşamada özellikle kuvvet gradyanının ölçüsü olan salınım genliği ve TTM topografisi görüntülerine odaklanacağız. Örgü modelindeki büyük kürelerle gösterilen atomlar salınım genliği görüntüsündeki parlak atomlara denk gelecek şekilde yerleştirilmiş, diğer görüntülerde de modelin bu göreceli pozisyonuna sadık kalınmıştır. TTM görüntüsünde uç-yüzey mesafesinin çok küçük olması ve olasılıkla uç yapısı kaynaklı bir distorsiyon olmakla birlikte karşılaştırma yapmaya olanak sağlamaktadır. TTM görüntüsündeki parlak atomların -genel kabule göre- beta (B) atomları olduğunu kabul edersek salınım genliğindeki parlak noktalar alfa (A) atomlarıdır. Aşağıda Kuvvet-uzaklık spektroskopisi deneylerinde de görüleceği üzere oldukça yüksek itici kuvvetler bölgesinde çalışılmaktadır. Salınım genliğinin yüksek olduğu noktalar daha

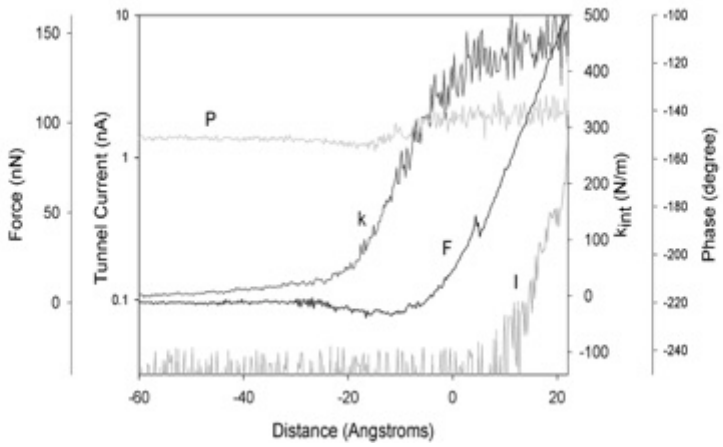
düşük itici kuvvete karşılık gelmektedir. Şekil 79e'de salınım genliği görüntüsünde gösterilen çizgide profil ve bundan hesaplanan etkileşim bükülmezliği (k_{int}) verilmiştir. Buna göre k_{int} sıralaması büyükten küçüğe B atomu, boşluk ve A atomu şeklindedir. Sabit yükseklikte yapılacak bir taramada, A ve B atomları arasında kuvvet etkileşimi açısından çok fark olmadığı varsayılırsa, bu sıralamanın farklı olması beklenir. A ve B atomları yaklaşık aynı olmak üzere, boşluklardan daha yüksek bir k_{int} değeri vermelidirler. Çünkü bu atomlar uca daha yakındırlar. Ancak sabit tünel akımı kipinde uç buna göre bir yol takip ettiğinden, bu yolun korügasyonuna bağlı olarak, belli bir noktada ölçülen etkileşim, sadece o noktadaki atomla değil, o atomun etrafındaki atomlardan da kaynaklanabilmektedir. Büyük olasılıkla böyle bir durum yüzünden yukarıda belirtilen sıralama gerçekleşmiş olmalıdır.

Farklı bir uç/yay ile elde edilmiş eş-zamanlı AKM/TTM taramaları Şekil.80'de verilmiştir. Bu görüntülerde de TTM'deki parlak noktaların B atomları olduğunu kabul edersek, salınım genliğinin yüksek olduğu noktalar A atomlarını işaret etmektedir.



Şekil 80 Grafen yüzeyinin eşzamanlı AKM/TTM görüntüleri. (a) TTM topografisi (b) Tünel akımı modülasyon genliği (tünel bariyer yüksekliğinin ölçüsü) (c) Salınım genliği (kuvvet türevinin ölçüsü). Alttaki sıra gösterilen çerçevenin büyütülmüş halidir. Görüntüdeki yanal kayma, piksel gecikmesi gibi unsurlar düzeltilmiştir. Si iğne/yay ile alınmıştır. f= 51.4 kHz. 29 x 29 $Å^2$, $V_{örnek}$ = -70 mV, I_t = 0.2 nA, Serbest genlik A_0 = 0.31 $Å_{rms}$.

Görüntülemedeki kontrast farklılıklarına ışık tutması ve atomlararası kuvvet/kuvvet türevi gibi etkileşimleri ölçmek amacıyla kısaca Kuvvet-uzaklık (F-d) spektroskopisi diye adlandırdığımız ölçümler de yapmaktayız. Örnek üzerinde belli bir noktada yüzey ile uç arasındaki mesafeyi değiştirirken kuvvet/kuvvet türevinin yanı sıra yine eş-zamanlı olarak tünel akımı, tünel bariyer yüksekliği gibi nicelikleri ölçtüğümüz bu yöntemle de bu niceliklerin mesafe ile ve birbirleriyle olan ilişkilerini belirleyebilmekteyiz. Bu ölçümlere bir örnek Şekil 81'te verilmiştir. Grafen yüzeyinde Si uç/yay ile elde edilmiştir.



Şekil 81 F-d Spektroskopi. Örnek yerdeğiştirmesine karşı Kuvvet, k_{int} , Faz ve I_T eğrileri. Grafen yüzeyinde Si yay ile alınmıştır. f= 47 kHz. f_{rez}= 156940 Hz. A_0 = 0.48 $Å_{rms}$. $V_{örnek}$ =-0.3 V.

Bu eğriler kendi başlarına ele alındığında kabaca beklenen davranışları sergilemişlerdir. Tünel akımı (burada logaritmik eksenlidir) mesafeye üstel bağlı değişim göstermiş, kuvvet beklendiği gibi önce çekici bölgede artıp maksimuma ulaştıktan sonra sıfıra dönüp itici bölgede artışına devam etmiştir. Ancak tünel akımı ve kuvvet/kuvvet türevi etkileşimlerinin menzillerini karşılaştırdığımızda incelediğimiz başka birçok örneğe göre farklı bir durum görmekteyiz. Daha önceki çalışmalarımızda incelediğimiz Si(111), Si(100) gibi yarıiletken ve Cu(100) gibi metal yüzeylerinde akım ve kuvvet türevi etkileşimlerinin yaklaşık olarak aynı mesafelerde başladığı gözlenmiştir [Özer vd (2004)] Bu da TTM'de kullanılan tipik tünel akımı değerlerinde kuvvetin çekici bölgesinde çalışmayı olanaklı kılmıştır. Grafen yüzeyindeki ölçümlerimizde durum çok farklıdır. Etkileşim bükülmezliği ve kuvvet etkileşimi tünel akımından çok daha uzak mesafelerde başlamaktadır. Eş-zamanlı AKM/TTM sistemimizde mesafe kontrolünü tünel akımı üzerinden sağladığımız için

0.1-0.2 nA gibi mütevazi akım değerlerinde bile uç çok yüksek itici kuvvet bölgesinde bulunmaktadır. Bu da örnek yüzey kuvvet etkileşiminin çok yüksek olması dolayısıyla görüntülemeyi zorlaştırmaktadır. Daha da önemlisi sadece TTM operasyonunda bile uç ve yüzey atomlarının ne kadar büyük kuvvetlere maruz kaldıkları ve bunların etkisiyle görüntüleme sırasında yer değiştirebileceklerini göstermektedir. TTM'nin icadınan sonraki ilk yıllardan itibaren ileri sürülen, kuvvetin rolüne dair bu tür yorumlar ve teorik hesaplamalar, grafen yüzeyindeki deneylerimizde bir kez daha desteklenmiş olmaktadır.

Bu ölçümlerde faz farkı da kaydedilmiştir. Yayın salınımları ile titreştiricinin salınımları arasındaki faz farkı sönünlenmenin, dolayısıyla herbir salınımda kaybedilen enerjinin bir ölçüsüdür. Uç-örnek sisteminin dengedeki bir dinamik sistem olduğunu düşünürsek ortalama enerji girişinin ortalama enerji çıkışına (enerji kaybı) eşit olduğunu söyleyebiliriz. AKM için bu, dışardan bir sürücü tarafından yaya verilen ortalama gücün (P_{in}), yayın hareketince harcanan güç (P_0) ve uç-yüzey etkileşimince harcanan güç (P_{int}) toplamını karşıladığı anlamına gelir:

$$\overline{P}_{in} = \overline{P}_{\text{int}} + \overline{P}_0$$

Herbir salınım başına düşen ortalama güç girişinin ifadesi şöyledir:

$$\overline{P}_{in} = \frac{1}{8} k_0 \omega A_0 A \sin\varphi$$

1/8 çarpanı salınım genliklerini tepeden-tepeye (peak-to-peak) genlik olarak kullanmamızdan kaynaklanmaktadır. Yayın hareketinden kaynaklanan ortalama güç kaybı

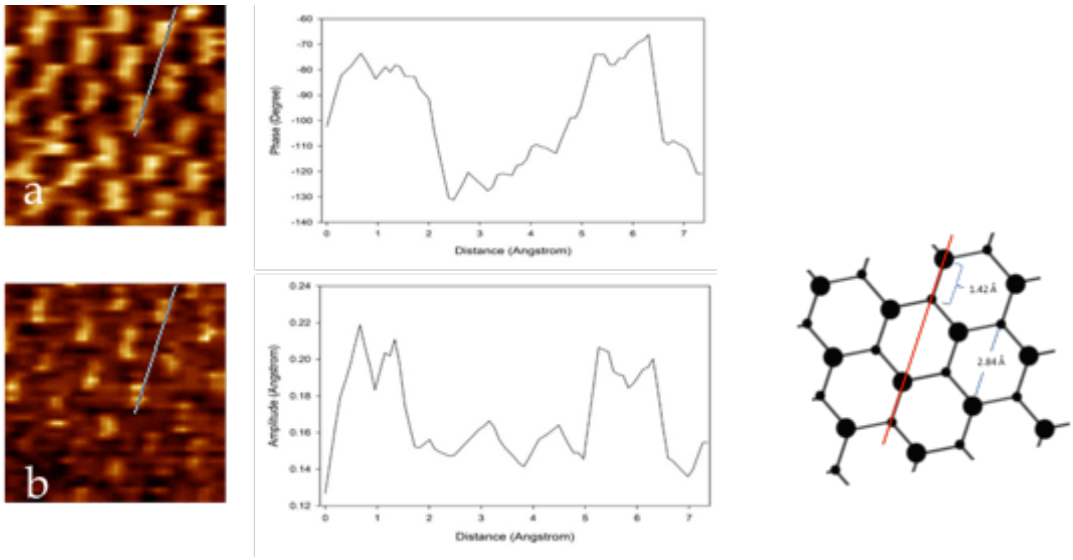
$$\overline{P}_0 = \frac{1}{8} b_0 \omega^2 A^2 = \frac{1}{8} \frac{k_0 \omega^2}{Q\omega_0} A^2$$

şeklinde yazılabilir. Burada Q yayın kalite faktörüdür. Görece düşük kalite faktörlü ev-yapımı W yaylarımız durumunda bile bu değer 500-1000 arasındadır ve bu içsel sönümlenmeyi etkileşimden kaynaklanan sönümlenmenin yanında ihmal edilebilir seviyede tutmak için yeterlidir. Dolayısıyla iyi bir yaklaşımla, etkileşimden kaynaklanan güç kaybını sisteme sağlanan güce eşitleyebiliriz. Bu durumda salınım başına düşen enerji kaybı aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$E_{loss} = \frac{2\pi P_{\text{int}}}{\omega} = \frac{\pi}{4} k_0 A_0 A \sin\varphi$$

Bu enerji kaybı ifadesi ölçtüğümüz salınım genliği ve faz farkını kullanarak her bir salınımda kaybedilen enerjiyi doğrudan hesaplamamıza olanak sağlamaktadır.

Eş zamanlı elde edilen faz ve salınım genliği görüntüleri incelenerek ve yukarıda belirtilen enerji kaybı formülü kullanılarak A, B atomları ve boşluklar için enerji kaybı hesaplanmıştır.

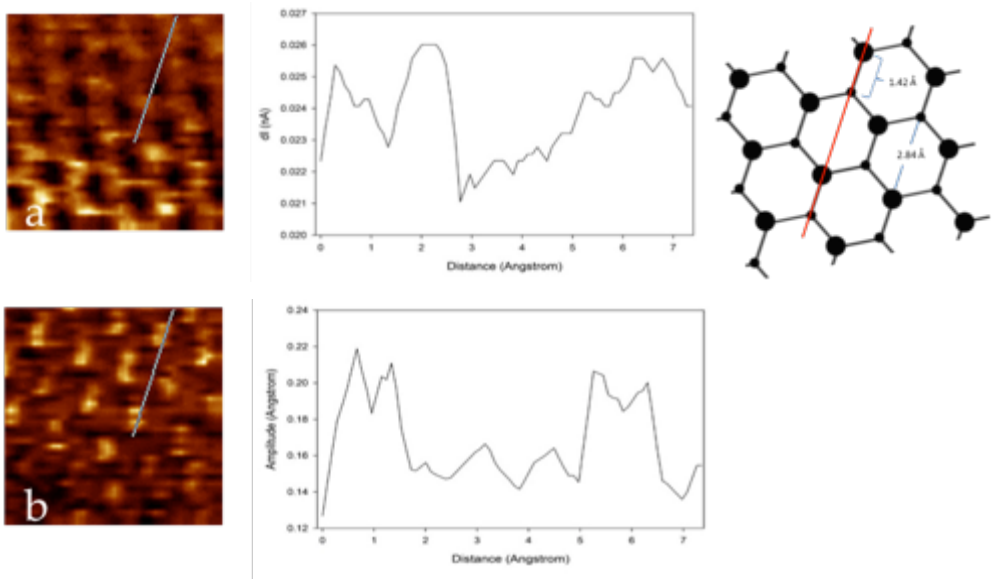


Şekil 82 Eşzamanlı (a) Faz (b) Salınım genliği (küvvet türevi) görüntüleri üzerinde aynı noktalardan alınmış profil grafikleri.

Şekil 82'de eşzamanlı faz ve salınım genliği görüntülerinde aynı noktalardan alınan profil çizgileri verilmiştir. Buna göre, her bir salınımda kaybedilen enerji sıralaması büyükten küçüğe B atomu, A atomu ve boşluk şeklindedir. Elde edilen değerler B atomu için 1.62 eV iken, A atomu ve boşluk için de sırasıyla 0.96 ve 0.74 eV şeklindedir.

Tünel akımı modülasyon genliği görüntüleri incelenip üç farklı bölge (A, B, boşluk) için azalım sabiti ve tünel bariyer yüksekliği hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar 1988 yılında Lang [Lang (1988)] tarafından öne sürülen formül vasıtasıyla elde edilmiştir;

$$\varphi = 0.95(\mathrm{dlnI}\ /\ \mathrm{dz})^2 = 0.95(\frac{1}{\mathrm{I}}\frac{\mathrm{dI}}{\mathrm{dz}})^2$$

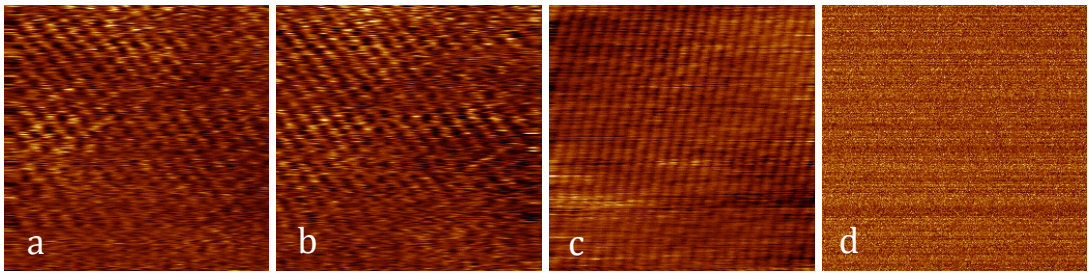


Şekil 83 Eşzamanlı (a) Tünel akımı modülasyon genliği (b) Salınım genliği (küvvet türevi) görüntüleri üzerinde aynı noktalardan alınmış profil grafikleri.

Elde edilen değerler, A atomu için bariz bir şekilde yüksek ve, B ve boşluk atomları için nispeten düşüktür. Bu değerler sırasıyla A, B ve boşluk atomları için 1.9 nm^{-1}, 1.3 nm^{-1}, 1.75 nm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Yerel elektronik durum yoğunluğu (LDOS) ile tünelleme azalım sabitinin ters anlam ifade ettikleri göz önünde bulundurulduğunda, B ve A atomlarının görüntüler üzerinden tanımlamamız bu elde edilmiş değerler ile örtüşmektedir. Öyle ki, beklendiği üzere B atomu yüksek yerel elektronik durum yoğunluğuna sahip olduğu için görece daha düşük tünelleme azalım sabitine sahiptir. Ayrıca, bizim elde ettiğimiz değerler, bundan önce alınmış ölçümlerle karşılaştırıldığında daha düşüktür. Bunun nedeni, iğne-yüzey mesafesinin bu değerlerin büyüklüğünde etkin olmasındandır. Öyleki, iğne- yüzey mesafesi büyüdükçe tünel bariyer yüksekliğinin artması beklenir. Bundan önce de bahsedildiği üzere, tarama sırasında iğnenin yüzeye çok yakın mesafede tutulduğunu değerlendirirsek, elde edilen azalım sabiti ve bariyer yüksekliği değerlerinin makul olduğu anlaşılacaktır.

Kuvvet/kuvvet türevi görüntülerindeki kontrast mekanizmalarına ışık tutabileceğini düşündüğümüz sabit yükseklik modunda da çalışmalar yapılmıştır. Sabit yükseklik modundaki taramaların tutarlılığını gözlemlemek için, her bir tarama çizgisinde gidişte tünel akımı geri-beslemesi ile görüntüleme yapılırken dönüşte ise yay/uç sabit yükseklikte tutulmak suretiyle (geri besleme kapalı) görüntülenmiştir.

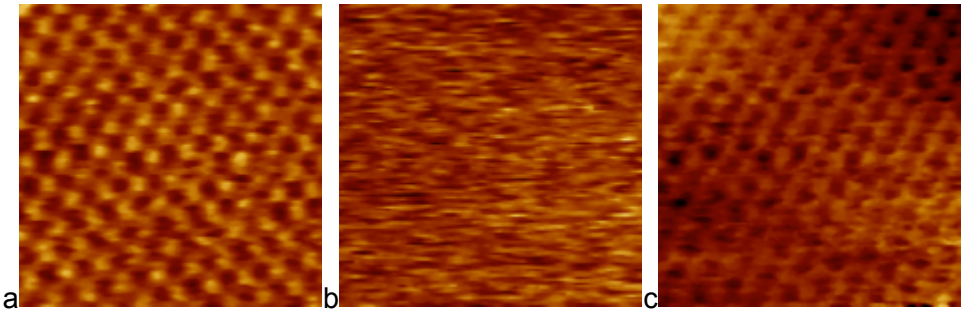
Böylelikle, aynı bölgede iki farklı tarama modu (sabit yükseklik & sabit akım) ile kuvvet/kuvvet türevi görüntüleri elde edilmiştir.



Şekil 84 Grafen yüzeyinin eşzamanlı AKM/TTM görüntüleri. (a) Sabit tünel akımı modda salınım genliği (kuvvet türevinin ölçüsü) (b) Sabit yukselik modda salınım genliği (kuvvet türevinin ölçüsü) (c) Sabit tünel akımı modda TTM topografisi (d) Sabit yükseklik modda TTM topografisi. Si iğne/yay ile alınmıştır. f= 51.4 kHz. 58 x 58 Å^2, $V_{örnek}$ = 50 mV, I_t = 0.2 nA, Serbest genlik A_0 = 0.32 Å$_{rms}$.

Şekil 84'de görüldüğü üzere, sabit yükseklikte elde edilen salınım genliği (kuvvet türevi) görüntüsündeki kontrastta sabit tünel akımında elde edilene kıyasen büyük bir fark görülmemektedir. Bu iki farklı modda elde edilen kuvvet türevi görüntülerinin birbirlerine benzer kontrast vermeleri göstermiştir ki; A ve B atomlarının durum yoğunlukları farkından oluşan elektrostatik kuvvet farkı bu tarama sırasında en etkin kuvvettir.

Yukarıdaki çalışmalara ek olarak, KBB yöntemi ile bakır üzerinde büyütülmüş grafenin, litografik yöntem ile SiO_2 alttaş üzerine aktarıldıktan sonra, alttaş yüzeyindeki grafenden bağlantı alınıp eş zamanlı AKM/TTM ile incelemeleri yapılmıştır. Bu çalışmayla, bakır alttaşının grafen yüzeyi incelemelerindeki etkisini araştırmak amaçlanmıştır. Bakır alttaşının grafen yüzeyi incelemelerinde iki temel etkisi olabileceği tartışılmaktadır [Dedkov vd. (2014)] [Sun vd. (2011)] Birincisi, grafen tabakasıyla alttaki bakır Kristal yapısının uyumsuz yerleşmesinden kaynaklanan Moire deseni gibi sonuçların ortaya çıkabileceğidir. İkincisi ise, bakırın yüksek elektron yoğunluğunun grafen tabakasının yerel durum yoğunluğunu (LDOS) etkilemesi ve ayrıca AKM/TTM nin tüm kanallarında gözardı edilemez bir etkileşime yol açmasıdır.

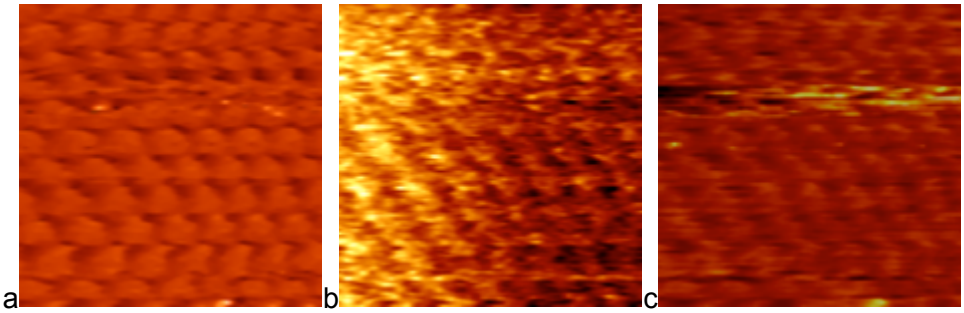


Şekil 85 SiO2 üzeri grafen yüzeyinin eşzamanlı AKM/TTM görüntüleri. (a) Tünel akımı modülasyon genliği (tünel bariyer yüksekliğinin ölçüsü) (b) Salınım genliği (kuvvet türevinin ölçüsü) (c) TTM topografisi. Si iğne/yay ile alınmıştır. *f*= 18.340 kHz. 25 x 25 $Å^2$, $V_{örnek}$ = -850 mV, I_t = 0.15 nA, Serbest genlik A_0 = 0.22 $Å_{rms}$.

Şekil 85'de SiO_2 üzeri grafen yüzeyinin eşzamanlı AKM/TTM incelemelerinin sonuçları görülmektedir. TTM topografi ve tünel akımı modülasyon genliği kanallarında atomik çözünürlük elde edilirken, salınım genliği kanalında (kuvvet türevi) atomik yapılar gözlemlenememiştir. Bunun nedeni, tarama sırasında azalan sinyal gürültü oranıdır. TTM topografi ve tünel akımı modülasyon genliği (tünel bariyer yüksekliği) kanallarında, bakır üstü grafen incelemelerine benzer bir şekilde grafen tabakanın altıgen (peteğimsi) yapısındaki altı karbon atomundan üç tanesi (B atomları) diğer üçüne (A atomları) nispeten yüksek görünmektedir. Dolayısıyla, incelemelerimizde ki A ve B atomlarının farklı yükseklikte görüntülenmelerinin en muhtemel nedeni, üstüste büyütülmüş iki grafen tabakasının kaymış yerleşmesidir.

Ayrıca, bir başka iki boyutlu malzeme Bi_2Te_3 yüzeyinde eşzamanlı TTM/AKM ile görüntüleme yapılmıştır. Bi_2Te_3 örneği, sentetik olarak üretilmiş Bi_2Te_3 peletin yüzeyinden katman ayırmak suretiyle görüntülemeye hazır hale getirilir.

Şekil 86'da Bi_2Te_3 yüzeyinin eş-zamanlı AKM/TTM ile elde edilmiş yüksek çözünürlüklü görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler Si uç/yay kullanılarak elde edilmiştir. TTM Topografisi, Tünel akımı modülasyon genliği ve salınım genliği kanallarında atomik düzeyde çözünürlük elde edilmiştir.



Şekil 86 Bi_2Te_3 yüzeyinin eşzamanlı AKM/TTM görüntüleri. (a) Tünel akımı modülasyon genliği (tünel bariyer yüksekliğinin ölçüsü) (b) Salınım genliği (kuvvet türevinin ölçüsü) (c) TTM topografisi. Si iğne/yay ile alınmıştır. *f*= 24.807 kHz. 35 x 35 $Å^2$, $V_{örnek}$ = -1 V, I_t = 0.25 nA, Serbest genlik A_0 = 0.69 $Å_{rms}$.

Bi_2Te_3 iki boyutlu malzemeler grubundan trigonal örgü yapıya sahiptir ve örgü sabiti taramalar ile uyumlu bir şekilde 4.38 Å'dır. Bi_2Te_3 yüzeyinin atomik seviyedeki yüksek hareketliliğinden (diffusion) dolayı aynı bölgenin değişik parametrelerle tekrar tekrar incelenmesi mümkün olmadığından değişik parametrelere bağlı inceleme yapmak mümkün olmamıştır. Yüzeyin bu özelliği görüntülemeyi de çok güçleştirmiştir.

Sonuç olarak, bu projede grafenin eş-zamanlı AKM/TTM ile incelenmesine yönelik hedeflere ulaşılmıştır. Hem görüntüleme hem de kuvvet-uzaklık spektroskopisi deneyleri ile yüzey incelenmiş, AKM ve TTM'de kontrast mekanizmalarına ışık tutacak bulgular elde edilmiştir. Bu çalışmalar çeşitli konferanslarda sözlü ve poster sunumları şeklinde sunulmuş olup, makale olarak yayınlanmasına yönelik çalışmalarımız da sürmektedir.

4.12 Grafen/Bakır sisteminde Foton TTM çalışmaları

Proje önerisinde grafen/Cu sisteminin tünelleme eklemi altında foton çıkışı özelliklerinin çalışılacağından bahsedilmiştir. Bu çalışma özetle şu prensip ve metodolojiye dayanmaktadır: TTM'de tünelleme ekleminden geçen elektronlar gerçekte hiç bir zaman elastik olarak tünellemezler. Tünelleme işlemi sırasında eklemde ortaya çıkan çeşitli sebeplerle elastik olmayan tünelleme yaparlar. Ancak elektronların bu işlemde kaybettikleri enerjiler çok küçük mertebelerdedir ve genellikle oda sıcaklığında yapılan TTM deneylerinde bu kayıplar yok kabul edilir. Ancak Au ya da Cu gibi metal yüzeylerinde bulunan serbest elektron durum

yoğunlukları, tünelleyen elektronlar sebebi ile uyarılabilir ve yüzey plazmon polaritonları oluşur. Oluşan bu plazmonlar radiatif ya da radiatif olmayan proseslerle sönümlenebilirler.

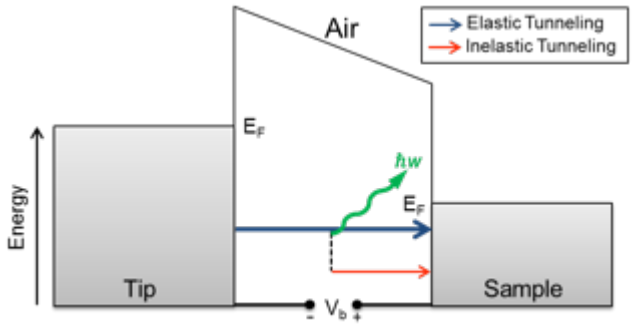
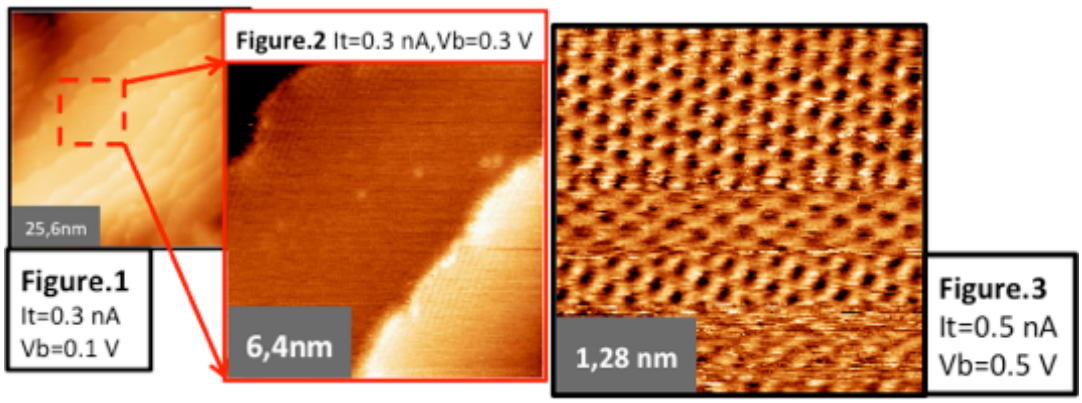


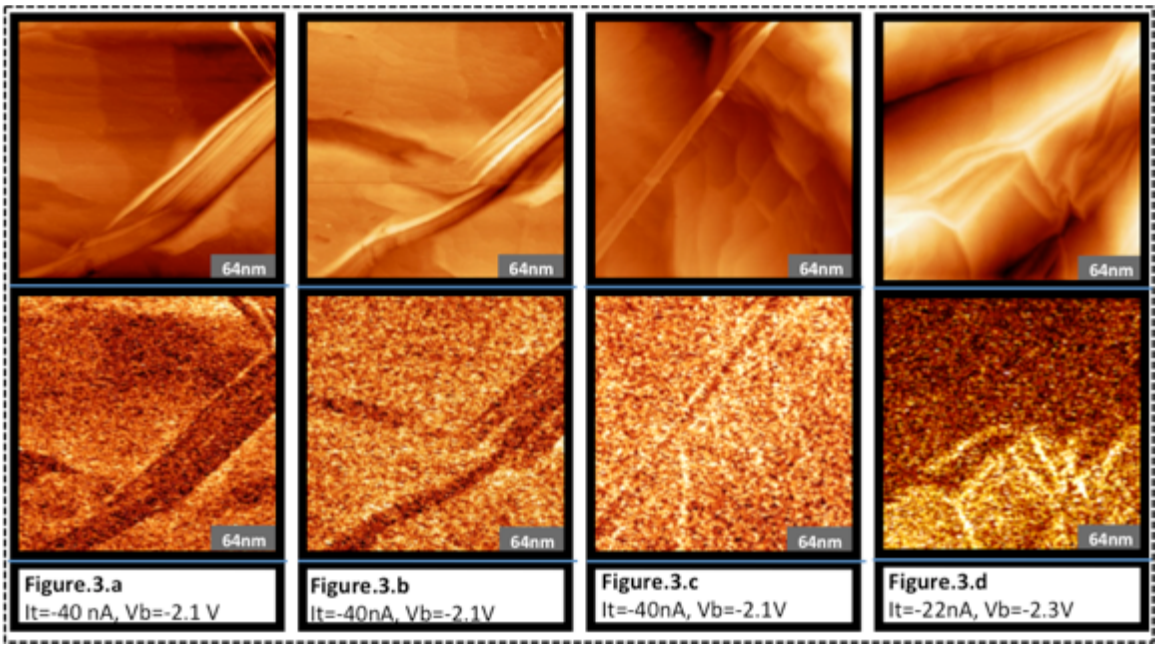
Figure 1.3 : Sketch of inelastic tunnelling and photon emission

Altın yüzeyinde oluşan plazmonlar ciddi derecede radiatif sönümlenmeye maruz kaldıklarından oda koşullarında dahi tünelleme eklemlerinden foton çıkışı gözlemlenebilmektedir. Cu yüzeyleri atmosferik koşullarda oksitle kaplı olduklarından benzer deneyler Cu yüzeylerinde ancak ultra yüksek vakum koşullarında gerçekleştirilebilir. Ancak bizim hazırladığımız bakır yüzeyleri grafen ile kaplı olduklarından ve bu katman tek atomdan oluştuğundan yüzeye TTM iğnesi ile tünelleme ekleminde enjekte edilen elektronların Cu-Grafen ara yüzeyinde olan elektron durum yoğunluklarını uyarma olasılığı vardır. Uygun bakır yüzeyleri (111 gibi) elde edilebildiği takdirde bu yüzeylerden TTM iğnesi altında foton çıkışının gözlemlenmesi olasılığı vardır. Bu sebeple hazırlanan yüksek kaliteli grafen/Cu örnekleri fTTM ile incelemiştir.



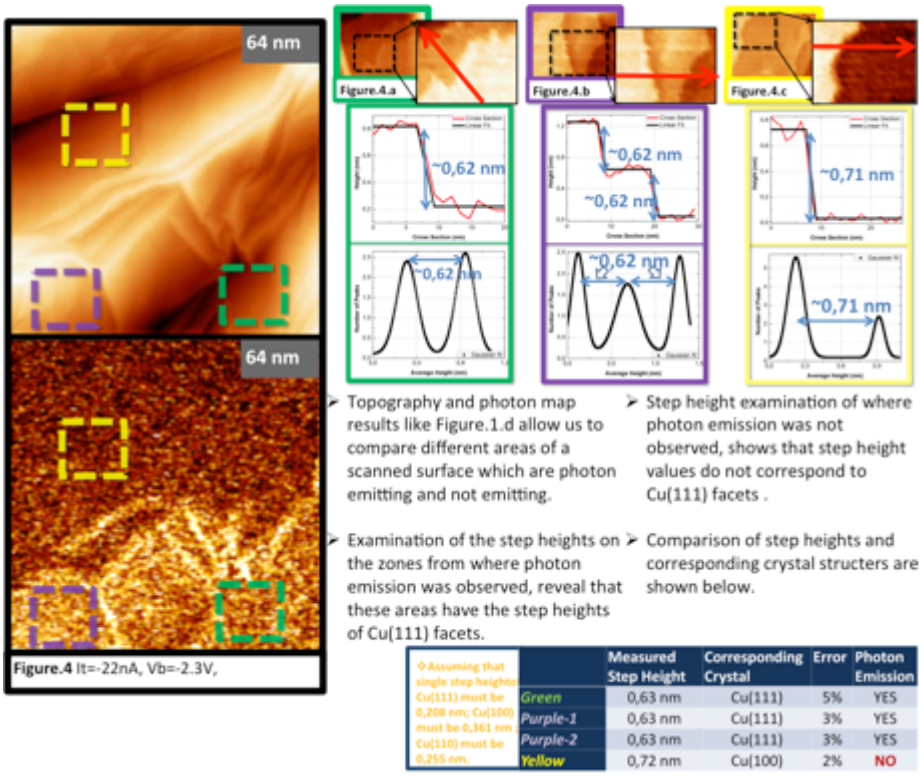
Şekil 87 fTTM ile normal tünelleme koşullarında görüntülenmiş G/Cu yüzeyi.

Şekil-87'de gösterilen örnek gibi pek çok örnek hazırlanmıştır. Bu örneklerden birisinde tünelleme koşulları Cu yüzeyinde bulunan plazmonları uyarabilecek enerjilere çıkartıldığında aşağıda bir örneği gösterilen veri seti elde edilebilmiştir:



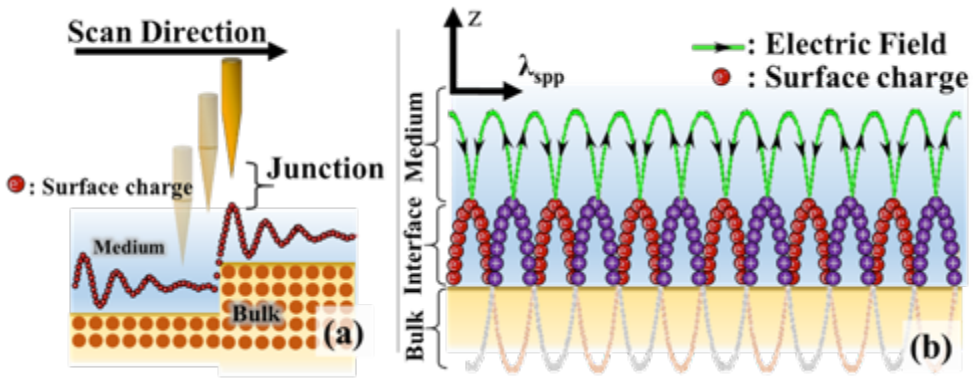
Şekil 88 (üst panel) TTM topografyası, (alt panel) eş zamanlı olarak her noktada femto watt dedektörle ölçülen ve tünelleme ekleminde çıkan fotonların haritası. Alt panellerde verilen veride daha parlak olan bölgeler daha fazla foton çıkışını ifade etmektedir.

Şekil-88'de görüldüğü üzere öncelikle yüzeyden (tünelleme ekleminden) (elastik olmayan tünelleme prosesi sebebi ile oluşan) foton çıkışını gözlemlemek mümkündür. Bu literatürde bir ilktir. Yüzeyin foton çıkan ve çıkmayan bölgelerinin yüzey topografyası ile karşılaştırılması ile gözlemlenen teraslarının hangi kristal yönelimlere karşılık geldiği tespit edilebilmektedir:



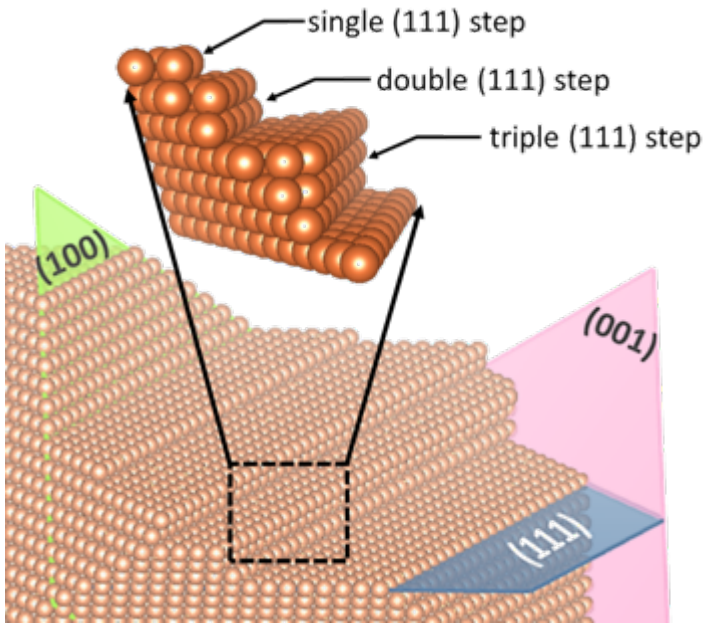
Şekil 89 Foton çıkan ve çıkmayan bölgeler daha yakından incelenerek Cu teraslarının basamak yükseklikleri ölçülmüştür. Foton çıkışı gözlemlenen bölgelerin Cu(111) yüzeyleri olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Bu sonuçlar oda koşullarında Cu(111) yüzeyinde bulunan iki boyutlu elektron durum yoğunluğunun grafen tarafından yok edilmediğini, dahası bu durumun ara yüzey elektron durum yoğunluğu olarak korunduğunu göstermektedir. Yüzeyden foton çıkışına sebep vereme ihtimali olan kollektif elektron durum hareketleri şekil 90da gösterilmiştir.



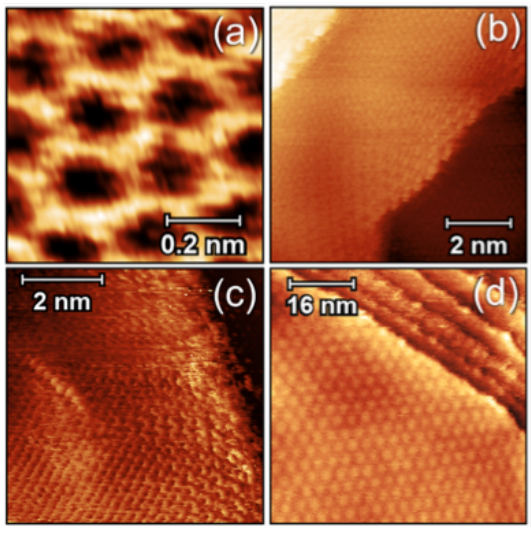
Şekil 90 (a) lYerel yüzey plazmonları (localised surface plasmons (LSP)) ve (b) yüzey plazmon polaritonları (surface plasmon polaritons (SPP)) gösterilmiştir.

Bakır yüze6inde elektron durum yoğunlukları yğzey fasetlenmesine göre değişmektedir. Yüzey fasetlenmesi TTM datasından basamak yükseklikeri analzi ile bulunmaktadır.

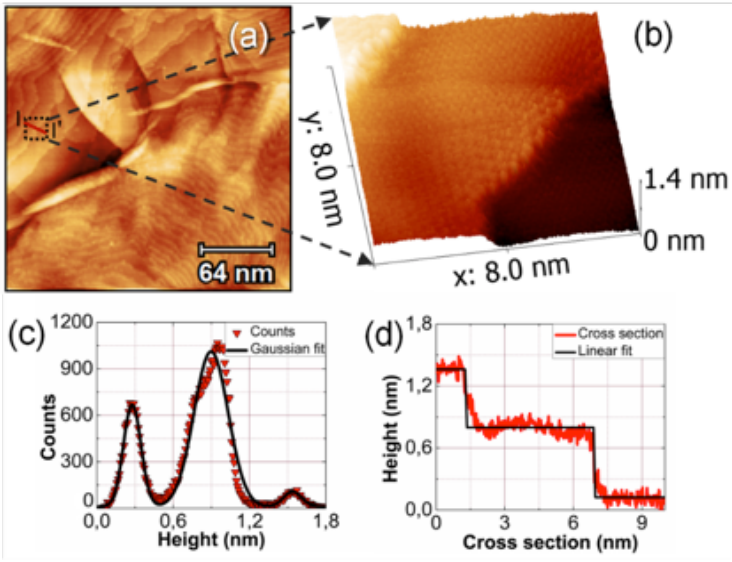


Şekil 91 Cu(111) kristalinin farklı fasetlerinin model üzerinde gösterimi.

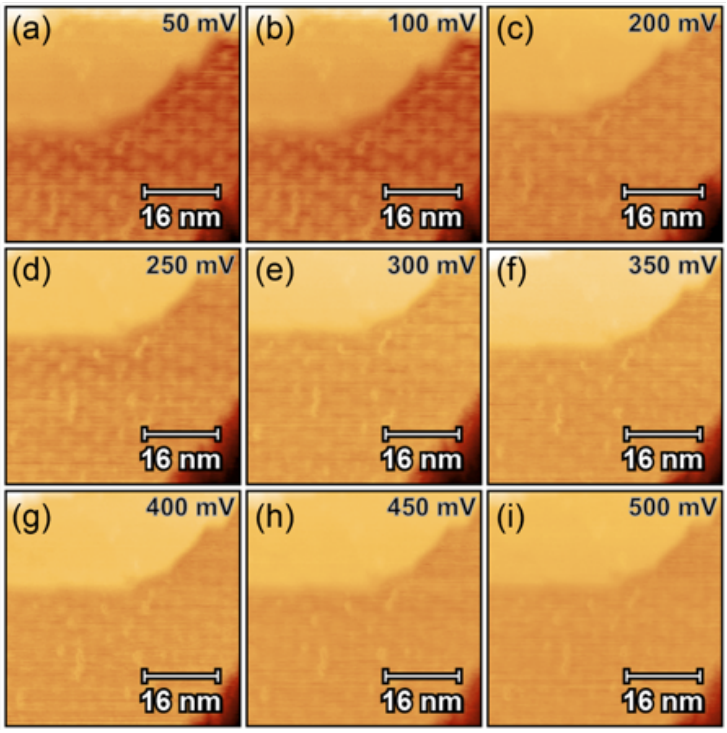
Aşağıda verilen şekillller 92 ve 93 analiz ettiğimiz pek çok datadan bazılarını göstermektedir.



Şekil 92 Grafen/bakır sisteminde yapılan TTM analizlerinden bazıları. It=450 pA ve V_b=50mV (a) Grafen'nin bakır zerindeki bal peteği (b) bakır basamağı üzerinden sürekli olarak büyüyüne grafen katmanı ve alt tabak ile oluşturduğu yerel moire deseni (c) *Başka bir süper periodik yapı* (d) ve bi diğer bölgede luşan moire deseni.

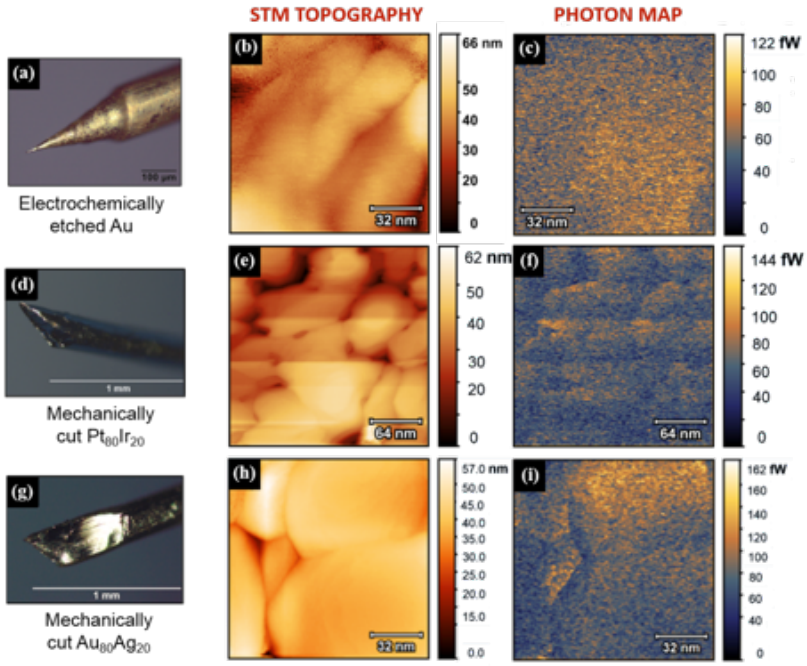


Şekil 93 Yerel basamak yükseklik analizi.

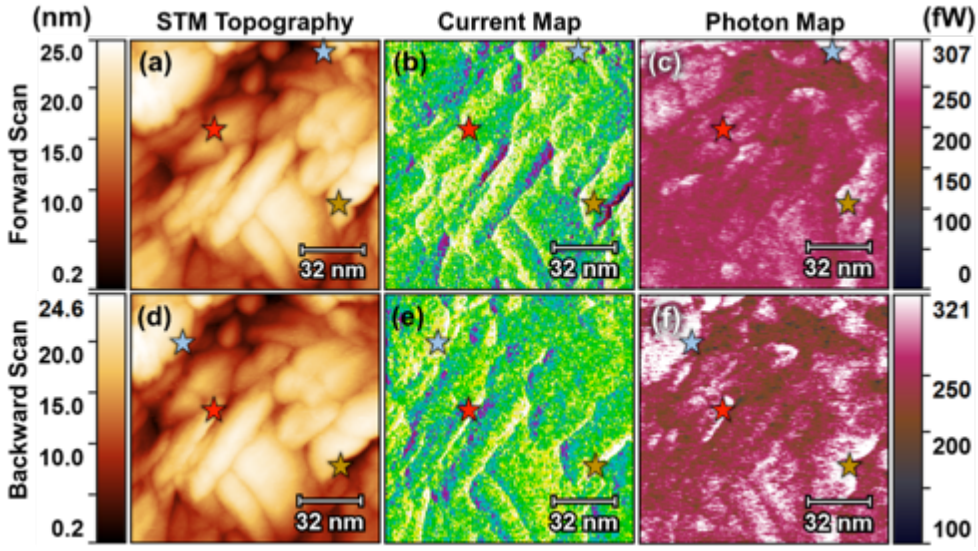


Şekil 94 Grafen/bakır sisteminde luşan moire deseninin korrugasyonu tünelleme eklem voltajına göre farklılıklar göstermektedir.

Grafen/bakır sisteminden önce fTTM 109T687 numaralı projemiz kapsamında geliştirilen iğneler, Au yüzeyleri ile kontrol denylerine tabi tutulmnuşlardır. Au üzerinde yapılan fTTM ölçümlerinden bazı örnekler aşağıda verilmiştir.

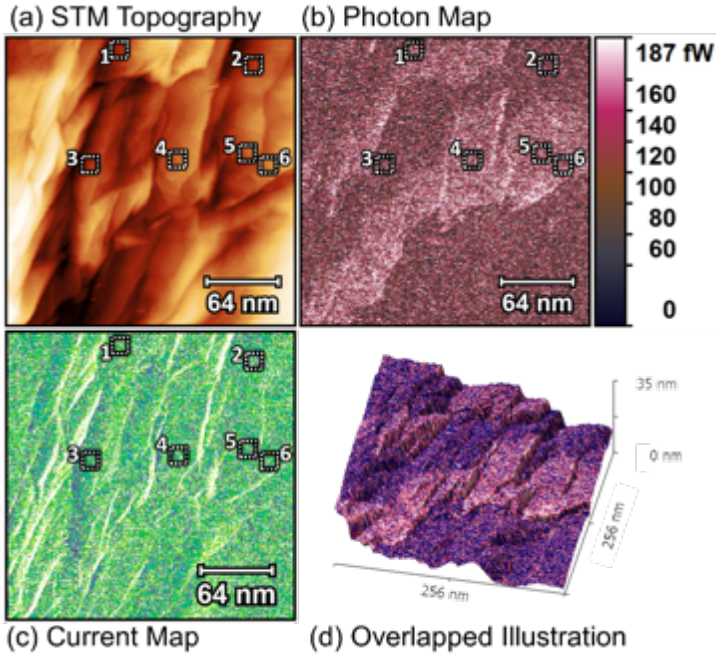


Şekil 95 (a, d, g) Au/Mica örnekler üzeridne eş zamanlı TTM ve fTTM ölçümleri. (b, c) I_t= 22 nA and V_{bias}=-1.8 V, (e, f) I_t= 30 nA and V_{bias}=-1.8 V, (h, i)) I_t= 22 nA ve V_{bias}=-1.7 V



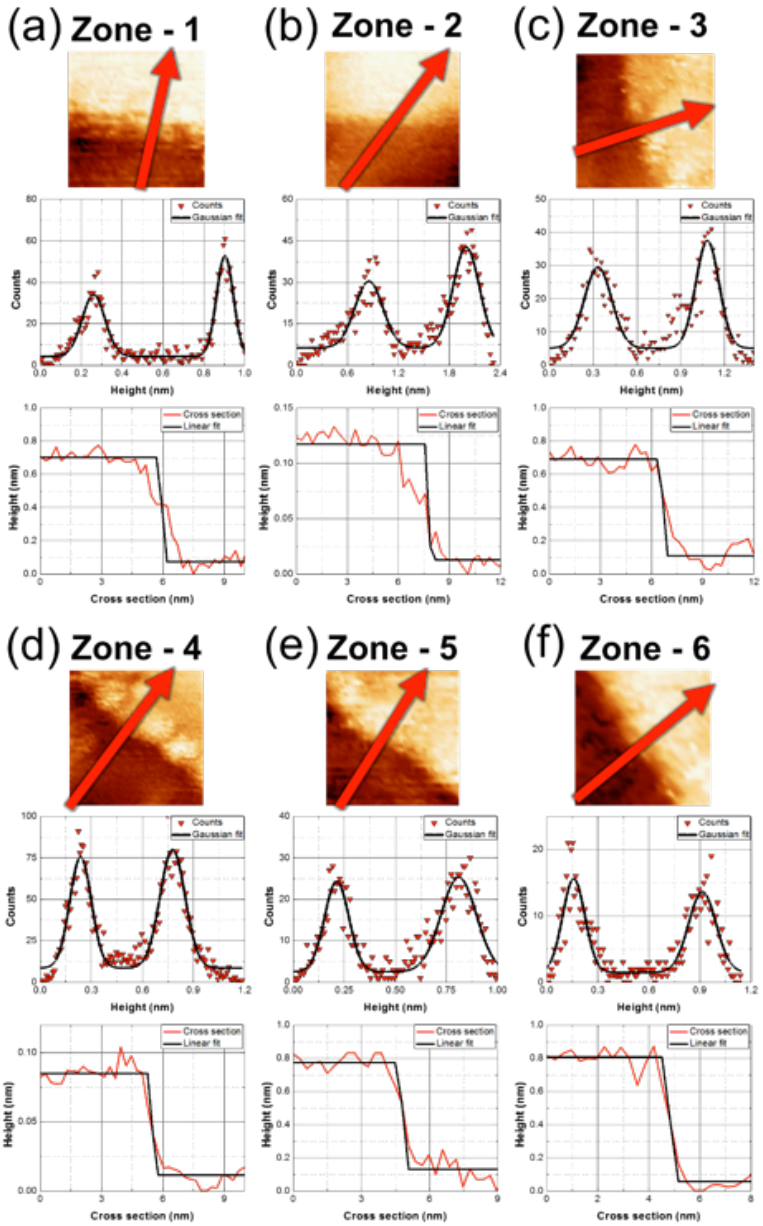
Şekil 96 Au/Cr/Mica numuneler üzerinde eş zamanlı TTM ve fTTM ölçümleri. I_t= 25 nA and V_{bias}=-1.5 V.

Son olarak aşağıda grafen/bakır sisteminde foton çıkışına sebep olan Cu(111) bölgelerini içeren oldukça farklı bir fTTM ölçümü sunulmuştur:



Şekil 97 (a) TTM görüntüsü, (b) aynı bölgenin foton haritası, (c) aynı bölgenin tünelleme akım haritası (d) topografi üzerine foton haritasının geçirilmiş halde olan üç boyutlu veri. (It=33 nA and Vb= -2.1V). 1-6 arası işaretlenen bölgelerin basamak yükseklik analizi aşaıdaki figürde verilmiştir.

Bu resimdeki altı ayrı bölge ayrı ayrı yükseklik analizine tabi tutulmuştur:



Şekil 98 Şekil 97'den alınan bölgelerin yerel yükseklik analizleri.

Tablo 4 Basamak yükseklik verisi: d_h ve d_{cs} histogram ve çizgi analizi ile elde edilen basamak yükseklikleri. d_{calc} hesaplanan bakamak yüksekliği ε_h ve ε_{cs} ilgili hata payları.

Zone	d_h (nm)	d_{cs} (nm)	d_{calc} (nm)	n	Facet	ε_h (%)	ε_{cs} (%)	PE
1	0,646	0,628	0,627	3	Cu(111)	3,1	0,2	Yes
2	1,150	1,047	1,086	4	Cu(100)	5,9	3,6	No
3	0,756	0,737	0,724	2	Cu(100)	4,4	1,7	No
4	0,540	0,583	0,628	3	Cu(111)	14	7,1	Yes

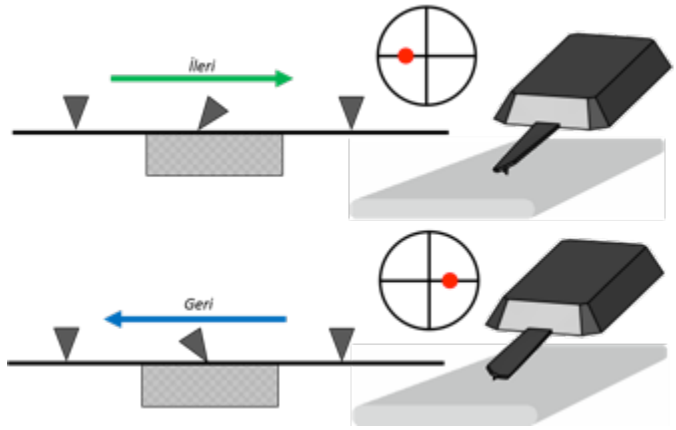
5	0,605	0,315	0,628	3	Cu(111)	3,5	2,3	Yes
6	0,761	0,749	0,836	4	Cu(111)	9	10	Yes

Sonuç oalrak foton çıkışı Cu(111) bölgelerinde olmaktadır ve bunun bu yüzeyde bulunan serbest elektron durum yoğunluğundan kaynaklandığını düşündürecek güçlü veriler elde edilmiştir.

4.13 Sürtünme Kuvet Mikroskopisi (Friction Force Microscopy (FFM)) çalışmaları:

Sürtünme kuvvet mikroskopisi:

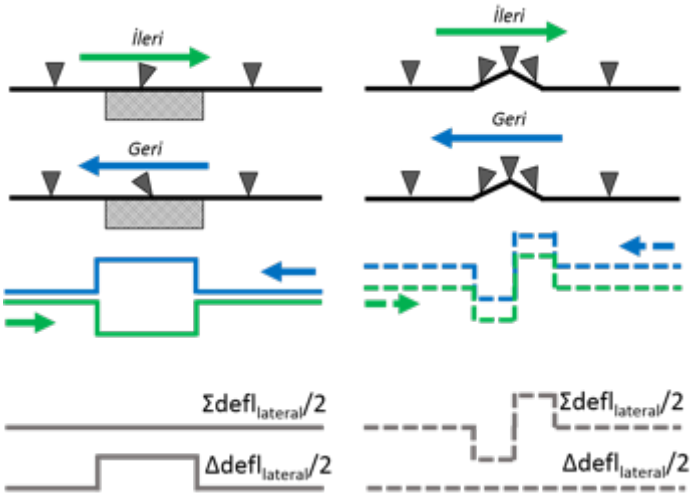
İlk olarak Sürtünme Kuvvet Mikroskobunun (SKM) çalışma prensibi ve teorisi çalışıldı. Bu yöntem özel bir Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) ucu kullanarak mümkündür. Öncelikle standart prosedür takip edilecek AKM ucu ile yüzeye kontak hale gelinir. Daha sonra uç yanal yönde hareket ettirilerek standart foto-diyot ile yanal hareketi sonucu uçta meydana gelen bükülme miktarı ölçülür. Şekil-99 bu ölçümün şematiğini göstermektedir.



Şekil 99 Sürtünme Kuvvet Mikroskobunun çalışma hareketinin şematiği.

Yukarıda bahsedilen tarama modu sayesinde AKM ucu yüzey üzerinde gezdirilir ve aralarında oluşacak olan sürtünme kuvveti sebebiyle uç yanal yönde bükülmüş olur. Fakat bu yanal yönde bükülme hareketi sadece sürtünme sebebiyle oluşmayıp, topografik sebepler ile de meydana gelebilir. Bu ikisini birbirinden ayırmak oldukça önemlidir. Her yanal bükülme hareketi sürtünmeden kaynaklanmayacağı

için, ek faktörler göz ardı edilirse hatalı sürtünme değerleri ölçülür. Sürtünme ve topografik sebepler ile oluşan yanal bükülmeleri birbirinden ayırmak için, AKM deney düzeneği üretici şirketiyle (Nanosurf AG, Switzerland) birlikte çalışılarak bir yöntem belirlendi. Aşağıdaki Şekil-100'de sürtünme ve topografik sebepli olası yanal bükülmelerin çizimi gösterilmiştir. Bu yöntem temelde yüzeyi iki yönde de tarayıp elde edilen iki farklı harita ile matematiksel işlemler yaparak, sürtünme tabanlı ve topografi tabanlı yanal bükülmelerin ayırt edilmesine dayanır. Sadece sürtünme tabanlı yanal bükülmeyi elde etmek için; İleri ve Geri yöndeki taramalar birbirinden mutlak değer içinde çıkartılıp ikiye bölünür. Elde edilen harita sadece sürtünmeden kaynaklı yanal bükülmeleri içermektedir ve elde edilmek istenen gerçek değer budur.



Şekil 100 Sürtünme ve topografik sebepler ile oluşabilecek olası yanal bükülme hareketi, iki farklı durumda da taramalar sonucu oluşan profiller ve bunları birbirinden ayırmak için gereken formüller gösterilmiştir.

Yukarıda bahsedilen hareket sonucunda ölçülen ve kaydedilen değer foto-diyot üzerindeki lazer ışınının sapması sonucu oluşan voltaj farkıdır. Bu değerden yola çıkarak uç ile taranan yüzey arasındaki sürtünme kuvveti hesaplanmalıdır. Bu hesap için ihtiyacımız olan iki değer foto-diyotun yatay hassasiyeti (S_l), her birim voltaj değerinin uçtaki kaç birim bükülme miktarına karşılık geldiği, ve ucun yatay kuvvet sabiti (k_l), uçta meydana gelen her birim yatay bükülme miktarı için kaç birim Newton kuvvet gerektiğidir. Bu dönüşüm aşağıdaki denklem ile gösterilebilir. Burada ΔV ile gösterilen, foto-diyot ile ölçülen ve yukarıda belirtilen sadece sürtünme etkisinden dolayı olanları ayırmak için gereken matematiksel hesaplar sonucu elde edilen voltaj değeridir.

$$F_s = k_l S_l \Delta V \qquad (1)$$

Foto-diyotun normal yöndeki hassasiyeti AKM ile kuvvet-uzaklık spektroskopisi ile kolayca bulunabilmektedir. Fakat sürtünme ölçümlerinde biri ilgilendiren değer yatay hassasiyettir. Fakat normal hassasiyet (S_n) bulunduktan sonra analitik yöntemler ile yapılan düzeltmeler sonucu yatay hassasiyet de elde edilebilir. Aşağıda bu hesap için elde edilen denklem bulunmaktadır.

$$S_l = \frac{E\left(h+\frac{t}{2}\right)}{2GL} S_n \qquad (2)$$

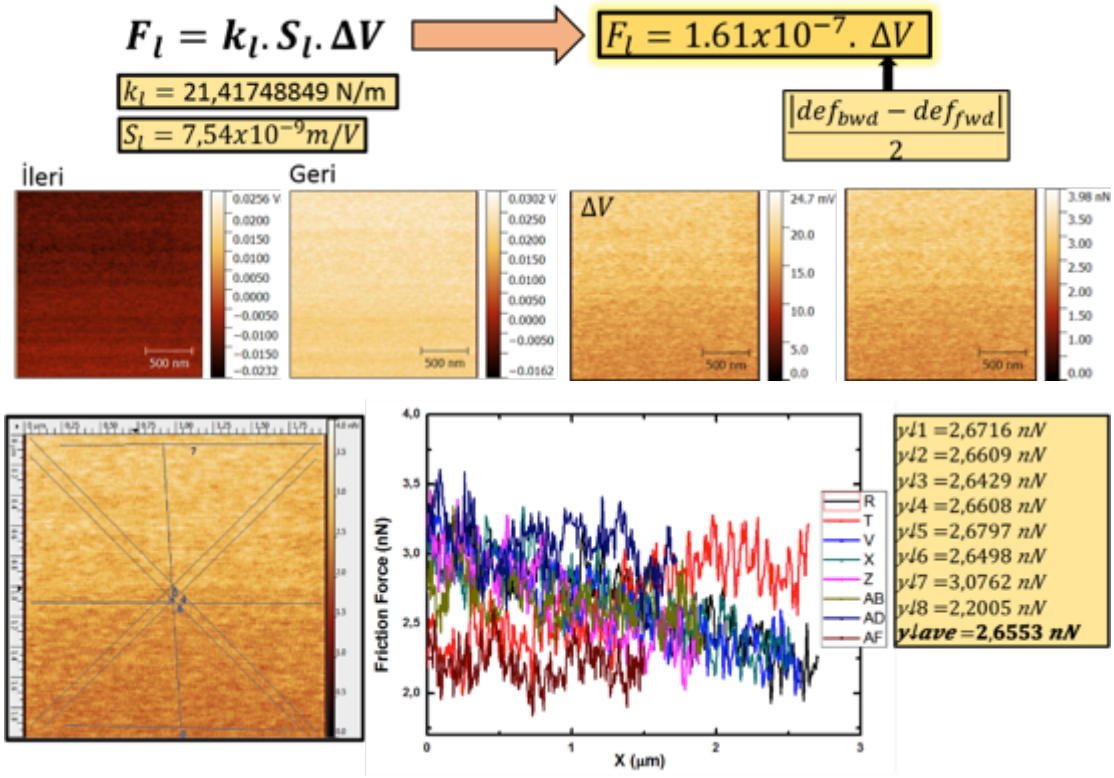
Burada E Young modülü, h yükseklik, t kalınlık, G kayma modülü, L uzunluk belirtir.

Diğer ihtiyacımız olan değer ucun yatay kuvvet sabitidir. Bu değer de ucun boyutları kullanılarak analitik olarak hesaplanabilir. Aşağıdaki denklem kullanılarak hesap yapılabilir.

$$k_l = \frac{Gwt^3}{3L\left(h+\frac{t}{2}\right)^2} \qquad (3)$$

Burada (2) numaralı denklemdeki sembollere ek olarak w genişlik belirtmektedir.

Bütün bu hesaplar sonucunda (1) numaralı denklemdeki ilgili yerlere (2) ve (3) numaralı denklemlerden elde edilen değerler konularak ölçülen voltaj değeri gerçek sürtünme kuvveti değerine dönüştürülür. Söz konusu deneylerde kullanılan AKM ucumuz için elde edilen değerler ve bu değerler ile Si(111) kristali üzerinde yapılan test ölçümleri aşağıdaki Şekil-101'de gösterilmiştir.

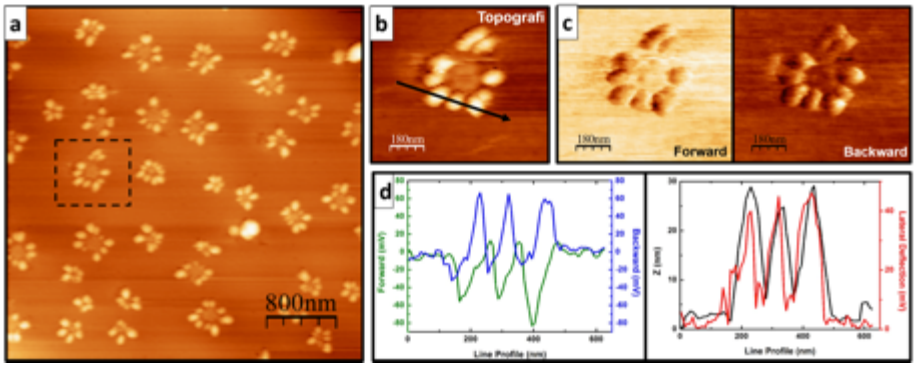


Şekil 101 Sürtünme kuvveti elde etmek için gereken katsayılar ve bu denklem kullanılarak Si(111) kristali üzerinde yapılan kalibrasyon ölçümleri gösterilmiştir.

G/Cu üzerinde Sürtünme Kuvvet Mikroskobu Çalışması:

Öncelikle bakır üzeri silikon-oksit çiçeksi yapılar sürtünme kuvvet mikroskobuyla incelenmiştir. Yüzeyde grafen olmadığı için bu parçacıkların bakır üzerinde durdukları aşikardır ve sürtünme farkı ölçülebilmelidir.

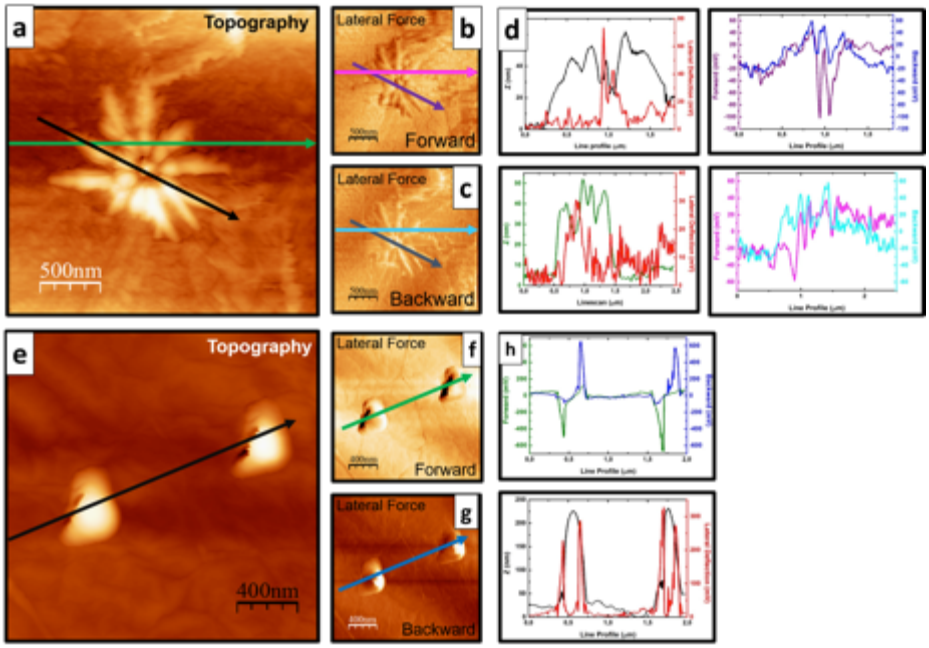
Şekil-102'de bu çalışmanın sonucunu verilmiştir. (d) panelindeki birinci grafikte sağa ve sola taramaların aynı yerinden alınan profiller birlikte gösterilmiştir. Burada da görülebildiği üzere, bu iki profil beklediğimiz gibi birbirinin tersidir. Yani AKM ile sürtünme ölçülebilmektedir. İkinci grafikte de yukarıda bahsedilen matematiksel işlemler ile topografi ve sürtünme profilleri karşılaştırılmıştır. Bu grafikten çıkan sonuç; sürtünme silikon yapıların olduğu yerde bakıra göre daha fazladır. Topografik olarak yüksek olan yerlerde (silikon parçacıklarda) sürtünme de artmaktadır.



Şekil 102 (a) Geniş alan kuvvet mikroskobu topografisi. (b) Çiçeksi yapılardan birine yapılan yakınlaştırılmış (zoom) tarama. (c) Yakınlaşılan taramanın (zoom in) yatay kuvvet ölçümleri ve (d) oklarla gösterilen yerlerden alınan profiller ve sürtünme hesabı grafikleri.

Bu farkın ölçülebildiğinin görülmesini takiben Grafenli ve silikon-oksit parçacıklı örneklere geçilmiştir. Bu aşamada iki tip örnekle çalışılmıştır; bunlardan birisi dendritik yapıdaki, diğeri ise nokta gibi olan parçacıklar üzerindedir. Şekil-103 (a) ve (e) bölümlerinde ölçüm yapılan yerlerin topografi haritaları gösterilmiştir. Dendritik yapı üzerinde iki farklı yerden profil alınarak hesap yapılmış ve sonuçları Şekil-103 (d)'de gösterilmiştir (siyah ve yeşil oklar). Siyah ok doğrultusunda yapılan ölçümlerde sürtünme artışı sadece dendritik yapının merkezinde vardır. Kollarının bulunduğu kısımda sürtünme farkı gözlenmemiştir. Yeşil ok ise dalların eklem bölgelerinin üzerinden geçecek şekilde alınmış ve burada sürtünme farkı gözlenmiştir. Nokta şeklindeki yapı üzerindeki ölçümler de Şekil-103 (h) de gösterilmiştir. Bu ölçümlere göre nokta şeklindeki silikon-oksit parçacıklar ile grafen yüzeyi arasında sürtünme farkı yoktur. Sadece oldukça yüksek (> 200 nm) olan bu parçacıkların kenarlarında sürtünme artışı gözlenmiştir ve bu beklenen bir durumdur.

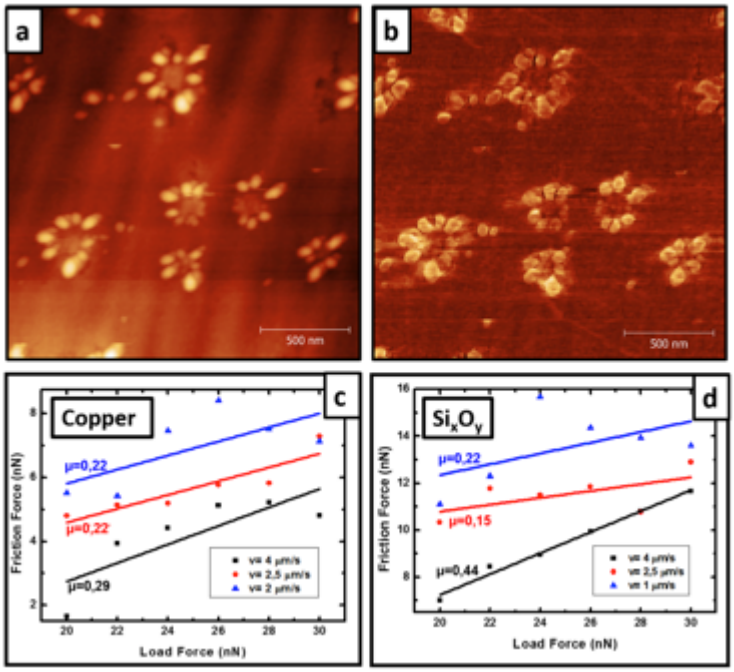
Buradan çıkarılan sonuç, silikon-oksit yapıların grafenin altında kaldığı/durduğu ve sadece dallanmanın merkezi yada eklem bölgelerinde grafeninin üzerine çıkmaya çalıştığı veya grafeni patlattığıdır.



Şekil 103 (a, e) Geniş alan kuvvet mikroskobu topografileri. (b, c, f, g) Silikon-oksit yapılara yapılan yakınlaştırılmış taramanın yatay kuvvet ölçümleri ve (d) oklarla gösterilen yerlerden alınan profiller ve sürtünme hesabı grafikleri.

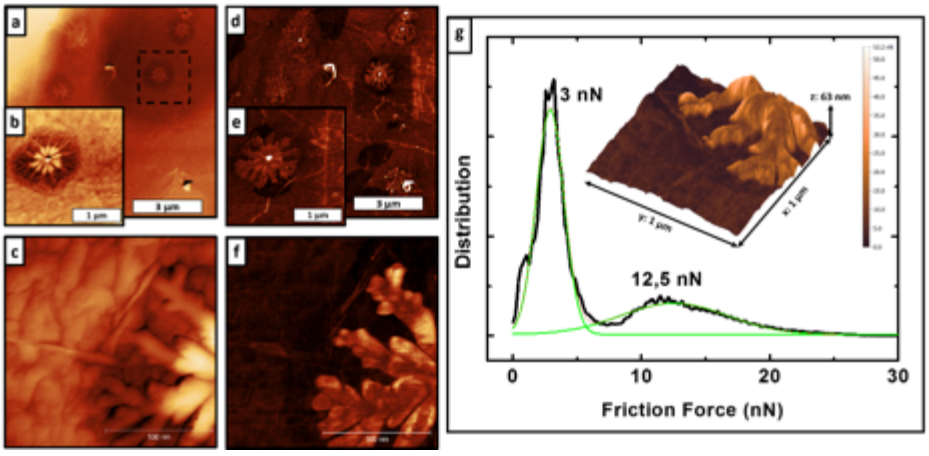
Bu çalışmadaki öncelikli amacımız, KBB prosesi sırasında örnekler üzerinde üretilen Silikon-Oksit nanoparçacıkların Grafen yüzeyinde mi yoksa Grafen-Bakır arayüzünde mi olduğunu anlamaktır. Sürtünme Kuvvet Mikroskobu bu çalışma için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Her malzemenin ve yüzeyin sürtünme katsayısı karakteristik bir özellik olduğu için, taranan yüzeyin sürtünme özelliklerine bakarak yüzeydeki malzeme farkları gözlenebilir. Bakır üzeri Grafen'in sürtünme özellikleri literatürde çokça çalışılan bir konudur. Bu sebeple örneklerimizin Silikon nanoparçacık olmayan bölgelerinde (Grafen üzerinde) yapılan sürtünme deneyleri sistemimizin güvenilirliğini doğrulamıştır.

İlk olarak Grafen olmayan sadece Bakır üzerin Silikon nanoparçacıkların sürtünme karakterizasyonu yapıldı. Böylece ürettiğimiz nanoparçacıkların sürtünme özelliklerini öğrendik. Şekil-104'de farklı yükleme kuvveti ve farklı tarama hızlarında yapılan deney sonuçları verilmiştir. Bu sayede hangi tarama parametreler altında silikon nanoparçacıkların sürtünme kuvvetlerinin kaç çıkması gerektiğini öğrendik.



Şekil 104 Bakır üzerin Silikon-oksit nanoparçacıkların (a) topografi ve (b) sürtünme kuvveti haritaları gösterilmiştir. Farklı yükleme kuvvetleri ve farklı tarama hızlarında deneyler yapılıp (c) bakır ve (d) silikon-oksit parçacıklar üzerinde ayrı ayrı karaterizasyon grafikleri gösterilmiştir.

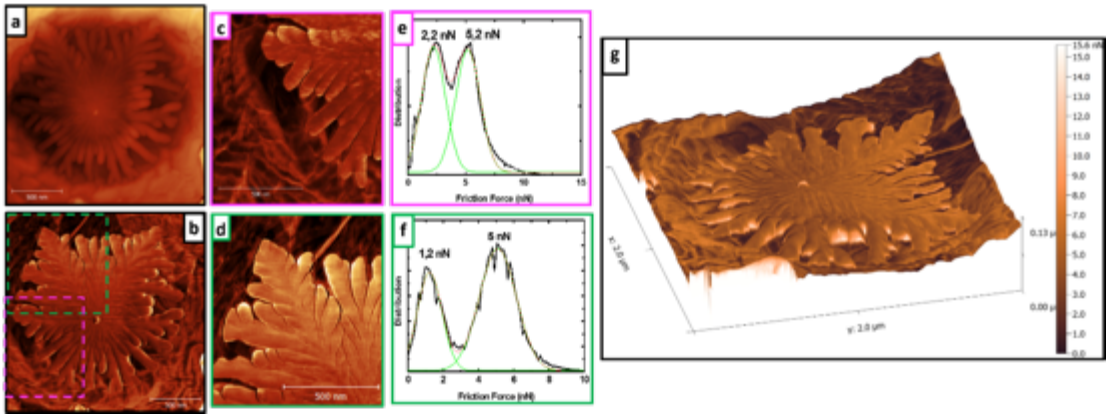
Deneylerin devamında Grafenli silikon-oksit nanoparçacıkların olduğu örneğe odaklandık. Birçok farklı örnekte birçok farklı tipte silikon-oksit nanoparçacıklar tarandı. Bu taramalar sonucunda ölçülen sürtünme değerleri genellikle iki farklı değer civarında dağılım göstermektedir. Bunlardan ilki sadece silikon parçacıkların üzerinde ölçülen değer civarında olup 10-14 nN arasında çıkmaktadır.



Şekil 105 (a,b,c) Topografi ve buna karşılık gelen (d,e,f) sürtünme haritaları gösterilmiştir. (g) sürtünme haritası üzerindeki histogram grafiği yüzeydeki sürtünme

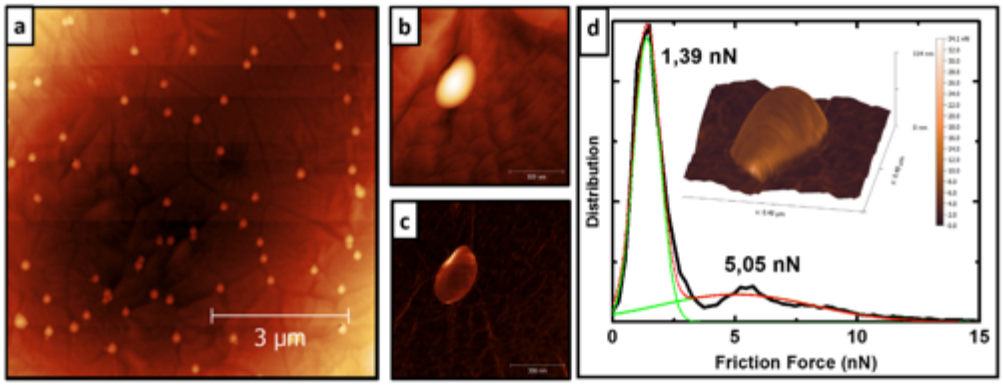
kuvvet dağılımını göstermektedir. İnset olarak koyulan resimde ise sürtünme haritası topografi haritası üzerine renk skalası olarak kaplanmıştır.

Şekil-105'te gösterilen grafik sürtünme haritası üzerindeki kuvvet dağılımını göstermektedir. Bu grafiğe göre yüzeyin genelinde iki farklı sürtünme kuvvet değeri hakimdir. Bunlardan 3 nN değerine karşılık gelen haritanın arka planındaki bakır üstü grafen değeridir. Diğer değer olan 12,5 nN ise silikon nanoparcacığın sürtünme değeridir. Bu değer sadece Bakır üstü silikon parçacıklar ile ölçülen değer ile aynı aralıktadır. Bu sebeple Şekil-105'te gösterilen tipteki silikon-oksit nanoparçacıkların Grafen'in üzerinde durduğu söylenebilir.



Şekil 106 (a) Topografi ve (b) ona karşılık gelen sürtünme haritasıdır. Sürtünme haritasında iki farklı yere zum yapılarak taranan bölgelerin sürtüne haritaları (c,d) gösterilmiştir. (e,f) ise onlara karşılık gelen histogram grafikleridir ve yüzeydeki kuvvet dağılımını gösterir. (g) Geniş alan taramadaki sürtünme haritası topografi haritası üzerine renk skalası olarak kaplanmıştır.

Çoğunlukla ölçülen diğer sürütnme kuvveti aralığı ise 5-6 nN arasındadır. Şekil-6'de bu tipteki silikon-oksit parçacıklara bir örnek gösterilmiştir. Buradaki histogram grafiklerinde okunan 1,2 nN ve 2,2 nN değerleri arka plandaki Bakır üstü Grafen'den gelmektedir. Diğer pikteki 5 nN ve 5,2 nN ise silikon parçacıktan gelmektedir. Burada ölçülen değerler sadece bakır üzerindeki silikon parçacıkların sürtünme değerlerinin neredeyse yarısı kadardır. Dolayısıyla bu tipteki parçacıkların Grafen'in altında kaldığı öngörülmektedir. Çünkü Grafen'in sürtünme değerinin alttaşa göre değişiklik gösterdiği bilinmektedir. Yani, bakır üzeri grafen değeri 1-3 nN arasında değişirken, silikon-oksit parçacık üzerindeki grafen'in sürtünme değeri 5-6 nN arası değişmektedir.



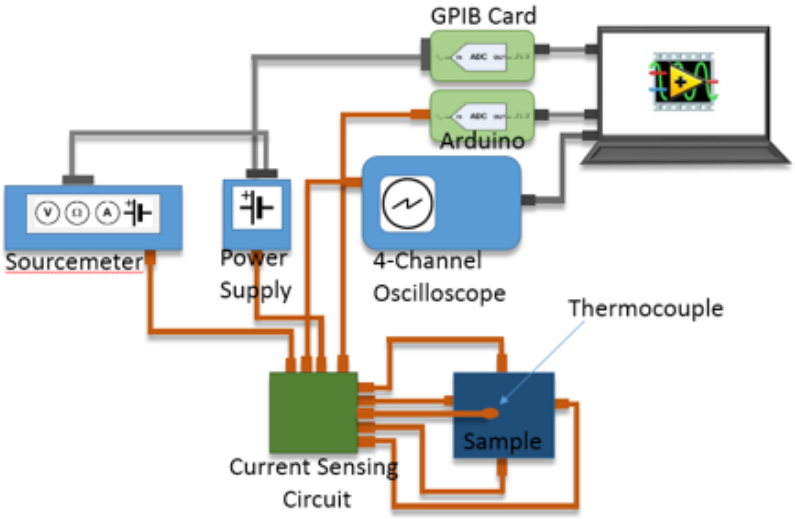
Şekil 107 Nokta tipteki silikon-oksit nanoparçacıklar üzerinde yapılan ölçümler sonucu elde edilen (a,b) topografi ve (c) sürtünme haritaları gösterilmiştir. (d) Sürtünme haritası üzerindeki histogram grafiğidir. İnset olarak koyulan resimde ise sürtünme haritası topografi haritası üzerine renk skalası olarak kaplanmıştır.

Diğer örnek seti ise nokta tipte silikon-oksit nanoparçacıkların olduğu örneklerdir. Bunlar üzerinde yapılan SKM çalışmaları Şekil-107'de olduğu gibi 5 nN civarında sonuçlar vermiştir. Yukarıdaki çıkarımlardan yola çıkarak bu nokta tipteki parçacıkların da Grafen'in atında, Grafen-Bakır arayüzünde, olduğu sonucuna varılmıştır.

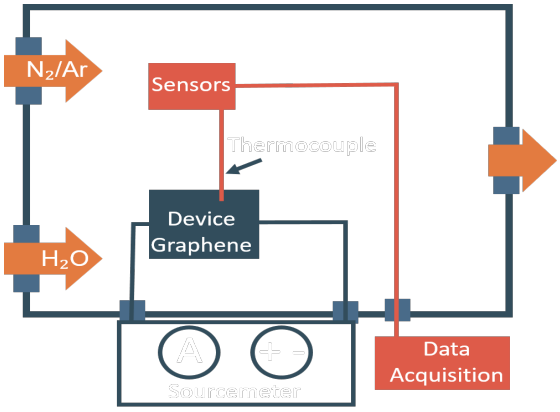
Özet olarak, ilk etapta nokta olarak büyüyen silikon-oksit parçacıklar Grafe-Bakır arayüzündedir. Devamında metan gazı parametreleriyle oynayarak elde edilebile dendritik/fraktal yapılar ise değişiklik gösterir. Şekil-107'de gösterilen tipteki parçacıklar halen Grafen-Bakır arayüzünde kalır iken Şekil-106'da gösterilen tipteki parçacıklar ise Grafen'in üzerine difüze etmeyi başarmıştır. Bu difüzyon mekanizmasının anlaşılması çalışmasına başlanmıştır.

4.14 Grafen bazlı nem ve sıcaklık sensörü çalışması:

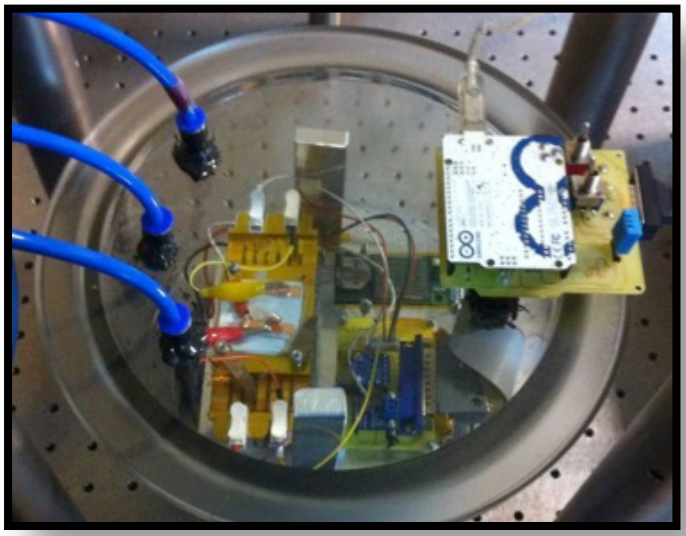
Tek katmanlı grafen SiO2 pllar ğzerine aktarılarak üzerlerine iki bağlantı yapıldı ve direnç okundu. Bu direncein atmosferik koşullara göre değişimi takip edilmesi için bir devre tasarlandı. Aşağıdaki döret şekilde yaptığımız çalışma özetlenmiştir.



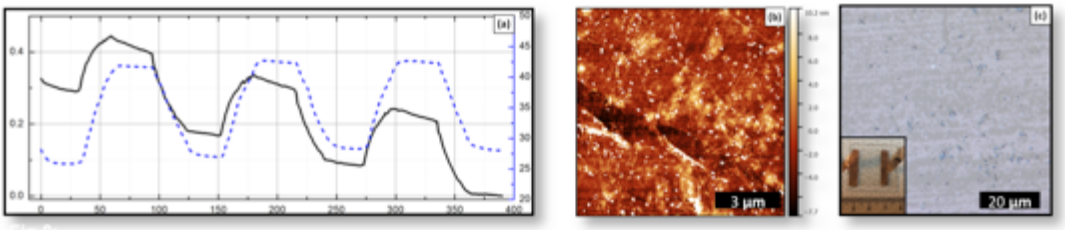
Şekil 108 Ölçüm devre şeması



Şekil 109 Genel ölçüm fikri

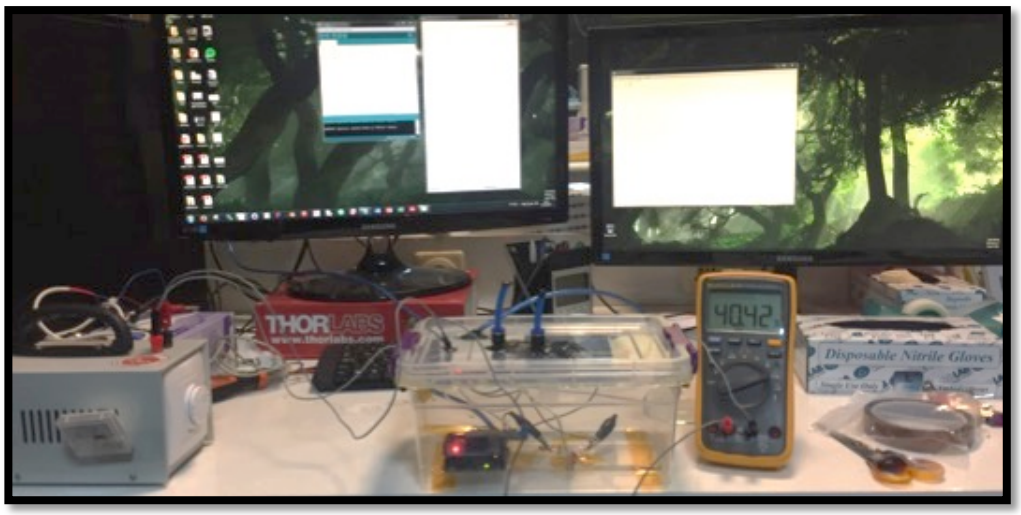


Şekil 110 Yapılan atmosfer kontrol kutusu ve devrenin kendisi

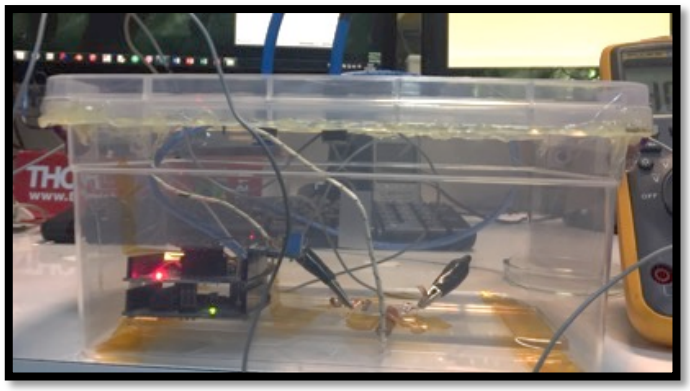


Şekil 111 (mavi) tivari bir nem sensörü, siyah grafen nem sensörünün ortam nem değişimine göre akım değişimi (sağ panel SiO2 üzerinde olan grafenin sırasıyla AKM ve optik mikroskop verisini göstermektedir.)

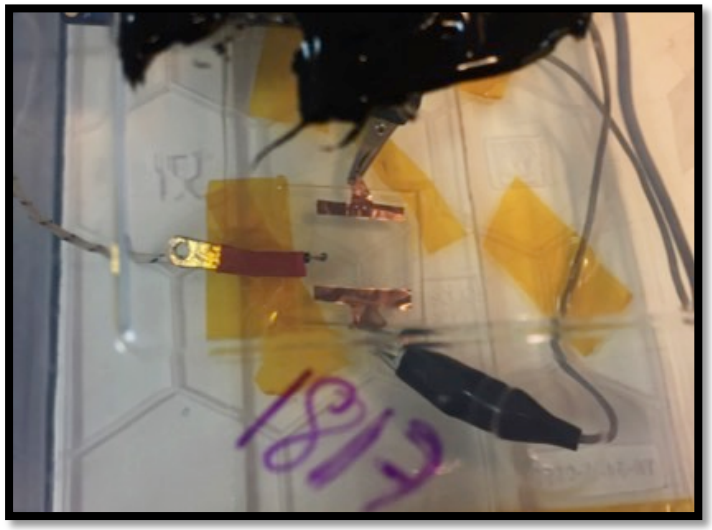
Ayrıca grafen tabanlı olarak hazırlanan ısıtıcının içerisine konduğu kapalı kutuda grafen bazlı bir sıcaklık sensörü kullanılmıştır. Hem kutunun garefn bazlı ısıtıcı ile hem de grafen bazlı termometre ile ortam sıcaklığının ölçülmesi sağlanmıştır. Konu hakkında ilk çalışmalar aşağıdaki figürlerde özetlenmiştir.



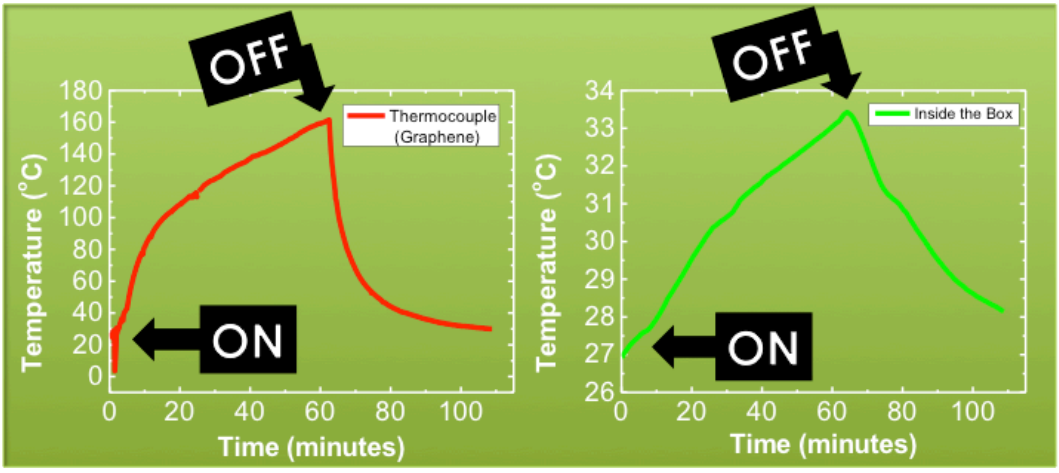
Şekil 112 Grafen ısıtıcı kullanılrak ısıtılan kutu



Şekil 113 Isıtıcı kutuda sağ taraftadır sıcaklık sol uçta ölçülmektedir.



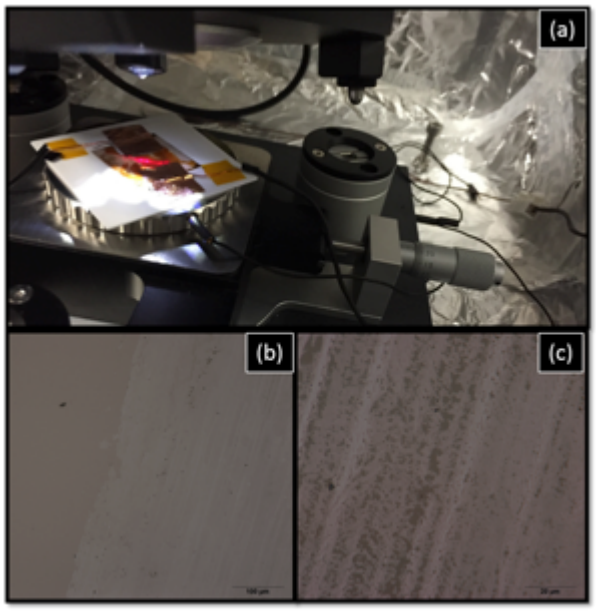
Şekil 114 Grafen ısıtıcı (ileriki bölümde detaylrı verilmiştir.)



Şekil 115 Kutu sucaklığının grafen bazlı ısıtıcı ile kontrolü

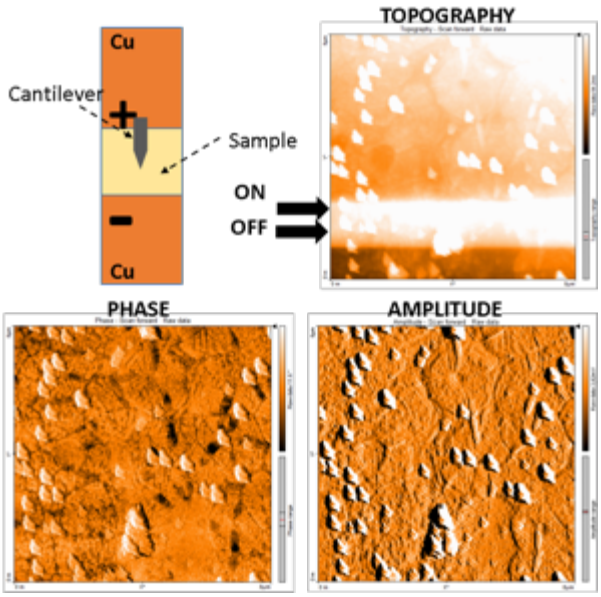
4.15 Aktarılan grafende, elektrik alan altında AKM ve Kelvin Prob Mikroskopi çalışmaları:

Proje kapsamında detaylı olarak belirtilemeyen ancak ilgimizi çeken konulardan biri de aktarılmış grafenin AKM ile taranırken üzerinden akım geçirildiği esnada cantileverin vereceği muhtemel tepkiler idi. Bunu araştırmak için atmosferik KBB ile üretilen grafen, mika yüzeyi üzerine aktarıldı ve örnek üzerine bakır folyo iletken epoksi ile yapıştırılarak kontak alındı. Ardından örnek üzerinden akım geçirilirken AKM ile tarama denemeleri yapılması için düzenek kuruldu. Aşağıdaki şekilde (116) örneğin üzerinden AKM ile tarama yaparken akım geçirmek üzere kurulan düzenek ve mika üzeri grafen örneğin optik mikroskop görüntüleri verilmiştir.



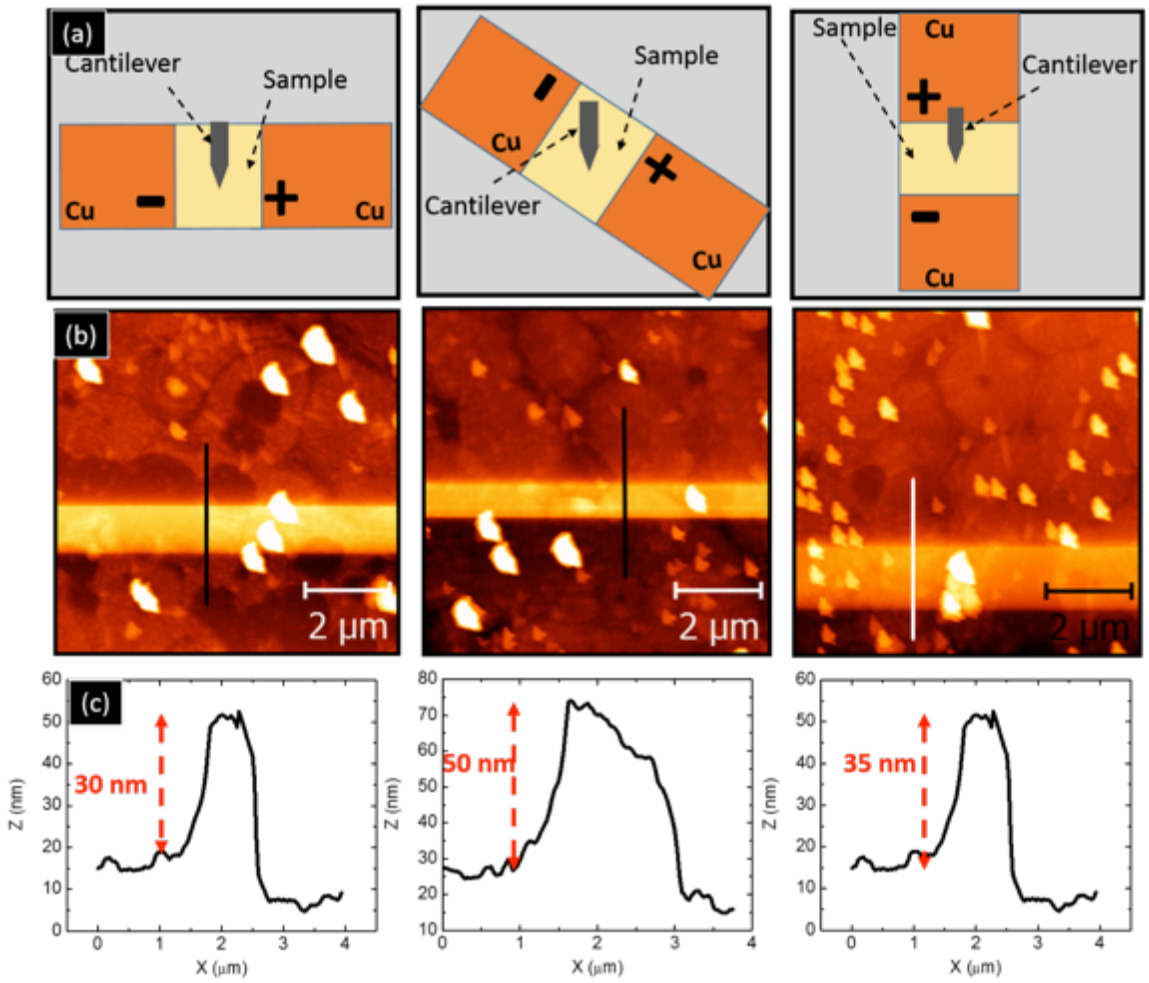
Şekil 116 (a) Mika üzeri grafen örnek üzerinden akım geçirilirken AKM ile tarama yapmak üzere kurulan deney düzeneği (b,c) mika üzeri grafen örneğin optik mikroskop görüntüleri.

Örnek AKM ile tarandığı esnada üzerinden akım geçirildiğinde silikon iğnenin bir şekilde kendini geri çektiği gözlemlendi. Şekil 117 ‘de elektrik alan geometrisi ve akım geçirildiği esnadaki AKM görüntüleri verilmiştir.



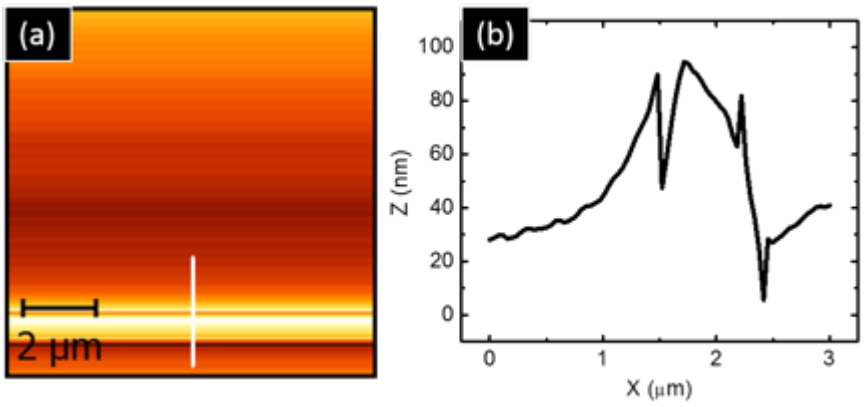
Şekil 117 Atmosferik KBB ile üretilip mika üzerine aktarılan grafenin üzerinden akım geçirilirken ile görüntüleme amaçlı AKM taranması. Örnek üzerinden V= 6.4 V uygulanılarak I= 3.12 mA geçirilmiştir.

Şekilde de görüldüğü gibi örnek AKM ile tarandığı esnada örnek üzerinden akım geçirildiğinde yüzey topografisinden bağımsız olarak yükselti farkı gözlemlenmiştir. Bu yükselti farkının nedeninin AKM sisteminden mi yoksa örnekten mi kaynaklandığını anlamak için örneği döndürerek tarama denemelerine devam ettik. Böylece akım geçirildiğinde oluşan yükselti farkının elektrik alan yönüne bağımlılığını kontrol ettik. Şekil-118'de farklı açılarla döndürülmüş örneklerin elektrik alan altında taramaları gösterilmiştir.



Şekil 118 (a) Tarama esnasında örneklerin cantileverlere göre pozisyonları, (b) Örnekler üzerinden akım geçirildiği esnadaki AKM görüntüleri, (c) bu AKM taramalarında örnek üzerinden akım geçirildiği anda oluşan yükselti farklarını gösteren kesitler. Örnekler üzerinden V= 6.4 V uygulanılarak I= 3.12 mA geçirilmiştir.

Şekil-119'da da görüldüğü üzere elektrik alan yönü değişse dahi AKM taramaları esnasında örnek üzerinden akım geçirildiği zaman yükselti farkı görülmektedir. Oluşan yükselti farkının sistem kaynaklı olduğundan emin olmak için sabit yükseklikte tarama yapılırken örnek üzerinden akım geçirilme denemesi de yapıldı.



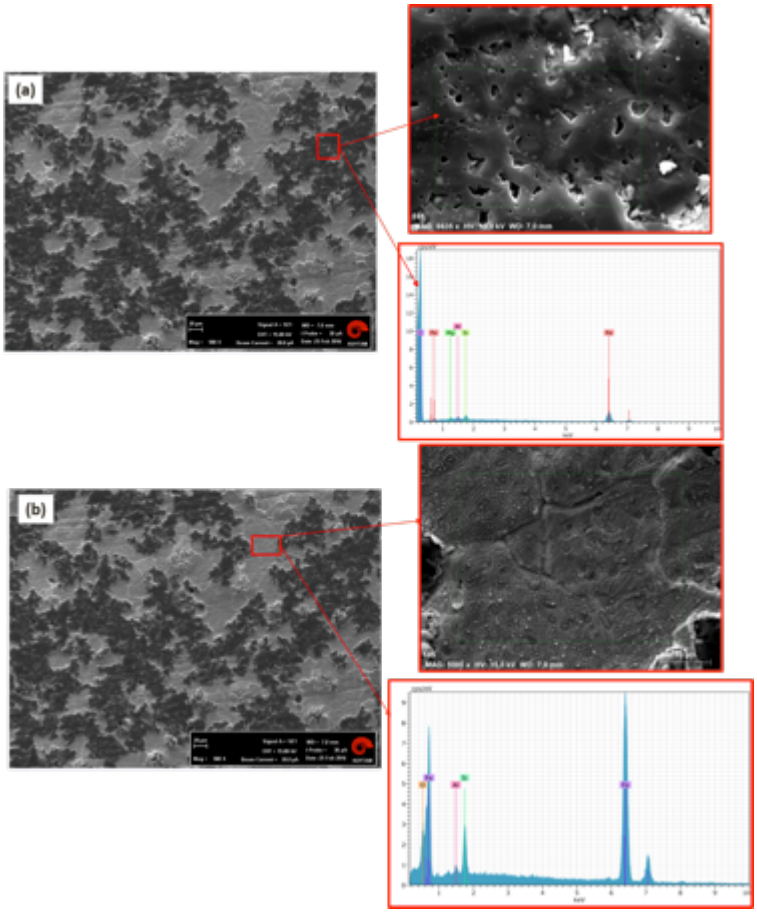
Şekil 119 (a) Örnek üzerinden akım geçirildiği esnadaki AKM görüntüsü (b) bu AKM taramasında örnek üzerinden akım geçirildiği anda oluşan yükselti farkını gösteren kesit. Örnek üzerinden V= 6.4 V uygulanılarak I= 3.12 mA geçirilmiştir.

Sabit yükseklik ile AKM taraması yapıldığı esnada örnek üzerinden akım geçirildiği zaman yükselti farkı gözlemlenmiştir. Bu durum yükselti farkı oluşumunun sistem kaynaklı olduğunu düşünmemize sebep olmuştur. Sonuçlar raporlanarak AKM üreticisi firmaya yollanmıştır. Bu yöndeki çalışmalar sistemsel sorunlar sebebi ile bırakılmıştır.

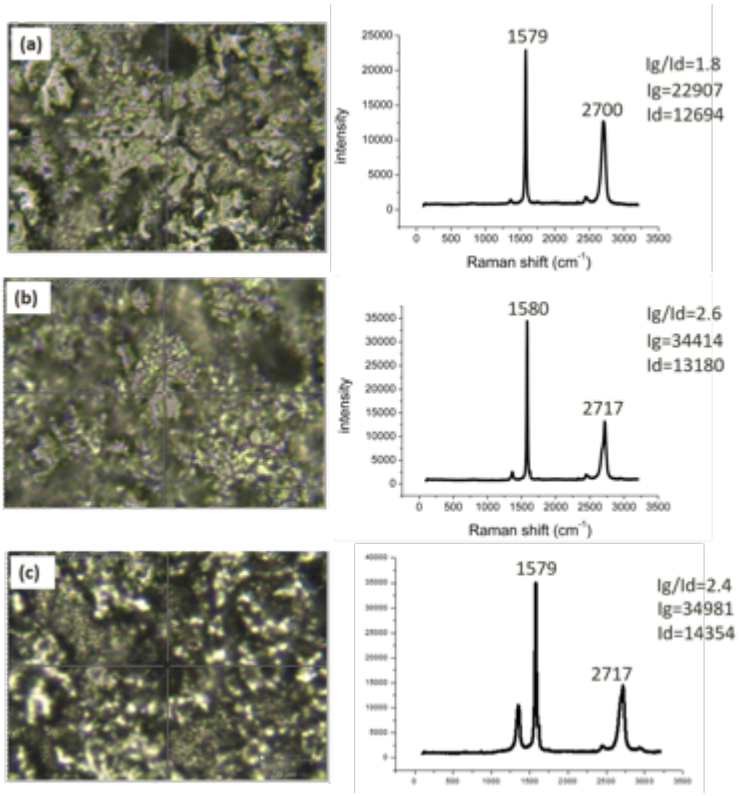
4.16 Sürtünmeyi azaltma yönünde grafen bazlı motor uygulamaları:

Motor segmanlarında olan sürtünme problemine alternatif olarak ayrıca segmanların raf ömrünü arttırabilmek amacı ile segmanların doğrudan grafen kaplanması için KBB süreçleri geliştirilmesi denendi. Bu, projemiz kapsamında, farklı metaller üzerinde grafen uygulamaları başlığı altında yaptığımız çalışmalardandır. Sürtünme kuvvet mikroskopisi ile yaptığımız çalışmalarda segmanların grafen kaplanması sonucunda oldukça başarılı olduğu sonucuna ulaşıldı. Konu hakkında (çelik ve demir gibi yüzeylerin grafen kaplanması için) Almanya'dan bir grup proje önerisinde bulunmuştur.

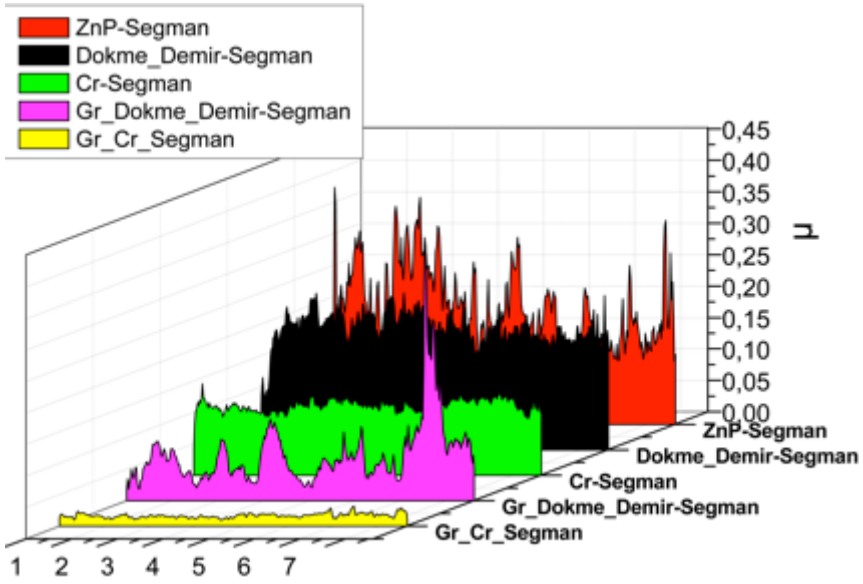
Aşağıda grafen ve grafitik yapı kaplanan segman parçalarının çeştli analizleri sunulmaktadır:



Şekil 120 Grafen kaplama prosesi sonrasında küresel grafitli segman yüzeyinde yapılan SEM/EDX analizleri



Şekil 121 Kaplama prosesi sonrasında küresel grafitli segmanların Raman analizleri



Şekil 122 Farklı segman yüzeylerinde yapılan sürtünme kuvvet mikroskopisi çalışması karşılaştırmaları.

Bu yönde yapılan çalışmalar yeni bir proje kapsamına alınmaktadır.

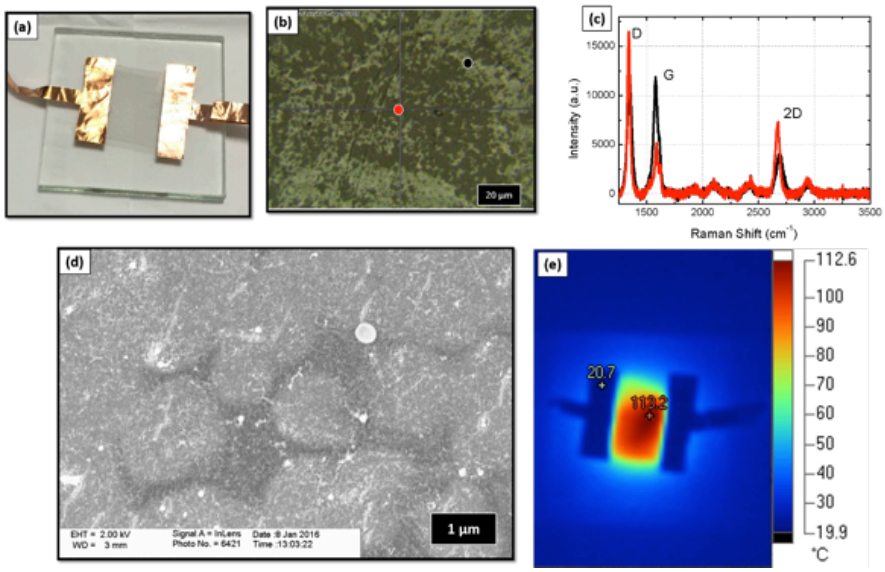
4.17 Atmosferik KBB ile geliştirilen grafenden elde edilen optik geçirgen ısıtıcı yapımı

Çeşitli yüzeyler üzerine aktarılan grafenlerin beklenenden yüksek bir dirence sahip olması (kΩ mertebesinde), bu numunelerin elektrik akımı ile ısıtılabilmesi fikrini ortaya çıkardı. Özellikle cam üzerine aktarılan grafenlerin ısıtılabilmesi halinde saydam ısıtma elemanları üretilebilme ihtimali üzerinde duruldu. Cam üzerine transfer edilen grafen örneklerden saydam ısıtma elemanları yapılması için iki kenarlarından bakır folyolar yardımı ile kontak alındı. Bakır folyolar iletken epoksi ile örneğin kenarlarına yapıştırıldı. Ardından örnek epoksilerin sağlamlaşması için 120^{o}C'de 15dk kadar fırınlandı. Kontak alma aşamaları şekil-123'de gösterilmiştir.



Şekil 123 Cam üzerine aktarılmış grafenin bakır folyolar ve iletken epoksi yardımı ile kontak alma aşamaları.

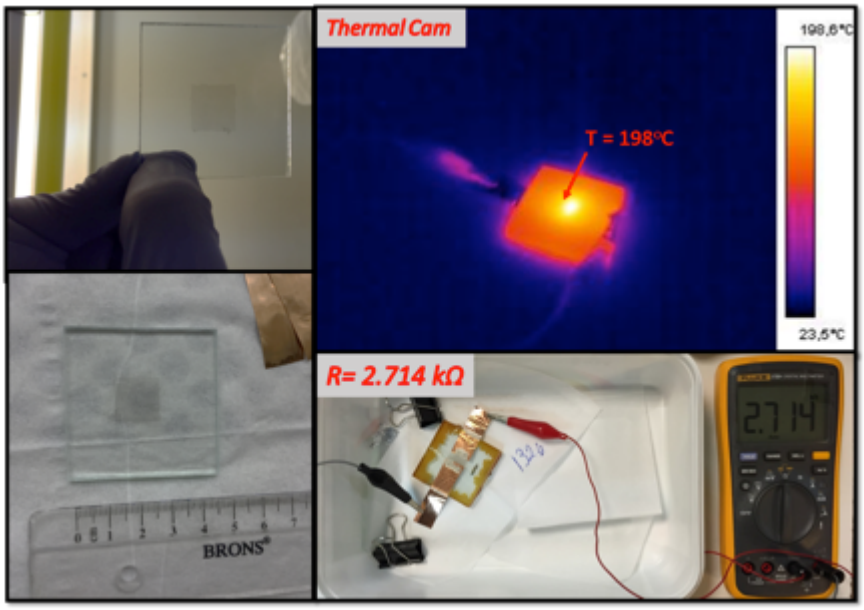
Örnekler üzerlerinden doğru akım geçirilerek ısıtılmıştır. Ayrıca alternatif akım ile de benzer sonuçlar elde etmiş bulunmaktayız. Şekil-18'de kontak alınmış cam üzeri grafen örneğin karakterizasyon çalışmaları ve ısıtma denemeleri gösterilmiştir.



Şekil 124 (a) Bakır folyo kontakları ile birlikte cam üzeri grafen örnek, (b) Örneğin optik mikroskop görüntüsü, (c) Optik mikroskop görüntüsünde işaretlenen bölgelerin raman spektrumları, (d) Örneğin SEM görüntüsü, (e) Örnek üzerinden 22mA doğru akım geçirildiğindeki termal kamera görüntüsü.

Şekil-124'de görüldüğü üzere SEM ölçümlerinde örnek üzerinde çeşitli kirlilikler bulunmaktadır. Bu kirliliklerin büyük kısmının grafen transferi aşamasında gerçekleştiğini düşünmekteyiz. Ayrıca raman ölçümlerine bakarak örneğin monolayer ve multilayer bölgelerden oluştuğunu görüyoruz. Bu örneğin kontaklar arası mesafesi 4 cm civarındadır ve direnci yaklaşık 10kΩ olarak ölçülmüştür. Örnek üzerinden 22mA doğru akım geçirildiğinde (200V ile) 110^{o}C'ye kadar çıkabilmiştir. Bir diğer deyişle 4.8 Watt ile bu saydam ısıtıcı elemanı 110^{o}C'ye çıkarmak mümkündür.

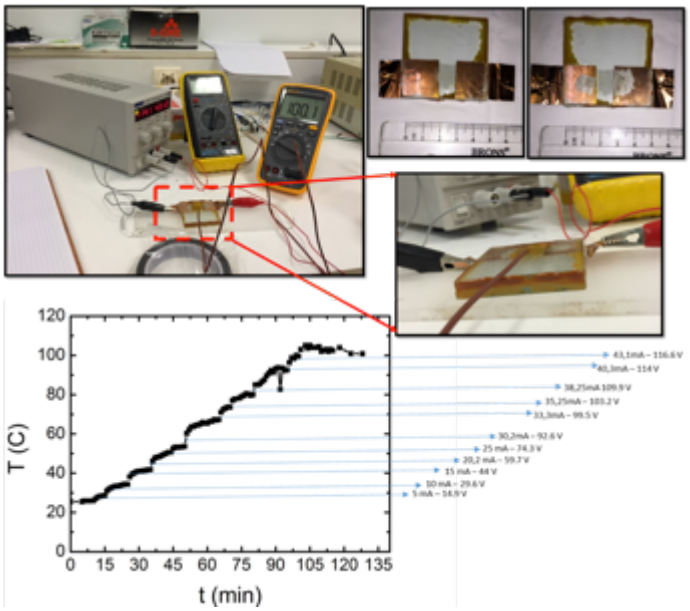
Bakır folyolar ile kontak alınmış bir diğer örneğin üzerine başka bir cam koyup sandviç yaparak ve camlar arasını iletken olmayan epoxy ile mühürleyerek yaptığımız örneklerden birinin ısıtma denemeleri de aşağıda verilmiştir.



Şekil 125 Cam üzeri grafen örneğin fotoğrafları ve Termal kamera görüntüsü.

Şekil-125'teki örneğin kontakları arası mesafesi yaklaşık 1 cm kadardır ve direnci 2.7 kΩ civarı ölçülmüştür. Örnek; 43 mA ve 115 V (5 watt) ile 100°C'ye; 71 mA ve 200 V (14 watt) ile 200°C'ye çıkabilmektedir. Amaç 220 V AC ısıtıcı yapmaktır ve bu başarımıştır. Basit bir dimmer ile yapılan devre ile doğrudan pirizden alınan güç ile 120 C ye ısıtılma başarılmıştır.

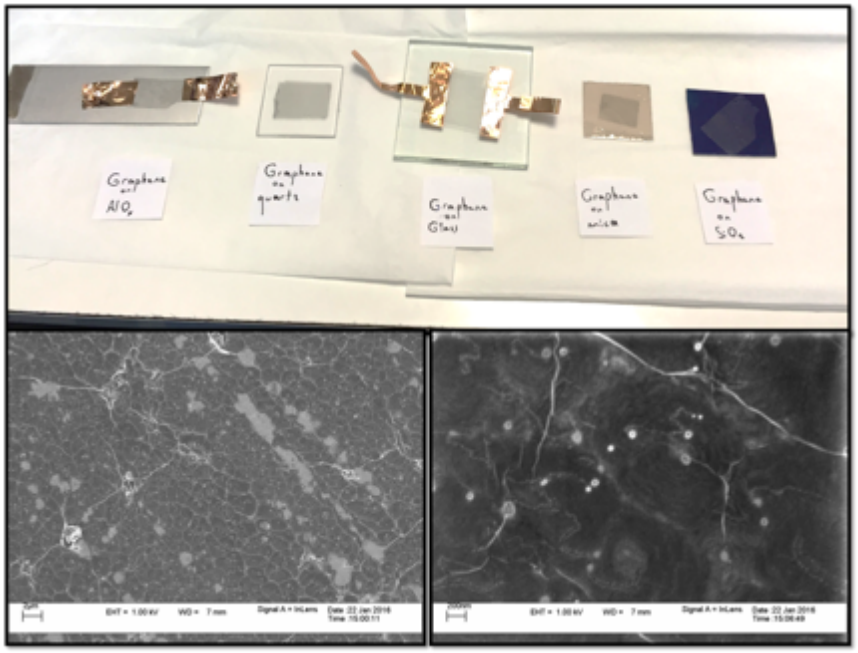
Grafenden yapılan saydam ısıtma elemanlarında cam blokların ne kadar sıcaklığa çıktığını görmek için örneklerin sıcaklıkları sadece termal kamera ile değil aynı zamanda termal çift ile de ölçülmektedir. Şekil-126'da cam bloğun akım verilerek ısıtıldığında termal çift ile ölçülerek oluşturulan sıcaklık profili verilmiştir.



Şekil 126 İki cam arasına sandviç edilmiş grafen örneğin termal çift ile sıcaklık ölçümü görüntüleri ve çıkarılan sıcaklık profili.

Şekil-126'deki örneğin kontakları arası mesafesi yaklaşık 1 cm kadardır ve direnci 2.65 kΩ civarı ölçülmüştür. Örnek; 43 mA ve 114 V (5 watt) ile 100^{o}C'ye çıkarılabilmiştir. Buradaki önemli husus ölçülen sıcaklığın cam bloğa ait olmasıdır. Bir diğer deyişle, 43mA ile ısıtılan grafen yaklaşık 4mm'lik bir cam bloğu 100^{o}C'ye kadar çıkarabilmektedir. Atomik katman mertebesinde ince olan bir filmin, hasar görmeden, ve tekrarlanabilir olarak milimetre mertebesinde bir cam bloğu bu kadar yüksek bir verimle ısıtabilmesi konusu ise heyecanlandırıcıdır.

Sıcaklık profilinde de görüldüğü üzere örnek üzerinden geçen akım kademe kademe arttırılmıştır. Bunun nedeni camın birden ısınıp termal şoktan dolayı kırılmasını engellemektir. Termal şok etkisinden kaçınmak ve örnekleri ani bir şekilde ısıtıp soğutabilmek için quartz üzerinde aynı ısıtma elamanları yapılmıştır. Ayrıca ısıtma elemanları sadece cam üzerinde değil bir çok farklı yüzey üzerinde yapılabilmektedir. Farklı yüzeyler üzerine aktarılmış grafenlerin fotoğrafları ve quartz üzerine aktarılmış grafen örneğin SEM ölçümleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 127 Sırasıyla; AlO_x, quartz, cam, mika, SiO_2 üzerine aktarılmış grafen örnekler ve quartz üzeri grafenin SEM görüntüleri.

Buçalışmalar kapsamında ürettiğimzi farklı ısıtıcılar ile ortam ısıtma denemeleri de yapılmış bunlardan birisi yukarıda 4.14 bölümünde sunulmuştur.

5. Sonuç ve öneriler

Proje kapsamında yapılan çalışmalarda atmosferik kimyasal buhar biriktirme yöntemi ve vakum kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile grafen kristalleri bakır ve nikel folyolar üzerinde büyütülebilmiştir. Büyütülen grafen krisatlleri farklı metal ve dielektrik yüzeylere ıslak kimsayal yöntem ile aktarılabilmiştir. Proje kapsamında bu süreçler mükemmelleştirilerek gerekli bilgi birikimi kazanılmıştır. Üretilen grafen kristallerinden yeni tip devre elemnaları üretilmesi çalışmaları yürütülmüştür.

Projenin en yenilikçi sonuçlarından birisi grafen ile cam ve quarzt üzerinde üretilen ve 5W güç kullanrak 300 C'ye kadar çıkabilen şeffaf ısıtıcı elemanların yapılmış olmasıdır. Ayrıca dielektrik yüzeyler üzerine aktarılan grafen kristalleri ile nem ve basıç sensörlerinin geliştirilmesi yönünde çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Projenin en önemli katkıllarından birisi de grafen/bakır arayüzey sistemini foron taramalı tünelleme mikroskopisi ile literatürde ilk defa çalışılarak bu sistemden foton çıkışının tünelleme eklemi ile gözlemlenmesi olmuştur. Bu hem gragfenin yapısal özelliklerinin çalışılabilmesi hem de grafen/metal sisteminin yeni bir tür foton kaynağı olarak kullanılabilmesi açısından çok önemli sonuçlar oartaya koyan bir çalışma olmuştur. KBB ile grafen büyütülmesi süreçlerinde yüzeylerde oluşan silikon kirlenmesi de çalışılmıştır.

Yapılan çalışmalar sayesinde farklı şekil ve boyutlarda silikon nanoparçacıklar üretilebilmiştir. Bu yapılar litertürde ilktir. Ayrıca grafen/silikon/bakır sistemi sürtünme kuvvet mikroskopisi ile çalışılarak yangi malzemenin hangi katman ya da arayüzeyde olabileceği yönünde gene literatürde ilk olan çalışmalar yapılmıştır. Projenin diğer konusu olan malzeme ise Bi_2Te_3 topolojik yalıtkan sistemidir.

Bi_2Te_3 tek ve çoklu kristalleri üzerinde taramalı uç mikroskopisi çalışmaları özellikle bu yüzeylerin atomik mertebede son derece hareketli olduğu gerçeğini ortaya koymuştur. Bu proje kapsamında bir yüzeydeki atomik mertebede gerçekleşen difüzyon olayları ilk defa gözlemlenmiş ve rapor edilmiştir. Ayrıca atmosferik kütle transfer KBB yöntemi geliştirilerek tek 5li katman Bi_2Te_3 ince filmleri dielektrik yüzeyler üzerinde büyütülebilmiştir.

Proje kapsamında toplam dört yüksek lisans ve bir doktora tez çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu teslerden çıkan makaleler yazım ya da basım aşamasındadır.

Bu projenin sonucunda elde edilen bilgilerin ortaya koyduğu en önemli sonuçlr kasamında yeni projeler geliştirilmesine başlanmıştır. Bunlardan ilki grafenin nanotribolji alanında kullanımıdır. Proje kapsamında motor segmanalrı ve bazı çelik parçalar grafen kaplanması başarılmıştır. Bu parçaların nanotirbolojik özellikleri üzerinde elde edilen ilk sonuçlar son derece başarılıdır. Bu raporda da sunulan ilk sonuçlar çerçevesinde ortak projeler başlatılmıştır.

Grafenin ortam sıcaklığına ve basıncına bağlı olan direnç özellikleri üzerine yapılan çalışmalar grafenin nem ve basınç sensörü olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Bu yönde yeni projeler geliştirilmektedir.

Grafenin her türlü yüzeye aktarılabilmesinin başarılması ve grafen kullanılarak yapılan şeffaf ısıtıcı elemanlar bu yönde cesaret verici sonuçlar ortaya koymaktadır. Grafenin ısıtma teknolojilerinde kullanımı yönünde çalışmalar sürdürülmektedir.

Foton taramalı tünelleme mikroskobu ile elde ettiğimiz sonuçlar TTM iğnesi – tünelleme eklemi – grafen – metalyüzeyi çok katmanlı sisteminin yeni bir tür foton kayağı olabileceğini göstermektedir. Bu yönde yeni çalışmalar yapmak için bazı planalr yapılmıştır.

Son olarak proje kapsamında yapılan sürtünme kuvvet mikroskopisi çalışmaları son derece önemli sonuçlar ortaya koymaktadır. İki yüzey arasındaki sürtinmenin sadece yüzeylere değil, malzemelerin yüzey altı bölgelerine de bağlı olduğu bu projedeki çalışmalarla ortaya konmuştur. Bu yönde uluslar arası ortaklı çalışmalar planlanmıştır.

Burada verilen sonuç özeti ve başlatıan yeni çalımalar listesi göstermektedir ki bu proje son derece üretken bir çalışma olarak sonuçlandırılmıştır.

Kaynaklar

[Albercht vd. (1988)] Albercht, T. R., Mizes, H.A., Nogami, J., et al. 1988. “Observation of tilt boundaries in graphite by scanning tunneling micrsocopy and associated multiple tip effects”, Appl. Phys. Lett., 52, 362.

[[Alpichshev vd. (2011)] Alpichshev, Z., et al. 2011. “STM imaging of a bound state along a step on the surface of the topological insulator Bi2Te3”, Physical Review B, 84, 041104.

[Alpichshev vd (2010)] Alpichshev, Z., et al. 2010. “STM Imaging of Electronic Waves on the Surface of Bi2Te3: Topologically Protected Surface States and Hexagonal Warping Effects”, PRL, 104, 016401.

[Alpichshev vd. 2012] Alpichshev, Z., et al. 2012. “STM Imaging of Impurity Resonances on Bi2Se3”, PRL, 108, 206402.

Allers vd. (1999)] Allers, W., et al. 1999. Appl. Surf. Sci., 140, 247-252.

[Atuchin vd. (2011)] Atuchin, V.V., et al. 2011. “Formation of Inert Bi2Se3(0001) Cleaved Surface”, Cryst. Growth Des., 11, 5507–5514.

[Ashino vd. (2004)] Ashino, M., et al., 2004. Phys. Rev. Lett., 93, 136101.

[Bae vd. (2009)] Bae, S., Kim, H., Lee, Y., et al. 2010. “Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes”, Nature Nanotechnology, 5 (8), 574-578.

[Baoshan vd. (2012)] Baoshan Hu, B., Ago, H., Ito, Y., et al. 2012. “Epitaxial growth of large-area single-layer graphene over Cu(111)/sapphire by atmospheric pressure CVD”, Carbon, 50, 57–65.

[Berger vd. (2004)] Berger, C., Song, Z. M., Li, T.B., et al. 2004. “Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics”, Journal Of Physical Chemistry B, 108 (52), 19912-19916.

[Brihuega vd. (2012)] Brihuega, I., Mallet, P., González-Herrero, H., et al. 2012. “Unraveling the Intrinsic and Robust Nature of van Hove Singularities in Twisted Bilayer Graphene by Scanning Tunneling Microscopy and Theoretical Analysis”, Physical Review Letters, 109, 196802.

[Bistritzer vd. (2011)] Rafi Bistritzer, R., MacDonald, H. 2011. “Moiré bands in twisted double-layer graphene”, PNAS, 108 (30), 12233–12237.

[Boneschanscher vd (2012)] Boneschanscher et al. 2012. ACS Nano, 6 (11), 10216–10221.

[Castro Neto vd. (2009)] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R. 2009. “The electronic properties of graphene”, Reviews Of Modern Physics, 81 (1), 109-162.

[Castanie vd (2012)] Castanie et al. 2012. Beilstein J. Nanotechnol., 3, 301–311.

[Chen vd. (2011)] Chen, S., et al. 2011. “Oxidation Resistance of Graphene- Coated Cu and Cu/Ni Alloy”, ACS Nano, 5 (2), 1321-1327.

[Craes vd (2013)] Craes, F., Runte, S., Klinkhammer, J., et al. 2013. ”Mapping Image Potential States on Graphene Quantum Dots”, PRL, 111, 056804.

[Childres vd (2013)] Childres, I., Tian, J., Miotkowski, I., & Chen, Y. (2013). AFM and Raman studies of topological insulator materials subject to argon plasma etching. Philosophical Magazine, 93(6), 681–689.

[Cheng vd (2012)] Cheng, P., et al. 2012. “Scanning tunneling microscopy studies of topological insulators”, Physica E, 44, 912–916.

[Chen vd. (2009)] Chen, Y. L., et al. 2009. “Experimental Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator, Bi2Te3”, Science, 325, 178

[Dedkov vd. (2014)] Dedkov Yuriy and VOLOSHINA Elena. 2014, Multichannel scanning probe microscopy and spectroscopy of graphene moire structures, Phys. Chem.Chem.Phys., 16, 3894.

[Fan vd (2012)] Fan, L., Zou, J., Li, Z., et al. 2012. ” Topology evolution of graphene in chemical vapor deposition, a combined theoretical/experimental approach toward shape control of graphene domains”, Nanotechnology, 23, 115605.

[Fasolino ve Katsnelson (2007)] Fasolino, A., Los, J. H., Katsnelson M. I., 2007, “Intrinsic ripples in graphene” Nature Materials, 6, 858-861.

[Ferrari vd. (2006)] Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., et al. 2006. “Raman spectrum of graphene and graphene layers”, Physical Review Letters, 97 (18), 187401.

[Fujii vd. (2010)] Fujii et al. 2010. "Cutting of Oxidized Graphene into Nanosized Pieces," J. Am. Chem. Soc., 132, 10034–10041.

[Gao vd. (2012)] Gao, L., Guest, J.R., Guisinger, N.P. 2010. “Epitaxial Graphene on Cu(111)”, Nano Lett., 10, 3512–3516.

[Gehring vd. (2013)] Gehring, P., et al. 2013. “Natural Topological Insulator” Nano Lett. 13, 1179.

[Gao vd. (2015)] Gao, L., Ni, G.X., Liu, Y., et al. 2015 “Face-to-face transfer of wafer-scale graphene films”, Nature, 505,190-194.

[Gan vd. (2011)] Gan, L., Luo, Z., (2011). “Turning off Hydrogen To Realize Seeded Growth of Subcentimeter Single-Crystal Graphene Grains on Copper”, ACS Nano, 10, 9480-9488.

[Geim 2009] Geim, A. 2009. “Graphene: Status and Prospects”, Science, 324 (5934), 1530-1534.

[Guisinger vd. 2008] Guisinger, N. P. et al. “Atomic-scale investigation of graphene formation on 6H-SiC(0001)” J. Vac. Sci. Technol. A 26, 932–937

[Hasan vd. (2010)] Hasan, M.Z., Kane, C.L. 2010. “Colloquium: Topological insulators”, Reviews Of Modern Physics, 82.

[Hölscher vs (2000)] Hölscher H. et al. 2000, Interpretation of ‘‘true atomic resolution’’ images of graphite (0001) in noncontact atomic force microscopy, Phys. Rev. B, 62, 6967.

[Han vd. (2011)] Han, G. H., et al. 2011. ”Influence of Copper Morphology in Forming Nucleation Seeds for Graphene Growth”, Nano Lett., 11, 4144–4148.

Heaney (1994)] Heaney, P. J. 1994. Silica - Physical behavior, geochemistry and materials applications. Mineralogical Soc. Of America, Washington, D.C.

[Hembacher vd. (2005)] Hembacher et al. 2005. “Local Spectroscopy and Atomic Imaging of Tunneling Current, Forces, and Dissipation on Graphite”, Physical Review Letters, 94, 056101.

[Hsiao vd. (2010)] Hsiao, M.N., 2010. “Preparation and properties of a graphene reinforced nanocomposite conducting plate” , J. Mater. Chem., 20, 8496-8505.

[Jacob vd. 2013] Jacobberger, R. M., Arnold, M. S., “Graphene Growth Dynamics on Epitaxial Copper Thin Films”, ACS Chem. Mater., 25, 871-877, 2013.

[Jiang vd. (2013)] Jiang, Y., et al. 2013. “Direct Atom-by-Atom Chemical Identification of Nanostructures and Defects of Topological Insulators”, Nano Lett., 13, 2851−2856.

[Kamber (2017)] Kamber U 2017, “Formation of Dendritic Silicon-Oxide Structures during Chemical Vapor Deposition Growth of Graphene on Copper” MSc Thesis İstanbul technical University

[Kim vd. (2009)] Kim, K.S., Zhao, Y., Jang, H., et al. 2009. “Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes”, Nature, 457, 706-710

[Kim vd. 2011] Kim, H., et al., “Activation Energy Paths for Graphene Nucleation and Growth on Cu”, ACS Nano, 6, 4, 3614-3623, 2012.

[Lang (1988)] Lang N. D. 1988, Apparent barrier height in scanning tunneling microscopy, Phys. Rev. B , 37, 10395.

[Liv vd. (2009)] Li, X., Cai, W., An, J. 2009. “Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils”, Science, 324 (5932), 1312-1314.

[Liv d. (2010)] Li, G., Luican, A., Lopes dos Santos, J. M. B., et al. 2010. “Observation of Van Hove singularities in twisted graphene layers”, Nature Physics, 6, 109.

[Liang vd. (2011)] Liang, X., Sperling, B.A., Calizo,I., et al. 2011. “Toward Clean and Crackless Transfer of Graphene”, ACS Nano, 5 (11), 9144-9153.

[Lucian vd. (2011)] Lucian, A., Li, G., Reina, A., et al. 2011. “Single-Layer Behavior and Its Breakdown in Twisted Graphene Layers”, Physical Review Letters, 106, 126802.

[Li vd 2009] Li, X., et al., “Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils”, Science, 324, 1312, 2009.

[Lui vd.(2009)] Lui, C.H., Liu, L., Mak, K. F., et al. 2009. “Ultraflat graphene”, Nature, 462, 339.

[Li vd. 2(009)] Li, X., Zhu, Y., Cai, W., et al. 2009. “Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes”, Nano Lett., 9 (12).

[Lee (2011)] Lee, D.S., Riedl, C., Beringer, T., et al. 2011. “Quantum Hall Effect in Twisted Bilayer Graphene”, Physical Review Letters, 107, 216602.

[Liu vd. (2012)] Liu, Y., Weinert, M., Li, L. 2012. “Spiral Growth without Dislocations: Molecular Beam Epitaxy of the Topological Insulator Bi2Se3 on Epitaxial Graphene/SiC(0001)”, PRL, 108, 115501.

[Lee vd. (2010)] Lee, V., et al. 2010. “Substrate Hybridization and Rippling of Graphene Evidenced by Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy”, Phys. Chem. Lett.,1, 1247–1253.

[Mattevi vd. (2011)] Mattevi, C., Kima, H., Chhowalla, M. 2011. “A review of chemical vapour deposition of graphene on copper”, J. Mater. Chem., 21, 3324–3334.

[Moss vd. (1999)] Moss, G. W. (1999). Mathematical Models of the Alpha-Beta Phase Transition of Quartz. Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, Virginia

[Mi vd. (2012)] Mi, X., Meunier, V., Koratkar, N., Shi, Y. 2012. “Facet-insensitive graphene growth on copper”, Physical Revıew B, 85, 155436.

[Massicotte vd. (2013)] Massicotte, M., et al. 2013. “Quantum Hall effect in fractal graphene: growth and properties of graphlocons”, Nanotechnology, 24, 325601.

[Moon ve Koshino (2012)] Moon, P., Koshino, M. 2012. “Energy spectrum and quantum Hall effect in twisted bilayer graphene”, Physical Review B, 85, 195458.

[Ni vd. (2012)] Ni, G.X., et al. 2012. “Quasi-Periodic Nanoripples in Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition and Its Impact on Charge Transport”, ACS Nano, 6 (2), 1158–1164.

[Novoselov vd. (2004)] Novoselov, K.S., Geim, A.K.., Morozov, S.V. 2004. “Electric field effect in atomically thin carbon films”, Science, 306 (5696), 666-669.

[Oral vd. (2003)] Oral A. et al. 2003, High-sensitivity noncontact atomic force microscope/scanning tunnelling microscope (nc AFM/STM) operating at subangstrom oscillation amplitudes for atomic resolution imaging and force spectroscopy, Rev. of Sci. Inst., 74, 8.

[Ondracek vd (2011)] Ondracek et al. 2011. Phys. Rev. Lett., 106, 176101.

[Ogawa vd. (2012)] Ogawa, Y. et al. 2012.“Domain Structure and Boundary in Single-Layer Graphene Grown on Cu(111) and Cu(100) Films”, J. Phys. Chem.Lett,.3, 219−226.

[Özer vd. (2007)] Özer, H.Ö., et al. 2007.” Local force gradients on Si„111… during simultaneous scanning tunneling/atomic force microscopy” Appl. Phys. Lett., 90, 133110.

[Özer vd (2004)] Özer H. Ö., Norris A., Oral A., Hoffmann P. M. and Pethica J. B. 2004 Low-amplitude Force gradient Imaging of Cu(100) using Tunnel Current Feedback, Nanotechnology,15, S5.

[Pan vd. (2012)] Pan, M., et al.2012. “Topographic and Spectroscopic Characterization of Electronic Edge States in CVD Grown Graphene Nanoribbons”, Nano Lett.,12, 1928−1933.

[Pong vd. (2005)] Pong, W. T., Durkan, C. 2005. “A review and outlook for an anomaly of scanning tunnelling microscopy (STM): superlattices on graphite” J. Phys. D: Appl. Phys., 38, R329–R355.

[Rasool vd. 2011] Rasool, H. I., et al., “Atomic-Scale Characterization of Graphene Grown on Copper (100) Single Crystals”, J. Am. Chem. Soc., 133,12536-12543, 2011.

[Rasool vd. (2011)] Rasool HI, Song EB, Mecklenburg M et al, 2011, “Atomic-scale characterization of graphene gronw on Cu(100) single crystals”, J. Am. Chem. Soc. 133, 12536–12543

[Richter vd (1977)] Richter, W., Köhler, H., & Becker, C. R. (1977). A Raman and Far-Infrared Investigation of Phonons in the Rhombohedra1 V2-V13 Compounds. Physica Status Solidi (B), 84, 619–628.

[Riz vd. (2014)] Ruiz, I., et al. (2014). Silicon Oxide Contamination of Graphene Sheets Synthesized on Copper Substrates via Chemical Vapor Deposition. Adv. Sci. Eng. Med, 6, 1-6.

[Rasool vd. (2011)] Rasool, H. I., et al. 2011. "Atomic-Scale Characterization of Graphene Grown on Copper (100) Single Crystals", J. Am. Chem. Soc., 133, 12536–12543.

[Rasool vd. (2011)] Rasool, H. I., et al. 2011."Continuity of Graphene on Polycrystalline Copper", Nano Lett., 11, 251—256.

[Saffron vd. 2013] Safron, N. S., Arnold, M. S., "Experimentally determined model of atmospheric pressure CVD of graphene on Cu", J. Mater. Chem. C, 2, 744, 2014.

[Schull vd. (2008)] Schull, G., Becker, M., Berndt. R., et al. 2008. "Imaging Confined Electrons with Plasmonic Light", PRL, 101, 136801.

[Stolyarova vd. (2007)] Stolyarova, E., Taeg Rim, K., Maultzsch, J., et al. 2007. "High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface", PNAS, 104 (22), 9209–9212.

[dos Santos vd.(2007)] Lopes dos Santos, J. M. B., Peres, N. M. R., Castro Neto, A. H. 2007. "Graphene Bilayer with a Twist: Electronic Structure", Physical Review Letters, 99, 256802.

[Sun vd. (2011)] Sun Zhixiang et al. 2011, Topographic and electronic contrast of the graphene moire on Ir(111) probed by scanning tunneling microscopy and noncontact atomic force microscopy, Phys. Rev. B, 83, 081415(R).

[Shahil vd (2012)] Shahil, K. M. F., Hossain, M. Z., Teweldebrhan, D., & Balandin, A. A. (2012) Crystal symmetry breaking in few-quintuple nanometrology of topological insulators films. Applied Physics Letters 153103 (2010), 1–4.

[Schriver vs. (2013)] Schriver, M., et al. 2013. "Graphene as a Long-Term Metal Oxidation Barrier: Worse Than Nothing", ACS Nano, 7 (7), 5763.

[Tendelo vd (1976)] Tendeloo, G. V., Landuyt, J. V. and Amelinckx, S. (1976). The α → β phase transition in quartz and $AlPO_4$ as studied by electron microscopy and diffraction. Phys. Status Solidi (a), 33, 2, 723-735

[Trinsoutrot vd. (2013)] Trinsoutrot, P., Rabot, C., Vergnes, H., et al. 2013. "High quality graphene synthesized by atmospheric pressure CVD on copper foil", Surface & Coatings Technology, 230, 87–92.

[Trambly vd. (2010)] Trambly de Laissardie`re, G., Mayou, D., Magaud, L. 2010. "Localization of dirac electrons in Raotated graphene bilayers ", Nano Lett., 10, 804—808.

[Teweldebrhan vd. (2010)] Teweldebrhan, D., Goyal, V., & Balandin, A. A. (2010). Exfoliation and characterization of bismuth telluride atomic quintuples and quasi-two-dimensional crystals. Nano Letters, 10, 1209–1218.

[Topsakal vd. (2012)] Topsakal, M., Sahin, H., Çıracı, S. 2012. "Graphene coatings: An efficient protection from oxidation", Physical Reviw B, 85, 155445.

[Tian vd (2012)] Tian, J., Cai, H., Wu, Wei., et al. 2012. "Graphene Induced Surface Reconstruction of Cu" "Nano Lett, 12, 3892-3988

[Urazhdin vd (2011)] Urazhdin, S., Bilc, D., Tessmer, S. H., Mahanti, S. D., Kyratsi, T., & Kanatzidis, M. G. (2001). Scanning Tunneling Microscopy of Defect States in the Semiconductor Bi_2Se_3. Physical Review B, 66, 161306.

[Urazhdin vd (2004)] Urazhdin, S., Bilc, D., Mahanti, S., Tessmer, S., Kyratsi, T., & Kanatzidis, M. (2004). Surface effects in layered semiconductors Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3. Physical Review B, 69, 85313.

[Venkatasubramanian vd. (2001)] Venkatasubramanian, R., et al. 2001. "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit", Nature, 413 (6856), 597-602.

[Vlassiouk vd. (2013)] Vlassiouk, I., Fulvio, P., Meyer, H., et al. 2013. "Large scale atmospheric pressure chemical vapor deposition of graphene", Carbon, 54, 58-67.

[Wang vd (2011)] Wang, G., Zhu, X. G., Sun, Y. Y., Li, Y. Y., Zhang, T., Wen, J., Xue, Q. K. (2011). Topological insulator thin films of Bi_2Te_3 with controlled electronic structure. Advanced Materials, 23, 2929–2932.

[Wang vd. 2015] Wang, Z., et al., “Direct Observation of Graphene Growth and Associated Copper Substrate Dynamics by in Situ Scanning Electron Microscopy”, ACS Nano, 9, 2, 1506-1519, 2015.

[Wallace (1947)] Wallace, P. R. 1947. "The Band Structure of Graphite", Physical Review, 71, 622–634.

[Wang vd. 2011] Wang G., Zhu XG, Sun Y. Et al 2011 “Topological Insulator Thin Films of Bi_2Te_3 with Controlled Electronic Structure”Adv. Mater. 23, 2929-2932

[Wei vd. (2012)] Wei Yan, W., Liu, M., Dou, R.F., et al. 2012. “Angle-Dependent van Hove Singularities in a Slightly Twisted Graphene Bilayer”, Physical Review Letters, 109, 126801.

[Wastl vd. (2013)] Wastl et al. 2013. ACS Nano, 7, 10032–10037.

[Wu vd. (2012)] Wu, Wei., et al. 2012. “Control of thickness uniformity and grain size in graphene films for transparent conductive electrodes”, Nanotechnology, 23, 035603-035611.

[Wood vd. (2011)] Wood, J.D., et al. 2011. “Effects of Polycrystalline Cu Substrate on Graphene Growth by Chemical Vapor Deposition”, Nano Lett., 11, 4547–4554.

[Wu vd. 2011] Wu, B., et al., “Equiangular Hexagon-Shape-Controlled Synthesis of Graphene on Copper Surface”, Adv. Mater., 23, 3522-3525, 2011.

[Yıldız ve Gürlü (2016)] Yıldız, D. and Gürlü, O. 2016. “Apparent corrugation variations on moiré patterns on Highly Oriented Pyrolytic Graphite” Materials Today Communications, 8, 72-78.

[Yashina vd (2013)] Yashina, L.V., et al. 2013. “Negligible Surface Reactivity of Topological Insulators Bi2Se3 and Bi2Te3 towards Oxygen and Water”, ACS Nano, 7 (6), 5181.

[Zang vd. (2009)] Zang, H., et al.2009. “Topological insulators in Bi2Se3, Bi2Te3 and Sb2Te3 with a single Dirac cone on the surface”, Nature Physics, 5, 438.

[Zhao vd. (2011)] Zhao, L., Rim, K.T., Zhou, H., et al. 2011. “Influence of copper crystal surface on the CVD growth of large area monolayer graphene” Solid State Communications, 151, 509–513.

[Zhou vs. (2013)] Zhou, F., et al. 2013. “Enhanced , Room-Temperature Corrosion of Copper in the Presence of Graphene”, ACS Nano, 7(8), 6939.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. OĞUZHAN GÜRLÜ
Proje No:	114F036
Proje Başlığı:	İki Boyutlu Grafen Kristallerinin Ve Bi2te3 Topololojik Yalıtkan Kristal Sistemlerinin Büyütülmesi, Atomik Ölçekten Milimetre Ölçeğine Fiziksel Özelliklerinin Incelenmesi Ve Kristal Büyütme Işlemlerinin Geliştirilmesi
Proje Türü:	1003 - Öncelikli Alanlar (2. Aşama)
Proje Süresi:	30
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	NURİ SOLAK, CLEVA OWYANG GÜLGÜN
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İSTANBUL TEKNİK Ü. FEN-EDEBİYAT F. FİZİK MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/11/2014 - 01/05/2017
Onaylanan Bütçe:	937402.0
Harcanan Bütçe:	901897.56
Öz:	Burada sonuç raporu sunulan projenin amacı grafen büyütme süreçlerinin optimizasyonunu ve büyütülen garfen kristallerinin yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesini amaçlamıştır. Ayrıca üretilen grafen kristalleri ile yeni tip cihazların geliştirilmesi hedeflenmiştir. Projenin diğer amacı ise Bi2Te3 topolojik yalıtkan incefilm ve kristallerinini geliştirilmesi yönünde çalışmalar yapılmasıdır. Proje kapsamında kimyasal buhaer biriktirme yöntemi kullanılarak grafen kristalleri büyütülmüştür. Kimyasal buhar biriktirme (KBB) yönteminde yapılan ilaveler ile Bi2Te3 kristalleri de geliştirilmiştir. Hazırlanan incefilm ve kristaller özellikle taramalı uç mikroskopi ve spektroskopi teknikleri ile incelenmiştir ve kristal büyütme süreçlerine katkıda bulunulmuştur. Grafen/bakır sistemi ilk defa foton taramlı tünelleme mikroskobu ile çalışılmıştır. Grafen?nin KBB ile büyütülmesi süreceinde yeni tip silikon nano parçacıkların üretilmesi süreçleri geliştirilmiştir. Grafenin başk aalttaşlara ıslak kimsayal süreçler ile aktarılması yöntemleri laboratuvarımız kazanadırıldığı gibi bu silikon nano parçacıkların da başka yüzeylere aktarılması başarılmıştır. Bi2Te3 kristal yüzeylerinde elektron durum yoğunluklarının çalışılması yanı sıra bu yüzeylerde oda koşullarında atomnik difüzyon olayları ilk defa çalışılmıştır. Üretielen ve farklı yalıtkan yüzeylere aktarılan grafen kristalleri ile şeffaf ısıtıcılar, nem ve basınç sensörleri geliştirilmiştir. Proje sonucunda dört yüksek lisans tezi ve bir doktora tezi yapılmıştır. Ayrıca grafenin sürtinmeyi azattıcı özellikleri yönünde yeni projelerin geliştirilmesi sağlanmıştır. Ürettiğimiz Bi2Te3 kristalleri sayesinde yeni ortaklıklar kapsamında yeni projeler başlatılmıştır.
Anahtar Kelimeler:	Grafen, Bi2Te3, taramalı tünelleme mikroskobu, atomik uvvet mikroskobu, nano parçacık, foton-TTM
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Point defects and diffusion on Bi2Te3 surfaces (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 2- Manipulation of Graphene Layers at the Atomic Scale on HOPG by Swift Heavy Ion Irradiation (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 3- Dendritic Silicon-Oxide Clusters Forming on CVD Grown Graphene (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 4- Interaction between polycrystalline copper substrate and graphene during atmospheric Chemical Vapor Deposition (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 5- Optical emission and absorption characteristics of graphene on copper in a tunnel junction (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 6- Contamination induced defect formation during Chemical Vapor Deposition of graphene and the formation of silicon dendrites (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),

TÜBİTAK