

**POLİKİSTALİN BAKIR FOLYO ÜZERİNDE  
BÜYÜTÜLMÜŞ GRAFENİN ELEKTRİKSEL  
KARAKTERİZASYONU**

**ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF GRAPHENE  
SYNTHESIZED ON POLYCRYSTALLINE COPPER FOIL**

**MELTEM BABAYİĞİT**

**Doç. Dr. ENGİN ÖZDAŞ**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

olarak hazırlanmıştır.

2013

**MELTEM BABAYİĞİT**'in hazırladığı "**Polikristalin Bakır Folyo Üzerinde Büyütülmüş Grafenin Elektriksel Karakterizasyonu**" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan

(Doç. Dr. Engin Özdaş)

Danışman

(Doç. Dr. Engin Özdaş)

Üye

(Doç. Dr. Şeyda Çolak)

Üye

(Doç. Dr. Eylem Öztürk Güven)

Üye

(Yrd. Doç. Dr. Özlem Coşkun)

Üye

(Yrd. Doç. Dr. Akın Bacıoğlu)

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ

Fen Bilimleri Enstitüsü

## ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

08.07.2013

Meltem Babayiğit

## ÖZET

# POLİKİSTALİN BAKIR FOLYO ÜZERİNDE BÜYÜTÜLMÜŞ GRAFENİN ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

**MELTEM BABAYİĞİT**

**Yüksek Lisans, Fizik Mühendisliği Bölümü**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. ENGİN ÖZDAŞ**

**Temmuz 2013, 72 sayfa**

İki boyutlu bir malzeme olan grafen kendine özgü konik band yapısı ve yüksek taşıyıcı hızı ile nanoelektronik konusunda çok yaygın bir kullanım potansiyele sahiptir. Grafenin elektronik band yapısının anlaşılması ve bu band yapısının grafenin elektronik taşınım özellikleriyle ilişkilendirilmesi, bu malzeme kullanılarak yapılan aygıtların performanslarını optimize etmek için bir başlangıç noktasıdır. Bu çalışmanın ilk aşamasında, bakır folyo üzerinde kimyasal buhar çöktürme yöntemi kullanılarak büyütülen grafen filmleri yalıtkan Si/SiO<sub>2</sub> alttaşlar üzerine transfer etmek için transfer sürecinin operasyonel parametreleri optimize edilmiştir. Transfer süreci boyunca grafen filmlerin zarar görmemesi, filmlerin mobiliteleri üzerinde en etkili olan parametredir. Bu sebeple, sadece filmin temiz (kontaminasyonların olmadığı) kalmasını değil, aynı zamanda filmin Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerinde sürekliliğinin (katlanmalar, çatlaklar ve boşluklardan yoksun) de sağlanması için ideal bir transfer süreci geliştirilmelidir.

Grafen filmlerin transfer süreci optimize edildikten sonra, sentez koşullarının mobilite üzerindeki etkisini anlamak için, farklı sentez koşullarında farklı örnekler hazırlanmıştır. Bu çalışmada, mobilitesi en büyük olan örneği bulmak için, CH<sub>4</sub> akış hızı ve büyütülen filmin CH<sub>4</sub> akışına maruz kalma süresi sistematik olarak 5 x 5 mm<sup>2</sup>'lik grafen filmler için değiştirilmiştir. Ölçülen en büyük mobilite değeri 1275 cm<sup>2</sup>/V.s'dir.

**Anahtar Kelimeler:** Grafen, transfer süreci, mobilite, kimyasal buhar çöktürme, sentez koşulları

## ABSTRACT

### ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF GRAPHENE SYNTHESIZED ON POLYCRYSTALLINE COPPER FOIL

MELTEM BABAYİĞİT

Master of Science, Department of Physics Engineering

Supervisor: Doç. Dr. ENGİN ÖZDAŞ

July 2013, 72 pages

Graphene as a two dimensional material with an unique conical band structure and high carrier velocities holds enormous potential for nanoelectronics. Understanding the electronic band structure of graphene and its relation to the electronic transport properties is the starting point for optimising the performance of graphene devices and their technological application. In the first stage of this study, the operational parameters of the transfer process optimized for transferring the graphene films which were grown on copper foils via chemical vapour deposition method to the insulator Si/SiO<sub>2</sub> substrate. The most effective parameter on graphene film's mobility is not to degrade of graphene films while transfer process. Because of this reason, an ideal transfer process must be improved not only for providing the cleanliness (i.e., with no contamination)) but also the continuity (i.e., without folds, cracks, or holes) of the films on the Si/SiO<sub>2</sub> substrate.

After optimizing the transfer process of graphene films, in order to understand the influence of the synthesis conditions on the mobility, various samples were prepared different synthesis conditions. In this study, CH<sub>4</sub> flow and exposure time were systematically changed for 5 x 5 mm<sup>2</sup> graphene film samples to get the sample with a highest mobility. The measured highest mobility is 1275 cm<sup>2</sup>/V.s.

**Keywords:** Graphene, transfer process, mobility, chemical vapour deposition, synthesis conditions

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam ve bilimsel gelişimim sırasında bilgi ve deneyimlerini aktararak, her türlü araştırma olanağını sağlayan, maddi ve manevi katkılarını esirgemeyen tez danışmanım, sayın Doç. Dr. Engin ÖZDAŞ'a,

Deney düzeneğimin kurulumuna yaptığı katkıdan dolayı Prof. Dr. Hüseyin ÇELİK'e ve bilimsel deneyimlerini benimle paylaşan Prof. Dr. Mehmet CANKURTARAN'a,

Bu tez kapsamında ölçüm aldığım örnekleri sentezleyen ve tez çalışmam boyunca desteklerini esirgemedi her koşulda yanımda olan İleri Malzemeler Araştırma Grubu arkadaşlarım Merve ARSEVEN ve Tuğba ONUR'a; oldukça zahmetli transfer sürecinde yardımlarını esirgemeyen Elif Kübra ASAN'a,

Deney düzeneğimin kurulumunda gerekli mekanik parçaların yapımını gerçekleştiren bölümümüz Mekanik Atölyesi çalışanları Uygur TOMBULOĞLU ve Tuncay ŞİMŞEK'e,

Tezimin yazımında motivasyonumu artıran ve desteğini hep hissettiren arkadaşım Timuçin EREN'e,

Ve her zaman yanımda olan sevgili annem ve babama,

Teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL BİLGİLER.....	3
2.1. Element olarak karbon: yapısı ve karbonun allotropları .....	4
2.2. Grafen .....	6
2.2.1. Grafenin Hibrit Yapısı .....	7
2.2.2. Grafenin Gerçek Uzaydaki ve Ters Uzaydaki Örgüsü .....	7
2.2.3. Grafenin Enerji Band Yapısı .....	9
2.2.3.1. Sıkı Bağlı Elektron Modeli .....	10
2.2.3.2. Grafenin $\pi^*$ ve $\pi$ Bandlarının Enerji Dispersiyon Bağlantısı.....	11
2.2.3.3. Grafenin Elektriksel ve Manyetik Özellikleri .....	16
2.2.3.3.1. Ambipolar Alan Etkisi.....	16
2.2.3.3.2. Minimum İletkenlik.....	17
2.2.3.3.3. Manyetik direnç.....	18
2.3. Grafen Sentezleme Yöntemleri .....	19
2.3.1. Mikromekanik Olarak HOPG Tabakasından İzolasyon.....	20
2.3.2. SiC Bileşiğinin Yüksek Sıcaklıkta Bozunması .....	22
2.3.3. Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemi .....	22

2.4.	Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemiyle Sentezlenen Grafenin Transferi ...	24
2.5.	İki Boyutlu Malzemelerde Hall Ölçümü .....	29
3.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	33
3.1.	KBÇ Düzeneği.....	33
3.1.1.	Grafen Filmlerin Sentezlenmesi .....	36
3.2.	Grafen Aygıtların Fabrikasyon Süreci.....	38
3.2.1.	Grafen Filmlerin Si/SiO <sub>2</sub> Alttaşlar Üzerine Transferi .....	38
3.2.2.	Grafen Filmlere Kontak Bağlantılarının Yapılması .....	41
3.3.	Grafen Filmlerin Elektriksel Karakterizasyonu.....	42
3.3.1.	Örnek Tutucu.....	43
3.3.2.	Hall Ölçüm Deney Düzeneği.....	44
3.3.3.	Manyetik Alanın Kalibrasyonu .....	45
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	48
4.1.	Transfer edilen Grafen Filmlerin Raman Spektrumu .....	48
4.2.	Transfer Sürecinin Optimizasyonu .....	50
4.3.	Grafen Filmlerin Elektriksel Karakterizasyonu.....	55
4.3.1.	Grafen Filmlerde Enine ve Boyuna Direncin Manyetik Alanla Değişimi ..	56
5.	SONUÇLAR.....	65
	KAYNAKLAR.....	68
	ÖZGEÇMİŞ.....	72



# ŞEKİLLER DİZİNİ

## Sayfa

- Şekil 2.1. Karbonun (a) temel hal elektron dağılımı, (b) uyarılmış hal elektron dağılımı. ... 4
- Şekil 2.2. Fuleren, nanotüp ve grafit yapılarının temeli olan 2B grafen tabakası (Geim A.K. ve ark., 2007). ..... 5
- Şekil 2.3. Grafende üç  $sp^2$  hibrit orbitali bir düzlem oluşturur ve aralarındaki açı  $120^\circ$ 'dir. Komşu karbon atomlarının  $2p_z$  orbitallerinin örtüşmesi sonucu ise  $\pi$  (pi) bağları oluşur (Geng J. Z., 2012). ..... 7
- Şekil 2.4. (a) Grafenin bal peteği örgüsü ve ilkel birim hücresi (b) Grafenin ters örgüsü ve 1. Brillouin bölgesi. .... 8
- Şekil 2.5. Grafenin ilk-ilkeler yöntemi kullanılarak nümerik olarak hesaplanan  $\sigma$  ve  $\pi$  bağlarına ait enerji dispersiyon eğrileri (Machón M. ve ark., 2002; Philip Wong H.S. ve ark., 2011). Fermi enerjisi 0 eV'a ayarlanmıştır. .... 9
- Şekil 2.6. (a) Grafenin band yapısı. (b) Band yapısının K-noktası etrafında büyütülmüş hali (Castro Neto A. H. ve ark., 2009). ..... 15
- Şekil 2.7. Grafende ambipolar elektrik alan etkisi. Ek resimler fermi seviyesinin konumundaki değişimi kapı geriliminin fonksiyonu olarak göstermektedir (Geim A.K. ve ark., 2007). ..... 17
- Şekil 2.8. Yük taşıyıcılarının yoğunluğunun konuma bağlı değişiminin renk haritası. Mavi bölgeler elektronlara, kırmızı bölgeler ise boşluklara karşılık gelir. Siyah ile çevrelenmiş bölgelerde ise yük taşıyıcılarının yoğunluğu sıfırdır (Martin J. ve ark., 2008). ..... 18
- Şekil 2.9. (a) Hızı ortalama hızdan büyük (küçük) olan elektronlara etki eden Lorentz kuvveti, Hall gerilimi sebebiyle oluşan kuvvetten daha büyüktür (küçüktür) (Brandt N. B. ve ark., 1975). (b) Bir safsızlıktan saçılan elektronun izlediği yörünge sonucu bu yörüngeleri temsil eden dalgaların yapıcı girişimi (Tikhonenko F. V. ve ark., 2009). ..... 19
- Şekil 2.10. HOPG'den yapıştırıcı bant yardımıyla izole edilen grafen tabakaları. Grafen tabakalarının (a) band üzerindeki görüntüsü, (b) Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerindeki optik mikroskop görüntüsü. Burada sarı ve sarının tonları kalın örnekleri (> 10 tabaka), mavi ve mavinin tonları ise daha ince örnekleri göstermektedir. (c) Birkaç tabakadan oluşan kısmen daha büyük alana sahip grafen filmin Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerindeki optik mikroskop görüntüsü. (d) Hall bar geometrisinde şekillendirilmiş bir grafen filmin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü (Kang J. ve ark., 2012). ..... 21
- Şekil 2.11. SiC bileşiğinin yüksek sıcaklıkta bozunması yöntemiyle grafen sentezinin şematik gösterimi (Hibino H. ve ark., 2010). ..... 22

Şekil 2.12. KBC yöntemiyle Cu alttaş üzerinde tek tabaka grafenin büyüme mekanizması. Siyah, kırmızı ve yeşil renkler sırasıyla C, H ve Cu atomlarına karşılık gelir. Yeşil çizgiler ise Cu'nun tanecik sınırlarını göstermektedir. Cu yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar: (1) Metanın C atomlarına ayrışması ve C atomlarının Cu yüzeyinde adsorbe edilmesi, (2) adsorbe edilen C atomlarının Cu yüzeyinde difüzyonu, (3) grafen taneciklerinin Cu'nun tanecik sınırlarında çekirdeklenmesi, (4) grafen taneciklerinin büyümesi, (5) H<sub>2</sub>'nin grafen tanecikleri yemesi, (6) komşu grafen taneciklerinin sürekli grafen film oluşturacak şekilde birleşmesi, (7) Cu atomlarının yüzeyden buharlaşması (Ago H. ve ark., 2012). ..... 24

Şekil 2.13. (a) Grafen üzerine kaplanan PMMA kuruduktan sonra, Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine alınmış PMMA/grafen yığını. Şekilde yeşil oklar büyük boşluklara, mavi ok ise çevreden kaynaklanan kontaminasyonlara karşılık gelir. (b) PMMA/grafen yığını ile Si/SiO<sub>2</sub> alttaş arasında kalan büyük boşlukların sebep olduğu kırışıklıklar; PMMA, PMMA/grafen yığını üzerinden kaldırılmaya çalışırken, grafen filmde çatlaklara (yeşil ok) sebep olur (Liang X. ve ark., 2011). ..... 26

Şekil 2.14. Grafen yüzeyinin, atmosferde ve H<sub>2</sub>/Ar ortamında olmak üzere, 200 °C'de iki saat tavlama sonucu elde edilen TEM görüntüleri. (a) Grafenin düşük-büyütmedeki TEM görüntüsü. Çubuk benzeri yapılar PMMA-A kalıntıları ve Cu nanoparçacıklardan oluşmaktadır. (b) ve (c) Grafenin yüzey temizliğini daha ayrıntılı gösteren yüksek-büyütmedeki TEM görüntüleri. PMMA-A ve PMMA-G'yi ayırt etmek için aynı görüntüler renklendirilerek yüksek-büyütmedeki TEM görüntülerinin altına koyulmuştur. PMMA'nın tamamen temizlendiği alanlar gri ile renklendirilmiştir. Sol-alt köşedeki renk haritasına göre mavi, kırmızı ve sarı renkler sırasıyla PMMA-G, PMMA-A ve Cu nanoparçacıklara karşılık gelmektedir (Lin Y. ve ark., 2012). ..... 28

Şekil 2.15. Grafen yüzeyinin, atmosferde ve H<sub>2</sub>/Ar ortamında olmak üzere, 300 °C'de iki saat tavlama sonucu elde edilen TEM görüntüleri. (a) ve (b) Grafenin yüzey temizliğinin tavlama sıcaklığı ile değişimini karşılaştırmak için, sırasıyla Şekil 2.12(b) ve Şekil 2.12(c) ile aynı büyütmadaki TEM görüntüleri. Renk haritası Şekil 2.12 ile aynıdır. Mavi, kırmızı ve sarı renkler sırasıyla PMMA-G, PMMA-A ve Cu nanoparçacıklara karşılık gelmektedir (c) Grafen yüzeyindeki temiz alanların atomik çözünürlükteki görüntüsü. Sağ-alt köşede PMMA kalıntıları görülmektedir (Lin Y. ve ark., 2012). ..... 28

Şekil 2.16. Grafenin, atmosferde ve H<sub>2</sub>/Ar ortamında olmak üzere, 200 °C'de iki saat tavlama sonucu elde edilen TEM görüntüsü. Oksijen varlığında tavlama işlemi sonucu grafen yüzeyinde oluşan yırtılmalar görülmektedir (Lin Y. ve ark., 2012). ..... 29

Şekil 2.17. Manyetik direnç ölçümleri için kullanılan Hall bar geometrisi. Manyetik alan z yönünde olup, örneğin yüzeyine diktir (Datta S., 1995). ..... 30

Şekil 2.18. Katılanmış GaAs filmi için T=1,2 K'de yapılan boyuna potansiyel fark ve enine potansiyel fark ölçümleri ( $I = 25,5 \mu A$ ) (Cage M. E. ve ark., 1985). ..... 31

Şekil 3.1. DBKBC düzeneğinin şematik gösterimi ..... 34

Şekil 3.2. (a) Polikristal bir katıda farklı kristalografik yönelime sahip tanecikler ve bu tanecikler arasında oluşan tanecik sınırları. (b) Bir kristalde oluşan yüzey kusurları (Kasap S.O., 2005). ..... 35

Şekil 3.3. (a) Bir tek kristal alttaş üzerinde KBÇ yöntemiyle büyütülen grafen filmin optik mikroskop görüntüsü. Ek resim tek kristal alttaş üzerindeki tek tabaka grafen filmin üç boyutlu şematik gösterimidir. (b) Bir polikristal alttaş üzerinde KBÇ yöntemiyle büyütülen grafen filmin optik mikroskop görüntüsü. Ek resim polikristal alttaş üzerindeki grafen filmin 3-boyutlu şematik gösterimidir. Farklı grafen tabakaları kırmızı ve yeşil renklerle renklendirilmiştir (Zhang Y. et al., 2010).....	36
Şekil 3.4. Tez kapsamında grafen filmlerin sentezi için kullanılan (a) düşük basınç KBÇ düzeneği, (b) bakır folyolar, (c) KBÇ düzeneğinin reaksiyon sırasındaki görüntüsü. ....	37
Şekil 3.5. Grafen filmin transfer sürecini oluşturan aşamalardan bazıları: (a) Cu folyoların $FeCl_3$ çözeltisinde çözünmesi, (b) Cu folyoların kısmen çözülmüş hali, (c) Cu folyoların tamamen çözülmüş hali, (d) PMMA/grafen yığınının distile su içinde yıkanması, (e) PMMA/grafen yığını ile Si/SiO <sub>2</sub> alttaş, (f) PMMA/grafen yığınının Si/SiO <sub>2</sub> alttaş üzerine transferi.....	39
Şekil 3.6. PMMA/Grafen yığını Si/SiO <sub>2</sub> alttaş üzerine alındıktan sonra grafeni tavlama ve PMMA'nın aseton içinde çözünmesinden sonra grafen yüzeyinde kalan PMMA kalıntılarını temizlemek için kullanılan ABKBÇ düzeneği.....	41
Şekil 3.7. (a) Bakır folyodan yaptırılan maske kullanılarak üzerine Hall bar geometrisinde gümüş kontaklar buharlaştırılan bir grafen film. (b) şematize edilmiş bir grafen film üzerindeki akım ve gerilim uçları.....	42
Şekil 3.8. Hall ölçümleri için kullanılan örnek tutucunun (a) önden görünüşü, (b) arkadan görünüşü .....	43
Şekil 3.9. Hazırlanan grafen filmlerin enine ve boyuna dirençlerini manyetik alanın fonksiyonu olarak ölçmek için tez kapsamında kurulan Hall ölçüm deney düzeneği.....	44
Şekil 3.10. Manyetik alan sensörünün elektromıknatısın kutupları arasındaki örnek tutucuya göre konumu ve siyah delirden yaptırılan silindirik parça. ....	45
Şekil 3.11. Manyetik alan sensörü sırasıyla elektromıknatısın kutuplarının merkezinde ve örnek tutucuya temas halinde iken, manyetik alanın (B) elektromıknatısın bobinlerinden sürülen akıma ( $I_m$ ) göre değişimi.....	46
Şekil 3.12. Manyetik alan kalibrasyon eğrisi .....	46
Şekil 4.1. 25 ml/dk CH <sub>4</sub> akış hızında 5 dk büyütülen grafen filmin, (a) optik mikroskop görüntüsü. Burada pembe sürekli çizgi ile çevrelenen alan, grafen filmde Raman ölçümünün alındığı noktayı göstermektedir. (b) Raman spektrumu. ....	49
Şekil 4.2. 514 nm dalgaboyundaki lazer ile ölçüm alınmış grafit ve grafen tabakalarının Raman spektrumu (Ferrari A. C. ve ark, 2006). ....	50
Şekil 4.3. 25 ml/dk akış hızı altında 5 dakikada büyütülen grafen filmin, gümüş kontakların buharlaştırılması ve kontak bağlantılarının yapılmasının ardından alınan optik mikroskop görüntüsü. Burada pembe alanlar SiO <sub>2</sub> yüzeyini, açık mavi alanlar ise grafen filmi göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi gerilim ucu olarak kullanılan kontak grafen filme temas etmemekte, tamamen SiO <sub>2</sub> yüzeyine temas etmektedir.....	51

Şekil 4.4. (a) Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerindeki PMMA/grafen yığının 150 °C’de 15 dk tavlama sonucu alınan optik mikroskop görüntüsü. Burada kesikli sarı çizgi ile çevrelenmiş alan, PMMA/grafen yığının 15 dk 20:1:1’lik H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>OH çözeltisinde bekletilmesi sonucu, film yüzeyinde oluşan zararı göstermektedir. Kesikli mavi çizgi ile çevrelenmiş alan ise PMMA/grafen yığını ile alttaş arayüzeyinde tuzaklanan su molekülleri sebebiyle oluşmuştur. (b) Grafen film üzerine kaplanan PMMA’nın uzaklaştırılması sonucu Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerindeki grafen filmin optik mikroskop görüntüsü. Burada kesikli sarı çizgi ile çevrelenmiş alanlar SiO<sub>2</sub> yüzeyine, kesikli mavi çizgi ile çevrelenmiş alanlar ise grafen filme karşılık gelir. .... 52

Şekil 4.5. 25 ml/dk akış hızı altında 5 dakikada büyütülen grafen filmin Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transferi sonrasında, (a) grafen yüzeyinde bulunan PMMA’nın giderilmesi için aseton içinde 3 saat bekletilmesi sonucu alınan optik mikroskop görüntüsü (b) tavlama işlemi sonucu alınan optik mikroskop görüntüsü ..... 54

Şekil 4.6. 10 ml/dk akış hızı altında 15 dakikada büyütülen grafen filmin (a) bakır folyo üzerindeki optik mikroskop görüntüsü, (b) üzeri PMMA ile kaplandıktan sonra alınan optik mikroskop görüntüsü. (c) PMMA/grafen yığınının Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transferi sonrasında alınan optik mikroskop görüntüsü. (d) PMMA’nın grafen film üzerinden uzaklaştırılması sonucu alınan optik mikroskop görüntüsü. .... 55

Şekil 4.7. 25 ml/dk akış hızında 5 dk boyunca büyütülen grafen filmin SEM görüntüsü. Burada mavi oklarla gösterilen adacıklar grafen film üzerinde belirtilen sentez koşullarında büyüyen ikinci tabakalara karşılık gelmektedir. .... 56

Şekil 4.8. 10 ml/dk CH<sub>4</sub> akış hızı altında 15 dakikada büyütülen grafen filmde  $R_{xy}$ ’nin manyetik alanla değişimini gösteren ham veriler ve bu verilerin lineer bir doğruya benzetimi..... 57

Şekil 4.9. 10 ml/dk CH<sub>4</sub> akış hızı altında 15 dakikada büyütülen grafen filmde boyuna  $R_{xx}$ ’in manyetik alanla değişimini gösteren ham veriler. Ek resim bu tez kapsamında ölçüm alınan örneklerde örneklerden sürülen akımın ( $I_{xx}$ ) yönü ile  $R_{xy}$ ’nin ve  $R_{xx}$ ’in ölçüldüğü kontakları göstermektedir. .... 57

Şekil 4.10. 10 ml/dk CH<sub>4</sub> akış hızı altında 15 dakikada büyütülen grafen filmde  $R_{xy}$ ’nin manyetik alanla değişimini gösteren ham verilere karşı-simetrisleştirme yönteminin uygulanması sonucu elde edilen işlenmiş veriler ve bu verilerin lineer bir doğruya benzetimi..... 59

Şekil 4.11. 10 ml/dk CH<sub>4</sub> akış hızı altında 15 dakikada büyütülen grafen filmde  $R_{xx}$ ’in manyetik alanla değişimini gösteren ham verilere simetrisleştirme yönteminin uygulanması sonucu elde edilen grafik. .... 60

Şekil 4.12. 5 ml/dk CH<sub>4</sub> akış hızı altında farklı büyüme sürelerine sahip grafen filmlerin mobiliteleri. Burada pembe noktalarla işaretlenen mobilite değerleri hazırlanan birinci seri örneklere, mavi noktalarla işaretlenen mobilite değerleri ise ikinci seri örneklere karşılık gelmektedir. .... 61

Şekil 4.13. 10 ml/dk CH<sub>4</sub> akış hızı altında 10 dakikada büyütülen grafen filmde  $R_{xy}$  'nin manyetik alanla değişimini gösteren ham veriler. Manyetik alanın yönü değiştiğinde  $R_{xy}$  'nin manyetik alanla değişimi doğrusal olmasına rağmen bu doğruların eğimleri birbirinden farklılık göstermektedir..... 62

Şekil 4.14. 10 ml/dk CH<sub>4</sub> akış hızı altında sırasıyla 5, 10, 15 ve 20 dk CH<sub>4</sub> akışına maruz kalan filmlerin mobiliteleri..... 63

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

- Çizelge 2.1: Grafenin ve bilinen bazı yığın malzemelerin elektriksel özellikleri. Grafenin yasak enerji aralığı ( $E_g$ ), grafende elektronların etkin kütlesi ( $m^*/m_e$ ) ve mobilitesi ( $\mu$ ) bilinen bazı yarıiletkenler ve AlGaIn/GaN 2B elektron gazı (2BEG) ile karşılaştırılmaktadır (Giannazzo F. ve ark, 2012). ..... 16
- Çizelge 2.2: Grafen sentez yöntemlerinin karşılaştırılması. a: (Geim A. K., 2009), b: (Novoselov K. S. ve ark., 2005), c: (Emtsev K. V. ve ark, 2009), d: (Kim K. S. ve ark, 2009), e: (Bae S. ve ark., 2010), f: (Li X. ve ark., 2010)..... 20

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

$\mu$	Mobilite
$R_{xy}$	Enine Direnç
$R_{xx}$	Boyuna Direnç
$E_F$	Fermi Enerjisi
$n_s$	Yük Taşıyıcı Yoğunluğu
$\pi$	Değerlik Bandı
$\pi^*$	İletim Bandı

### Kısaltmalar

ABKBC	Atmosfer Basınçlı Kimyasal Buhar Çöktürme
DBKBC	Düşük Basınçlı Kimyasal Buhar Çöktürme
DEEK	Düşük Enerjili Elektron Mikroskobu
HOPG	Yüksek Yönelimli Prolitik Grafit
KBC	Kimyasal Buhar Çöktürme
PMMA	PoliMetilMetAkrilat
RCA	Radio Corporation of America
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskobu
UYV	Ultra Yüksek Vakum (Ultra High Vacuum, UHV)
2B	İki boyutlu
3B	Üç boyutlu

# 1. GİRİŞ

Grafen, karbon atomlarının düzgün tek tabakalı olarak bir araya gelmelerinden oluşan iki boyutlu (2B) bir yapıdır ve farklı boyutlarda bulunan diğer tüm grafitik malzemelerin temel yapı taşı olarak adlandırılabilir. Sahip olduğu olağanüstü özellikler sonucu son yılların en aktif araştırma konusu haline gelmiştir. Grafene duyulan bu bilimsel ilginin en önemli sebeplerinden biri, grafenin teknolojik uygulamalarda kullanılabilme potansiyelidir. Teorik olarak grafen (2B grafit) 60 yıldır çalışılmaktadır ve bu çalışmaların genelini, karbon bazlı malzemelerin özelliklerini anlamaya yönelik araştırmalar oluşturmaktadır (Wallece P. R., 1947).

Grafitin altıgen karbon katmanlarının üst üste yığılmasıyla oluşan bir yapıyı temsil ettiği bilinmesine karşın tek katmanın bu yığın içinden izole edilerek sentezlenebileceğine inanılmıyordu. 2004 yılında Konstantin Novoselov, Andre Geim ve çalışma arkadaşları tek katmanlı bir tabakanın izole edilebileceğini ve bu yapının kararlı olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca grafene kapı gerilimi (gate potential) uygulayarak, grafenin yük taşıyıcı yoğunluğunun kontrol edilip edilemeyeceğini araştırarak, literatür için oldukça önem arzeden bir çalışmaya imza atmışlardır. Grafende yük taşıyıcılarının mobilitesini hesaplayarak; ambipolar alan etkisi, kuantum hall etkisi gibi fiziksel nicelikleri deneysel olarak gözlemişlerdir (Novoselov K.S. ve ark, 2004).

Grafen, karbon atomları arasındaki güçlü bağların çok düzenli bir şekilde bir araya gelmesi nedeniyle mükemmel malzeme özellikleri göstermektedir. Aynı zamanda bu bağlar karbon ağının boyutunun %20'sine kadar esnemesine imkan verecek kadar esnektir. Bu nedenle, yapı içerisindeki elektronlar grafen içerisinde uzun mesafeleri rahatça kat edebilmektedir. Grafenin bir diğer çarpıcı özelliği ise, elektronlarının vakum ortamında saniyede 300 milyon metre hızla ilerleyen kütsüz fermiyonlar gibi davranmasıdır. Grafenin kendine özgü bir diğer özelliği de, içerisinde elektronların oda sıcaklığında herhangi bir çarpışma yapmadan oldukça uzun mesafeleri (balistik taşınım) kat edebildiği bir malzeme olmasıdır.

Grafen transistörlerin günümüzde silikondan yapılan örneklerine göre çok daha hızlı olacağı öngörülmektedir. Bilgisayar yongalarının daha hızlı ve enerji etkin olabilmesi için daha küçük olmaları gerekmektedir. Silikonun işlevini yitirdiği belirli bir boyut sınırı vardır. Grafen için ise bu sınır çok daha küçüktür, dolayısıyla grafen elemanlar yongalar üzerine çok daha sıkışık bir şekilde yerleştirilebilir. Grafen ışık geçirgenliği (neredeyse %98), mekanik dayanımı, elektriksel iletkenliği gibi özellikleri bir arada bulundurması



sebebi ile şeffaf, dokunmatik, katlanabilir ekranlar için en güçlü aday konumundadır. Ayrıca sensor, güneş pilleri, ışık panelleri gibi alanlarda kullanabilmesi öngörülmektedir (The Nobel Prize In Physics, 2010).

Yüksek kalitede ve milimetre mertebesinde grafen sentezlemek ve transferini gerçekleştirmek, hem temel bilimsel araştırmalarda hem de gelecek kuşak grafen uygulamalarının gerçekleşmesinde önemli bir rol oynadığından, bu tez kapsamında sentezlenen grafen filmler, yalıtkan bir alttaş üzerine yüksek kalitede transfer edilmeye çalışılmış ve elektriksel özelliklerinin anlaşılması için Hall etkisi ölçüm düzeneği kurulmuştur. Transfer süreci Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine alınan grafen filmler üzerinde milimetre boyutlarında süreksizlikler oluşmasına ve grafen filmlerin yüzeyinde kimyasal artıkların kalmasına sebep olduğundan, filmlerdeki yük taşıyıcılarının mobilitelerini etkileyen bir süreçtir. Dolayısıyla bu sürecin optimize edilmesi, filmlerdeki yük taşıyıcılarının mobilitelerinin belirlenmesi açısından oldukça önemlidir. Aksi takdirde, film yüzeyinde oluşan süreksizlikler ve kalan kimsayal artıklar grafenin yük taşıyıcıları için yeni saçılma merkezleri olarak davranacak ve filmlerin elektriksel özelliklerinin değişmesine sebep olacaktır. Sentez koşulları sistematik olarak değiştirilerek hazırlanan ve 5 x 5 mm<sup>2</sup> alana sahip grafen filmlerin mobiliteleri bu tez çalışması kapsamında kurulan Hall ölçüm düzeneği kullanılarak ölçülmüştür. Değiştirilen sentez parametrelerinin (CH<sub>4</sub> akış hızı ve örneklerin CH<sub>4</sub> akışına maruz kalma süresi) grafen filmlerin elektriksel özellikleri üzerine olan etkisi araştırılmıştır.

## 2. TEMEL BİLGİLER

1960'lı yıllara kadar grafen deneysel olarak çalışılmamasına rağmen, grafenin kendine özgü birçok özelliği yapılan teorik çalışmalar sonucu biliniyordu. 1947 yılında P.R. Wallace'ın grafenin enerji dispersiyon bağıntısını tartıştığı makalesi, ilk grafen çalışmalarından biridir. Wallace bu çalışmasında, sıkı bağlı elektron modelini kullanarak, dalga vektörünün ( $k$ ) belirli değerlerinde, yük taşıyıcıların enerjisinin  $k$  ile lineer olarak değiştiğini gösterdi (Wallace P.R., 1947). Lineer enerji spektrumu sebebiyle grafende yük taşıyıcılarının, enerji spektrumunun parabolik dispersiyon bağıntısı ile ifade edildiği birçok metal ve yarıiletkenlerdeki yük taşıyıcılarından farklı özelliklere sahip olabileceği bu çalışma sonunda anlaşılmıştır.

Katkılanmış grafit bileşiklerinin düzlem içi elektriksel iletkenliklerinin grafitte göre çok daha büyük olduğunun 1960'lı yıllarda keşfedilmesi ile birlikte ise grafen ile ilgili deneysel çalışmalar başlamıştır. Katkılanmış grafit bileşiklerinde, büyük moleküllerin karbon atomlarından oluşan tabakalar arasına girmesi sağlanarak, üç boyutta birbirinden izole grafen tabakaları elde edilebilmiştir. Bu bileşiklerde, düzlem içi elektriksel iletkenliğin artması sonucu olağanüstü elektronik özelliklerin gözlenebileceği umudu, grafen ile ilgili çalışmaların 20. yüzyılın sonuna doğru hızla artmasına sebep olmuştur (Singha V. ve ark., 2011).

Grafenin keşfine kadar 2B kristallerin termodinamik olarak kararlı olmadığı ve bu sebeple var olmayacakları düşünülüyordu. Bu teori, Peierls ve Landau'nun 2B kristallerde termal dalgalanmaların uzun-erimli yapıyı bozduğunu göstermeleri sonucu öne sürüldü. İnce filmler kullanılarak yapılan birçok deney bu teoriyle uyumlu sonuçlar vermiştir. Deneyler, belirli bir kalınlığın altında, filmlerin termodinamik olarak kararsız hale geldiklerini ve adacıklara ayrıldığını göstermektedir. Bu sebeple, atomik tek tabakaların ancak üç boyutlu (3B) yapıların bir parçası olduğuna inanılıyordu. Genel olarak bu yapılar örgü parametresinin eşleştiği 3B kristaller üzerinde epitaksiyel olarak büyütülmüştür (Pope J., 2010).

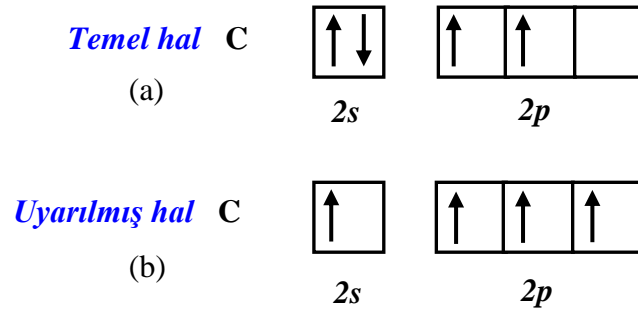
2004 yılında Manchester Üniversitesi araştırmacılarından, Andre Geim, Kostya Novoselov ve çalışma arkadaşlarının grafeni keşfiyle; üzerinde büyüyecekleri bir alttaş olmadan 2B kristallerin var olamayacağı düşüncesi çürütüldü. Andre Geim ve Kostya Novoselov yapışkan bir bant kullanarak, yüksek yönelimli pirolitik grafitten (HOPG) daha ince tabakalar ayırdılar. Başlangıçta çok sayıda grafen tabakasından oluşan grafit katmanları

elde etmelerine rağmen band uygulamasını defalarca tekrarlayarak tek tabaka grafeni izole etmeyi başardılar (Novoselov K.S. ve ark., 2004). İzole ettikleri bu tabakaları Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transfer ederek, grafeni optik mikroskop ile karakterize ettiler. Grafende yük taşıyıcılarının mobilitelerini hesaplayarak; ambipolar alan etkisi, quatum hall etkisi gibi fiziksel nicelikleri deneysel olarak gözlediler.

Andre Geim ve Kostya Novoselov'un bu çalışmalarının yayınlanmasının ardından, grafen bir kez daha eşsiz elektronik özellikleri sebebiyle bilim insanlarının dikkatini çekerek, bir çok bilimsel araştırmaya konu olan olağanüstü malzemeler sınıfına girdi.

## 2.1. Element olarak karbon: yapısı ve karbonun allotropları

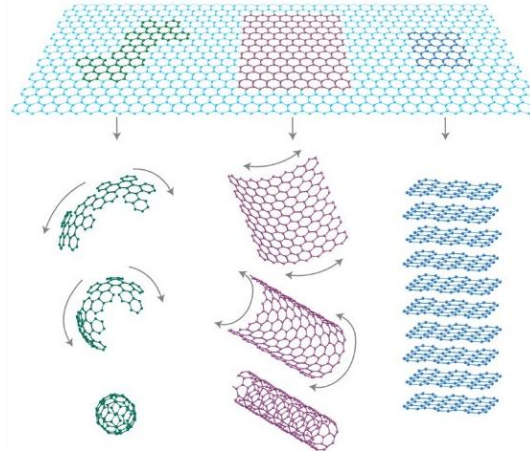
Yaşamın kaynağı olan karbon atomu, aynı zamanda tüm organik kimyanın da temelini oluşturur. Karbon-bazlı malzemeler, karbon atomunun yaptığı bağların çeşitliliğinden dolayı, farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip bir çok yapıda bulunabilir. Bu yapıların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklı olmasının sebebi, sadece karbon atomları arasındaki bağın doğasına değil, aynı zamanda bu yapıların boyutlarına ve şekillerine de bağlıdır (Wu Y. H. ve ark., 2010).



Şekil 2.1. Karbonun (a) temel hal elektron dağılımı, (b) uyarılmış hal elektron dağılımı.

Karbon atomu, Şekil 2.1(a)'da gösterildiği gibi, temel halde, ikisi 2s orbitalinde, ikisi 2p orbitalinde olmak üzere dört değerlik elektronuna sahiptir. Karbon atomları bir kristal oluşturmak üzere bir araya geldiklerinde, 2s orbitalindeki elektronlardan biri komşu çekirdekten kazandığı enerjiyle 2p<sub>z</sub> orbitaline uyarılır. Oluşan bu elektron dağılımı uyarılmış bir haldir (Şekil 2.1(b)). Farklı enerji düzeylerine sahip atomik orbitallerin örtüşmesi sonucu oluşan, aynı enerji düzeyine sahip yeni orbitaller hibrit orbitalleri olarak adlandırılır. Karbon atomu, s orbitalleriyle örtüşen p orbitallerinin (1, 2 veya 3) sayısına bağlı olarak sp, sp<sup>2</sup> ve sp<sup>3</sup> olmak üzere üç farklı hibrit orbitali oluşturabilir. Karbon atomunun farklı düzenlemeye sahip birden fazla allotropunun bulunmasının sebebi, bu hibrit orbitalleridir.

Karbon atomlarının tek bir düzlemde birbirine kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşan grafen, karbonun düzlemsel bir allotropudur. Grafen, Şekil 2.2’de görüldüğü gibi karbonun diğer üç allotropu olan fuleren, nanotüp ve grafitin temeli olarak düşünülebilir. 2B grafen tabakalarının küresel biçimde kapanmasıyla oluşan yapı fuleren olarak adlandırılır. Fulerenler içinde en yaygın olarak bilineni 60 karbon atomu içeren  $C_{60}$  molekülüdür.  $C_{60}$  molekülü 20 altıgen ve yapıyı düzlemden küre şekline dönüştüren 12 beşgenin birleşmesi sonucu futbol topuna benzer bir görünüme sahiptir. Fulerenlerin keşfi 1996 yılında kimya alanında Nobel ödülü ile ödüllendirilmiştir. Karbonun diğer bir formu olan ve birkaç on yıldır bilinen karbon nanotüpler ise 2B grafen tabakalarının silindirik şeklinde katlanmasıyla oluşur. Bu silindirin iki ucu birer fulerenle kapanabilir veya tamamen açık olabilir. Grafen tabakalarının üst üste yığılmasıyla oluşan yapı ise grafit olarak adlandırılır. Grafitte tabakalar içindeki karbon atomları birbirine kuvvetli kovalent bağlarla bağlıdır. Ancak tabakalar arasında Van der Waals kuvvetleri etkili olduğundan, tabakalar arası bağlar çok zayıftır. Dolayısıyla grafit tabakaları birbiri üzerinde kolaylıkla kayarak birbirinden ayrılabilir. Kalemde kullanılan grafit, grafen tabakaları arasındaki zayıf Van der Waals kuvvetleri sebebiyle yazı yazma aracı olarak kullanılır. Kurşun kalemle bir kağıda yazı yazmak için bastırıldığında, grafit katmanları birbirinden kolaylıkla ayrılarak daha az sayıda grafen tabakasına sahip grafit katmanları oluşturur. Bu grafit katmanları içinde tek veya birkaç tabakadan oluşan grafen bulunabilir.



Şekil 2.2. Fuleren, nanotüp ve grafit yapılarının temeli olan 2B grafen tabakası (Geim A.K. ve ark., 2007).

Grafen karbonun allotropları olan fuleren, nanotüp ve grafitin temeli olmasına ve kurşun kalemle her yazı yazıldığında üretilmesine rağmen, ancak icadından 440 yıl sonra izole edilebilmiştir (Novoselov K.S. ve ark., 2004). Bunun ilk sebebi bilim insanlarının grafen gibi ince malzemelerin serbest halde bulunamayacaklarına inanmaları, ikinci sebebi ise

makroskopik boyuttaki kurşun kalem kalıntıları içinde bir atom kalınlığında grafen tabakalarını karakterize etmek için herhangi bir deneysel yöntemin bulunmamasıdır. Ancak Andre Geim ve Konstantin Novoselov'un grafeni karakterize etmek için yarıiletken endüstrisinin standart malzemesi olan oksitlenmiş Si alttaş kullanmaları, grafenin bir optik mikroskop aracılığıyla görüntülenmesini sağlamıştır.

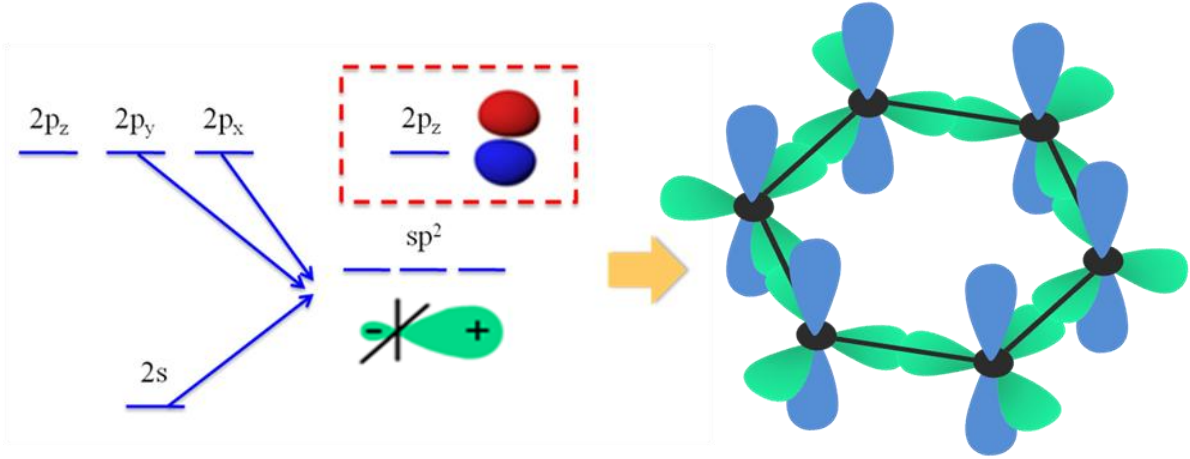
## **2.2. Grafen**

Grafitin tek tabakası olarak tanımlanan grafen, sahip olduğu olağanüstü özellikler sonucu son yılların en aktif araştırma konusu haline gelmiştir. Grafene duyulan bu bilimsel ilginin en önemli sebeplerinden biri, grafenin teknolojik uygulamalarda kullanılabilme potansiyelidir. Andre Geim ve grubu 2004 yılında yayınladıkları bir makalede, kapı gerilimi uygulayarak grafende taşıyıcı yoğunluğunun kontrol edilebileceğini göstermişlerdir (Novoselov K.S. ve ark., 2004). Dışarıdan uygulanan gerilimle bir malzemenin elektronik özelliklerini kontrol edebilme yeteneği, yeni elektronik aygıtların geliştirilmesi konusunda temel oluşturmaktadır. Günümüzde silikon tabanlı elektronik teknolojisi silikonun yapısal özellikleri sebebiyle kuramsal sınırlarına çok yaklaşmış durumdadır. Grafen için ise bu sınırın çok daha küçük olduğu öngörülmektedir. Dolayısıyla grafen tabanlı malzemeler geleceğin elektronik teknolojisini şekillendirmeye adaydır.

Teknolojik uygulamalarının yanısıra, bilim insanlarını grafen konusunda araştırma yapmaya iten iki önemli neden daha vardır. Bu nedenlerden ilki grafenin doğada rastlanan ilk 2B kristal olmasıdır. Isısal dalgalanmalardan dolayı 2B kristallerin uzun-erimli düzenlerinin bozulacağı ve bu kristallerin doğada var olamayacağını öngören teori grafenin keşfiyle çürütülmüştür. Buna ek olarak, grafen içinde hareket eden elektronlar durgun kütleleri yokmuş gibi davranmakta ve saniyede bir milyon metre hızla yol almaktadır. Dolayısıyla grafenin elektronlarının Dirac fermiyonları olarak adlandırılan rölativistik parçacıklar gibi incelenmeleri gerekir. Aslında elementer parçacıklardan biri olan nötrinolar da durgun kütleleri sıfır olan Dirac fermiyonlarıdır. Ancak nötrinolar elektriksel olarak nötr olduklarından herhangi bir maddeyle etkileşimleri çok zayıftır. Nötrinolardan farklı olarak, grafendeki Dirac fermiyonları elektriksel olarak yüklüdür ve dolayısıyla elektromanyetik alanlar uygulanarak kontrol edilebilirler (Neto C. A. ve ark., 2006). Bu sebeple grafen bilim insanlarına şimdiye kadar sadece kuramsal olarak tartışılmış bazı parçacık fiziği (Klein tünellemesi gibi) etkilerini deneysel olarak inceleme imkanı tanımıştır (Fuchs J. ve ark., 2008).

### 2.2.1. Grafenin Hibrit Yapısı

Karbon atomlarının bal peteği şeklinde düzenlendiği 2B yapı grafen olarak adlandırılır. Grafende  $2s$  orbitallerinin dalga fonksiyonlarıyla,  $2p_x$  ve  $2p_y$  orbitallerinin dalga fonksiyonlarının birleşmesi, birbirine eşdeğer üç yeni  $sp^2$  hibrit orbitali meydana getirir (Şekil 2.3).  $sp^2$  orbitallerinin birbiriyle örtüşmesi sonucu her karbon atomu aynı düzlemdeki üç karbon atomuna  $\sigma$  (sigma) bağları olarak adlandırılan kuvvetli kovalent bağlarla bağlanır. Bu bağlanmalar altıgen yapıdaki karbon tabakasını oluşturur.  $\sigma$  bağları enerjik olarak çok kararludur ve bu bağları oluşturan elektronlar karbon atomlarının birbirine bağlandığı düzlem boyunca yerleşmiştir. Dolayısıyla bu elektronlar elektriksel iletkenliğe katkıda bulunamaz, ancak grafenin mekanik özellikleri üzerinde etkilidir. Karbon atomlarının birbirine bağlandığı düzleme dik doğrultudaki hibritleşmemiş  $2p_z$  orbitallerinin komşu karbon atomlarının  $2p_z$  orbitalleriyle örtüşmesi sonucu ise  $\pi$  (pi) bağları olarak adlandırılan kovalent bağlar oluşur.  $2p_z$  elektronları çekirdeğe zayıf bağlı olduğundan kısmen yerleşmemişlerdir. Bu yerleşmeyen elektronlar grafenin elektronik özelliklerini belirler.



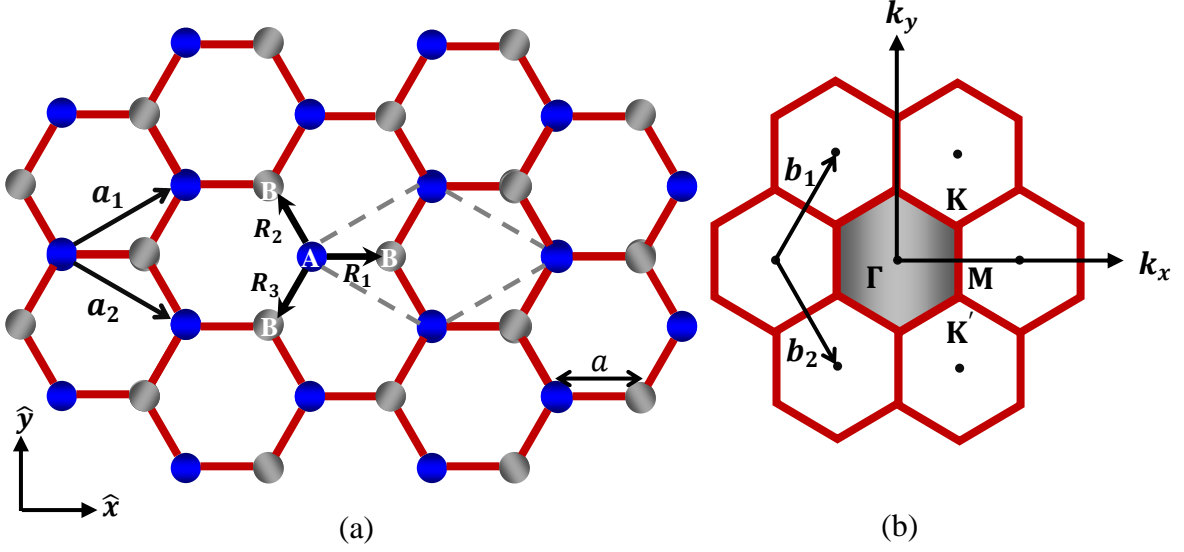
Şekil 2.3. Grafende üç  $sp^2$  hibrit orbitali bir düzlem oluşturur ve aralarındaki açı  $120^\circ$ 'dir. Komşu karbon atomlarının  $2p_z$  orbitallerinin örtüşmesi sonucu ise  $\pi$  (pi) bağları oluşur (Geng J. Z., 2012).

### 2.2.2. Grafenin Gerçek Uzaydaki ve Ters Uzaydaki Örgüsü

Şekil 2.4(a)'da grafenin gerçek uzaydaki düzlemsel bal peteği örgüsü top-çubuk modeli kullanılarak gösterilmiştir. Burada toplar karbon atomlarını, çubuklar ise karbon atomları arasındaki  $\sigma$  bağlarını simgeler. Bal peteği örgüsüne sahip grafenin Bravais örgüsü, Şekil 2.4(a)'da A ve B olarak adlandırılan örgü noktalarının gruplandırılması sonucu, iki atomlu bir baz ile tanımlanabilir. Bu iki örgü noktasının tüm örgü boyunca gruplandırılmasıyla oluşan örgü altıgen örgüdür. Şekil 2.4(a)'da kesikli çizgilerle gösterilen paralelkenar

grafenin bal peteği örgüsünün ilkel birim hücresidir. Dolayısıyla grafenin ilkel birim hücresi iki karbon atomuna sahiptir. Bu örgünün ilkel öteleme vektörleri  $\mathbf{a}_1$  ve  $\mathbf{a}_2$  olup, Eşitlik 2.1 ile verilirler.

$$\mathbf{a}_1 = \left( \frac{3a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2} \right), \quad \mathbf{a}_2 = \left( \frac{3a}{2}, -\frac{\sqrt{3}a}{2} \right) \quad (2.1)$$



Burada  $a$  karbon-karbon atomları arası bağ uzunluğudur ( $a \approx 1,42 \text{ \AA}$ ) (Şekil 2.4(a)).

Şekil 2.4. (a) Grafenin bal peteği örgüsü ve ilkel birim hücresi (b) Grafenin ters örgüsü ve 1. Brillouin bölgesi.

Grafende her bir karbon atomu en yakın üç komşuya sahiptir. Herhangi bir A atomuyla en yakın üç komşusu olan B atomları arasındaki ayrılık vektörleri  $\mathbf{R}_1$ ,  $\mathbf{R}_2$  ve  $\mathbf{R}_3$  (Şekil 2.4(a)) aşağıdaki gibi yazılır:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_1 &= (a, 0), \quad \mathbf{R}_2 = -\mathbf{a}_2 + \mathbf{R}_1 = \left( -\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2} \right), \\ \mathbf{R}_3 &= -\mathbf{a}_1 + \mathbf{R}_1 = \left( -\frac{a}{2}, -\frac{\sqrt{3}a}{2} \right) \end{aligned} \quad (2.2)$$

Grafenin ters örgüsü de Şekil 2.4(b)'de gösterildiği gibi altıgen örgüdür, ancak gerçek uzaydaki örgüsüne göre  $90^\circ$  dönmüştür. Grafenin ters örgü ilkel öteleme vektörleri

$$\mathbf{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right), \quad \mathbf{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right) \quad (2.3)$$

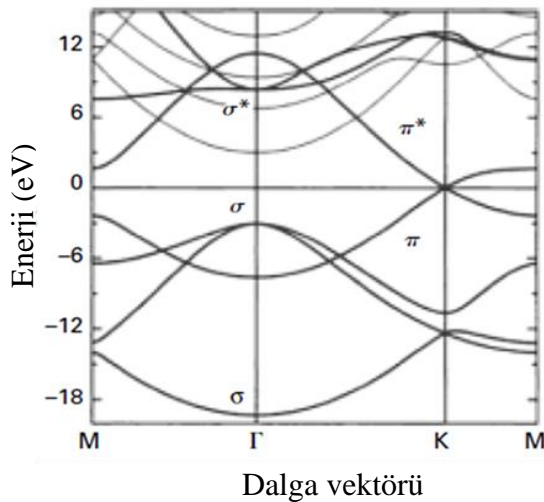
olarak tanımlanır. Şekil 2.4(b)'de gri renklendirilmiş altıgen, grafenin 1. Brillouin bölgesidir. Kristallerin bant yapıları 1. Brillouin bölgesinde enerjinin dalga vektörüne bağımlılığını gösteren grafikler olarak verilir. Bu grafikler genellikle kristallerin ters örgülerinin yüksek simetriye sahip yönleri boyunca çizilir. Grafenin 1. Brillouin bölgesinde  $\Gamma$ , M ve K harfleriyle gösterilen noktalar (Şekil 2.4(b)), grafenin ters örgüsünün simetri noktalarıdır.  $\Gamma$  noktası Brillouin bölgesinin merkezindedir. Diğer simetri noktalarının bölge merkezine göre konumlarını belirleyen vektörler

$$\Gamma\mathbf{M} = \left(\frac{2\pi}{3a}, 0\right), \Gamma\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right) \quad (2.4)$$

olup, bu vektörlerin büyüklükleri  $|\Gamma\mathbf{M}| = 2\pi/3a$  ve  $|\Gamma\mathbf{K}| = 2\pi/3\sqrt{3}a$ ' dır. Grafenin 1. Brillouin bölgesinde altı K-noktası ve altı M-noktası bulunmaktadır (Philip Wong H.S. ve ark, 2011).

### 2.2.3. Grafenin Enerji Band Yapısı

Şekil 2.5 grafenin enerji band yapısını göstermektedir. Bu band yapısı ilk-ilkeler (first principle) yöntemi kullanılarak nümerik olarak hesaplanmıştır. Şekilde grafenin  $\sigma$  ve  $\pi$  bağlarını oluşturan elektronlardan kaynaklanan enerji dispersiyon eğrileri görülmektedir. Grafeni bir çok metal/yarıiletkeninden ayıran ve onu son yıllarda bilimsel çalışmaların en heyecan verici konusu haline getiren neden, grafenin lineer enerji dispersiyon bağıntısı sebebiyle sahip olduğu olağanüstü özelliklerdir. Dolayısıyla grafenin band yapısı için analitik bir ifadenin türetilmesi hem grafenin elektriksel karakterizasyonu, hem de grafene ait bir çok fiziksel büyüklüğün basit matematiksel bağıntılarla ifade edilebilmesi açısından çok önemlidir (Philip Wong H.S. ve ark, 2011).



Şekil 2.5. Grafenin ilk-ilkeler yöntemi kullanılarak nümerik olarak hesaplanan  $\sigma$  ve  $\pi$  bağlarına ait enerji dispersiyon eğrileri (Machón M. ve ark., 2002; Philip Wong H.S. ve ark., 2011). Fermi enerjisi 0 eV'a ayarlanmıştır.



Grafende her bir karbon atomu dört değerlik elektronuna sahiptir. Grafenin yapısı ve özelliklerinin tartışıldığı 2.2.1 bölümünde belirtildiği gibi, bu elektronlardan üçü aynı düzlemdeki komşu karbon atomlarıyla kuvvetli  $\sigma$  bağları yapar.  $\sigma$  bağlarını oluşturan elektronlar kendi atom çekirdeklerine sıkı bağlı olduğundan elektriksel iletkenliğe katkıda bulunmaz. Ancak grafende  $\pi$  bağlarını oluşturan  $2p_z$  elektronlarının enerjileri, fermi enerjisi ( $E_F$ ) etrafında dağılmıştır. Dolayısıyla, grafene dışarıdan küçük bir gerilim uygulandığında, akımı taşıyacak olan elektronlar  $2p_z$  elektronlarıdır. Bu elektronlar grafenin düşük enerjilerdeki elektronik özelliklerini belirler. Bu sebeple grafenin enerji band hesaplamalarında, grafendeki her bir karbon atomunun  $2p_z$  enerji seviyesinde tek bir elektrona sahip olduğu kabul edilir (Fuchs J. Ve ark., 2008).

Grafende  $2p_z$  elektronlarının enerji seviyelerine karşılık gelen enerji bandları  $\pi^*$  (iletim bandı) ve  $\pi$  (değerlik bandı) bandlarıdır. Dolayısıyla bu bandların enerji dispersiyon bağıntılarının analitik olarak hesaplanması, grafenin düşük enerjilerdeki elektronik özelliklerinin anlaşılmasını sağlamaktadır.

### **2.2.3.1. Sıkı Bağlı Elektron Modeli**

Sıkı bağlı elektron modeli serbest atomların dalga fonksiyonlarından yola çıkarak enerji band yapısı hesaplamalarında kullanılan bir yaklaşımdır. Bu modelde bir atomun elektronlarının kendi atom çekirdeğine göre yerleştiği yani sıkı bağlı olduğu kabul edilir. Dolayısıyla bu elektronların dalga fonksiyonları, ait oldukları atomun serbest durumundaki atomik orbitalleriyle tanımlanabilir. Bununla birlikte, atomlar bir kristali oluşturmak üzere bir araya getirildiklerinde, komşu atomların özdeş elektronlarına ait orbitaller örtüşür. Bu örtüşme sonucu serbest atomların elektronlarına karşılık gelen kesikli enerji düzeyleri sürekli enerji bandlarına genişler. Eğer komşu atomların dalga fonksiyonlarının örtüşmesi yeterince zayıf değilse, kristal içindeki elektronların dalga fonksiyonları tanımlanırken, atom orbitallerin kullanılması doğru değildir. Bu sebeple yöntemin atomların iç elektronları için daha iyi sonuç verdiği söylenebilir. Kristali oluşturmak üzere atomların bir araya getirilmesi, kristal içindeki elektronların küçük, ancak sıfır olmayan bir olasılıkla komşu atomlara tünellemesine sebep olur. Elektriksel iletkenliği sağlayan ise bu tünelleme olayıdır.

Sıkı bağlı elektron modelinde temel problem, atomik karakterini korurken aynı zamanda Bloch teoremini sağlayan uygun dalga fonksiyonlarının oluşturabilmesidir. Enerji bandları, oluşturulan bu dalga fonksiyonlarının Schrödinger denkleminde yerine yazılmasıyla hesaplanır (Philip Wong H.S. ve ark, 2011).

### 2.2.3.2. Grafenin $\pi^*$ ve $\pi$ Bandlarının Enerji Dispersiyon Bağıntısı

İzole bir karbon atomunun  $2p_z$  orbitalinin dalga fonksiyonu  $\phi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  olmak üzere, sıkı bağlı elektron modeline göre grafende bir elektronun dalga fonksiyonu

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = c_A \phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + c_B \phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2.5)$$

olarak yazılır. Çünkü grafenin birim hücresinde A ve B olarak adlandırılan iki atom bulunmaktadır (Şekil 2.4(a)). Burada  $c_A$  ve  $c_B$  ağırlık fonksiyonlarıdır.  $\phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  ve  $\phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  ise sırasıyla, kristaldeki bütün A ve B atomlarının  $2p_z$  orbitallerinin dalga fonksiyonlarının doğrusal kombinasyonu sonucu oluşan Bloch yapısındaki dalga fonksiyonlarıdır. Bu fonksiyonların matematiksel ifadesi aşağıdadır:

$$\phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{A_j}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A_j}) \quad (2.6)$$

$$\phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{B_j}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{B_j}) \quad (2.7)$$

Burada  $N$  örgüdeki birim hücre sayısı,  $\mathbf{R}_A$  ( $\mathbf{R}_B$ ) ise örgüdeki A (B) atomlarının konumlarını tanımlayan kristal öteleme vektörüdür. Toplam ise tüm örgü noktaları üzerinde alınmaktadır.

Grafenin  $\pi^*$  ve  $\pi$  enerji bandlarının dispersiyon bağıntılarını hesaplamak için, Eşitlik 2.5 Schrödinger denkleminde yerine yazılır ve sonuçta elde edilen eşitlik sırasıyla  $\phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  ve  $\phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  dalga fonksiyonlarının kompleks eşlenikleriyle çarpılarak, elde edilen iki eşitliğin örgüyü kaplayan tüm uzay üzerinden integrali alınır:

$$c_A \int \phi_A^* H \phi_A d\mathbf{r} + c_B \int \phi_A^* H \phi_B d\mathbf{r} = E c_A \int \phi_A^* \phi_A d\mathbf{r} + E c_B \int \phi_A^* \phi_B d\mathbf{r} \quad (2.8)$$

$$c_A \int \phi_B^* H \phi_A d\mathbf{r} + c_B \int \phi_B^* H \phi_B d\mathbf{r} = E c_A \int \phi_B^* \phi_A d\mathbf{r} + E c_B \int \phi_B^* \phi_B d\mathbf{r}. \quad (2.9)$$

Burada  $\phi_A^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  ve  $\phi_B^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  sırasıyla  $\phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  ve  $\phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  dalga fonksiyonlarının kompleks eşlenikleri,  $E$  ise Hamiltonyen operatörünün özdeğerleridir. Bu eşitliklerdeki integraller indis notasyonu kullanılarak aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$H_{ij} = \int \phi_i^* H \phi_j d\mathbf{r}, \quad S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\mathbf{r} \quad (2.10)$$

Burada  $H_{ij}$  Hamiltonyen matrisinin,  $S_{ij}$  ise örtüşme matrisinin elemanlarıdır. Grafenin birim hücresindeki iki atom birbiriyle aynı olduğundan, örgüdeki bir A atomunun örgüdeki

diğer A atomlarıyla etkileşimi, örgüdeki bir B atomunun örgüdeki diğer B atomlarıyla etkileşimiyle aynıdır. Dolayısıyla hamiltonyen ve örtüşme matrislerinin köşegen elemanları birbirine eşittir, yani  $H_{AA} = H_{BB}$  ve  $S_{AA} = S_{BB}$  'dir. Ayrıca,  $H_{ij}$  ve  $S_{ij}$  ölçülebilir fiziksel büyüklüklere karşılık geldiğinden hamiltonyen ve örtüşme matrisleri hermitik matrislerdir. Dolayısıyla bu matrislerin köşegen dışı elemanları birbirinin kompleks eşleniğidir, yani  $H_{BA} = H_{AB}^*$  ve  $S_{BA} = S_{AB}^*$  'dır. Eşitlik 2.8 ve Eşitlik 2.9 indis notasyonu kullanılarak yeniden yazılır ve düzenlenirse,

$$c_A(H_{AA} - ES_{AA}) = c_B(ES_{AB} - H_{AB}) \quad (2.11)$$

$$c_A(H_{AB}^* - ES_{AB}^*) = c_B(ES_{AA} - H_{AA}) \quad (2.12)$$

iki lineer denklemden oluşan bir denklem sistemi elde edilir. Bu denklem sisteminin çözümü,

$$E_0(\mathbf{k}) = (2H_{AA}(\mathbf{k})S_{AA}(\mathbf{k}) - S_{AB}(\mathbf{k})H_{AB}^*(\mathbf{k}) - H_{AB}(\mathbf{k})S_{AB}^*(\mathbf{k})) \quad (2.13)$$

olmak üzere Hamiltonyen operatörünün özdeğerlerini verir:

$$E(\mathbf{k})^\pm = \frac{E_0(\mathbf{k}) \pm \sqrt{E_0(\mathbf{k})^2 - 4[S_{AA}(\mathbf{k})^2 - |S_{AB}(\mathbf{k})|^2][H_{AA}(\mathbf{k})^2 - |H_{AB}(\mathbf{k})|^2]}}{2[S_{AA}(\mathbf{k})^2 - |S_{AB}(\mathbf{k})|^2]}. \quad (2.14)$$

Hamiltonyen operatörünün özdeğerleri  $E(\mathbf{k})^+$  ve  $E(\mathbf{k})^-$  sırasıyla grafenin  $\pi^*$  ve  $\pi$  bandlarının dispersiyon bağıntılarına karşılık gelir.

Eşitlik 2.14'teki integraller bazı kabuller yapılarak kolaylıkla hesaplanabilir. Kristal içindeki bir elektronun dalga fonksiyonunun sadece en yakın komşularının dalga fonksiyonlarıyla etkileşeceği en basit yaklaşım olacaktır. Şekil 2.4(a)'da görüldüğü gibi grafenin bal peteği örgüsü içindeki herhangi bir A atomunun en yakın üç komşusu B atomlarıdır. Yapılan yaklaşıma göre, örgü içindeki bir A atomunun  $2p_z$  orbitalinin dalga fonksiyonu, bu atomun en yakın üç komşusu olan B atomlarının  $2p_z$  orbitallerinin dalga fonksiyonlarıyla örtüşür. En yakın komşular dışındaki atomlarının dalga fonksiyonlarıyla örtüşmesi ise sıfırdır. Bu kabullenme sonucu Hamiltonyen matrisinin köşegen elemanları aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$H_{AA}(\mathbf{k}) = \int \phi_A^* H \phi_A d\mathbf{r} = \frac{1}{N} \sum_j^N \sum_n^N e^{-ik \cdot \mathbf{R}_{Aj}} e^{ik \cdot \mathbf{R}_{An}} \int \phi_A^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{Aj}) H \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{An}) d\mathbf{r} \quad (2.15)$$

$$H_{AA}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_j^N \sum_n^N e^{ik \cdot (\mathbf{R}_{A_n} - \mathbf{R}_{A_j})} E_{2p} \delta_{jn} = E_{2p} \quad (2.16)$$

Burada  $\delta_{jn}$  kronecker delta fonksiyonudur.  $E_{2p}$  ise enerjisi izole bir karbon atomunun  $2p_z$  orbitalinin enerjisine yakın fakat tam olarak eşit olmayan bir sabittir. Bu sabitin değerinin  $2p_z$  orbitalinin enerjisine eşit olmamasının sebebi, kristal içindeki elektronların izole bir atomdaki Coulomb potansiyelinden farklı olarak, periyodik bir potansiyel altında hareket etmesidir.

Benzer olarak, örtüşme matrisinin köşegen elemanları da hesaplanabilir:

$$S_{AA}(\mathbf{k}) = \int \phi_A^* \phi_A d\mathbf{r} = \frac{1}{N} \sum_j^N \sum_n^N e^{-ik \cdot \mathbf{R}_{A_j}} e^{ik \cdot \mathbf{R}_{A_n}} \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A_j}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A_n}) d\mathbf{r} \quad (2.17)$$

$$S_{AA}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_j^N \sum_n^N e^{ik \cdot (\mathbf{R}_{A_n} - \mathbf{R}_{A_j})} \delta_{jn} = 1 \quad (2.18)$$

Şekil 2.5'te görüldüğü gibi  $\pi^*$  ve  $\pi$  bandlarının dispersiyon bağıntıları  $E_F$ 'e yakın enerjilerde ayna simetrisine sahiptir. Bu, matematiksel olarak, örtüşme matrisinin köşegen dışı elemanı  $S_{AB}(\mathbf{k})$ 'nin sıfır olmasını gerektiren ikinci kabuldür. Elektronlar  $\pi^*$  bandındaki, boşluklar ise  $\pi$  bandındaki hareketli yük taşıyıcıları olduklarından, bu kabul elektron-boşluk simetrisi (electron-hole symmetry) olarak adlandırılır. Şekilden görüldüğü gibi bu simetri enerji aralığının büyük bir bölümü için geçerli değildir. Ancak, bir aygıtın elektriksel özelliklerini, enerjisi  $E_F$  etrafında küçük bir aralıkta dağılan elektronlar belirlendiğinden, bu yaklaşım oldukça doğrudur.

Yukarıda yapılan iki kabule ek olarak  $E_{2p}$  sabitinin değeri grafenin fermi enerjisine ( $E_F = 0$  eV) eşit alınırsa, Hamiltonyen operatörünün özdeğerlerini veren Eşitlik 2.14,

$$E(\mathbf{k})^\pm = \pm \sqrt{H_{AB}(\mathbf{k})H_{AB}^*(\mathbf{k})} \quad (2.19)$$

eşitliğine indirgenir.  $E_{2p}$  sabitinin değerinin grafenin fermi enerjisine eşit alınması, enerjinin bir referansa göre tanımlanması gerekliliğinin sonucudur. Grafende bu referans  $E_F$  olarak alınabilir, çünkü hem  $E_F$  hem de  $E_{2p}$   $\mathbf{k}$ 'dan bağımsızdır.

Eşitlik 2.19'a göre grafenin  $\pi^*$  ve  $\pi$  bandlarının enerji dispersiyon bağıntılarını hesaplamak için Hamiltonyen matrisinin  $H_{AB}(\mathbf{k})$  elemanının hesaplanması gerekir.

Grafende herhangi bir A atomunun sadece en yakın üç komşusu olan B atomlarıyla etkileştiği kabul edildiğinden, B atomlarının konumları seçilen A atomuna göre tanımlanmalıdır. A atomu örgüdeki  $j$ . atom ise, bu üç B atomunun A atomuna göre konumları sırasıyla  $\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_{A_j} - \mathbf{R}_{B_j}$ ,  $\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_{A_j} - \mathbf{R}_{B_{j+1}}$  ve  $\mathbf{R}_3 = \mathbf{R}_{A_j} - \mathbf{R}_{B_{j-1}}$  olur (Şekil 2.4(a)). Hamiltonyen matrisinin  $H_{AB}(\mathbf{k})$  elemanı aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$H_{AB}(\mathbf{k}) = \int \phi_A^* H \phi_B d\mathbf{r} = \frac{1}{N} \sum_j^N \sum_n^N e^{-ik \cdot (\mathbf{R}_{A_j} - \mathbf{R}_{B_n})} \quad (2.20)$$

$$x \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A_j}) H \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{B_n}) d\mathbf{r}$$

$$H_{AB}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_j^N \sum_{m=1}^3 e^{-ik \cdot \mathbf{R}_m} E_m \quad (2.21)$$

Burada  $E_m$ ;  $A_j$  atomunun sırasıyla  $B_j$ ,  $B_{j+1}$  ve  $B_{j-1}$  atomlarıyla etkileşme enerjisidir. Eşitlik 2.20'de görüldüğü gibi integraller radyal koordinata bağlıdır. En yakın komşuların A atomuna göre konumları radyal simetrik olduğundan,  $E_1 = E_2 = E_3$ 'tür. Dolayısıyla  $E_m$ ,  $\gamma$  gibi bir sabite eşitlenebilir. Buradan, Hamiltonyen matrisinin  $H_{AB}(\mathbf{k})$  elemanı

$$H_{AB}(\mathbf{k}) = \gamma(e^{-ik \cdot \mathbf{R}_1} + e^{-ik \cdot \mathbf{R}_2} + e^{-ik \cdot \mathbf{R}_3}) \quad (2.22)$$

eşitliğine indirgenir.  $H_{AB}(\mathbf{k})$  elemanın kompleks eşleniği alınarak;  $\mathbf{R}_1$ ,  $\mathbf{R}_2$  ve  $\mathbf{R}_3$  Eşitlik 2.19'da yerine yazılırsa, grafenin  $\pi^*$  ve  $\pi$  bandlarının dispersiyon bağıntısı analitik olarak hesaplanmış olur:

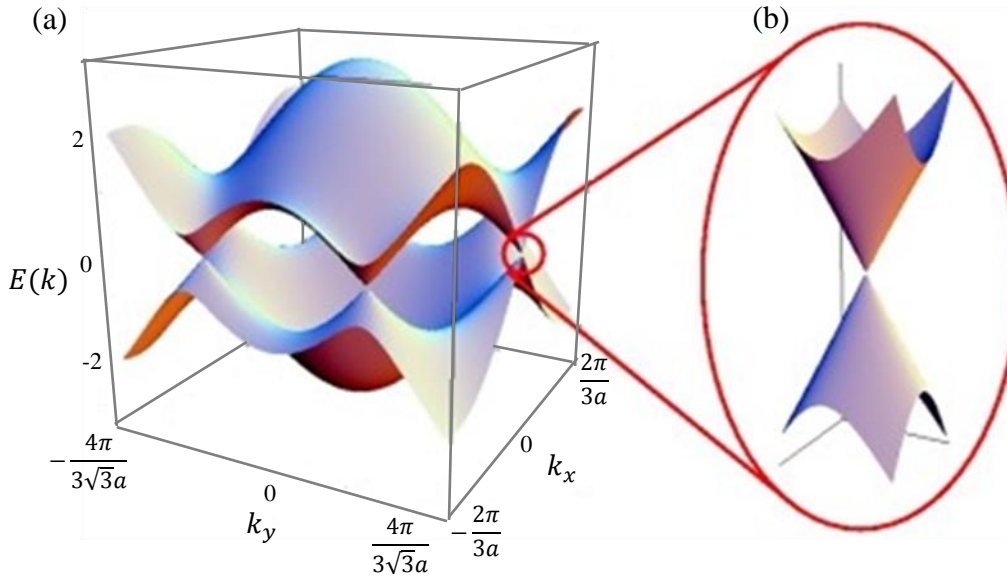
$$E(k)^\pm = \pm \gamma \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{3a}{2} k_x\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2} k_y\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}a}{2} k_y\right)} \quad (2.24)$$

$\gamma$  sabitinin değerini analitik olarak belirlemek kolay değildir. Bu sebeple  $\gamma$  genellikle ilk-ilkeler yöntemi kullanılarak yapılan hesaplamaları, analitik olarak yapılan hesaplamalarla eşleştirmek için benzetişim parametresi (fitting parameter) olarak kullanılır ve değeri yaklaşık 2,7 eV'tur.

Şekil 2.6 grafenin  $\pi^*$  ve  $\pi$  bandlarının Eşitlik 2.24 kullanılarak hesaplanan enerji dispersiyon bağıntılarını üç boyutlu olarak göstermektedir. Dispersiyon bağıntısının üst yarısı grafenin  $\pi^*$  bandına, alt yarısı ise  $\pi$  bandına karşılık gelir. Grafenin ters uzaydaki örgüsünün anlatıldığı 2.2.2 bölümünde belirtildiği gibi, grafenin 1. Brillouin bölgesinde altı K-noktası bulunmaktadır. Şekil 2.6(a)'da görüldüğü gibi K-noktalara karşılık gelen enerji

değerleri sıfırdır ve grafenin  $\pi^*$  ve  $\pi$  bandları bu noktalarda kesişmektedir. Grafenin  $\pi^*$  ve  $\pi$  bandlarının kesiştiği bu noktalar Dirac noktaları olarak adlandırılır. Dirac noktaları etrafında 1 eV'luk enerji aralığında bulunan elektronlar lineer enerji dispersiyon bağıntısına sahiptir (Şekil 2.6(b)). Bu bölge, durgun kütleleri sıfır olan fermiyonların enerjileri veren Dirac denklemiyle açıklanabilir. Bu sebeple grafenin K-noktası etrafındaki enerji dispersiyon bağıntısı aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$E(k)^\pm \approx \pm \hbar v_F |k - K|. \quad (2.25)$$



Şekil 2.6. (a) Grafenin band yapısı. (b) Band yapısının K-noktası etrafında büyütülmüş hali (Castro Neto A. H. ve ark., 2009).

Dolayısıyla grafende yük taşıyıcılarının doğrusal enerji dispersiyon bölgesindeki etkin kütleleri sıfırdır. Ayrıca  $H_{ij}$  Hamiltonyen matrisi K-noktası etrafında seriye açılırsa, bu bölgede elektronların hızlarının sabit olduğu görülür. Bu hız fermi hızı ( $v_F$ ) olarak adlandırılır ve değeri  $v_F = 1 \times 10^6$  m/s'dir. Buradan grafende yük taşıyıcılarının, ışık hızının 300'de birine eşit hızlarda hareket eden rölativistik parçacıklar gibi davrandığı anlaşılır.

Grafenin  $\pi^*$  bandı ve  $\pi$  bandı fermi enerjisinde kesiştiği için, grafen yarı-metal veya yasak enerji aralığı 0 eV olan bir yarıiletken olarak tanımlanır. Bir metalde  $E_F$  iletim bandının içinde, bir yarıiletkende ise yasak enerji aralığında bulunduğundan grafen bir metal veya yarıiletken olarak sınıflandırılmaz (Philip Wong H.S. ve ark, 2011).

### 2.2.3.3. Grafenin Elektriksel ve Manyetik Özellikleri

Grafen, kendine özgü enerji band yapısı nedeniyle; ambipolar alan etkisi, minimum iletkenlik ve manyetik direnç gibi bir çok malzemede bulunmayan sıradışı elektriksel özelliklere sahiptir (Wu Y. H. ve ark., 2010). Bu alışılmadık elektriksel özellikler, grafende yük taşıyıcılarının iletim mekanizmasının bilinen yarıiletkenlerden çok farklı olduğunu gösterir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1: Grafenin ve bilinen bazı yığın malzemelerin elektriksel özellikleri. Grafenin yasak enerji aralığı ( $E_g$ ), grafende elektronların etkin kütlesi ( $m^*/m_e$ ) ve mobilitesi ( $\mu$ ) bilinen bazı yarıiletkenler ve AlGaIn/GaN 2B elektron gazı (2BEG) ile karşılaştırılmaktadır (Giannazzo F. ve ark, 2012).

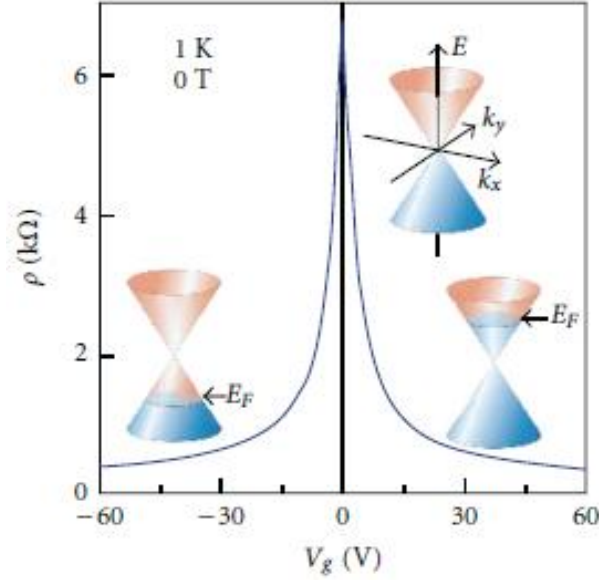
Özellik	Si	Ge	GaAs	2BEG	Grafen
$E_g(eV)$ (300 K)	1,1	0,67	1,43	3,3	<b>0</b>
$m^*/m_e$	1,08	0,55	0,067	0,19	<b>0</b>
$\mu$ ( $cm^2V^{-1}s^{-1}$ ) (300K)	1350	3900	4600	1500- 2000	<b><math>\sim 2 \times 10^5</math></b>

#### 2.2.3.3.1. Ambipolar Alan Etkisi

Grafenin elektriksel özelliklerini çalışmak için, grafen genellikle oksitlenmiş silikon alttaş (Si/SiO<sub>2</sub>) üzerine transfer edilir. Grafende yük taşıyıcıların yoğunluğu ve cinsi (elektron veya boşluk), dolayısıyla grafenin öz direnci, silikon alttaş ve grafen arasına kapı gerilimi ( $V_g$ ) uygulanarak değiştirilebilir. Uygulanan kapı gerilimi grafen üzerinde,  $\epsilon_0\epsilon$  SiO<sub>2</sub> tabakasının elektrik geçirgenliği,  $e$  elektronun yükü ve  $t$  SiO<sub>2</sub> tabakasının kalınlığı olmak üzere, yoğunluğu  $n_s = \epsilon_0\epsilon V_g / te$  olan bir yüzey yükü indükler. Kapı geriliminin polaritesine bağlı olarak, grafende indüklenen yük (elektron veya boşluk) değişir (Wojtaszek M., 2009).

Bir malzemede taşıyıcı yoğunluğunun kapı gerilimi uygulanarak değiştirilmesi sebebiyle, öz direnç  $\rho$ 'da (veya iletkenlik  $\sigma = 1/\rho$ ) meydana gelen değişim olarak tanımlanan ambipolar alan etkisi, 2004 yılında Andre Geim ve Kostya Novoselov tarafından grafende gözlenmiş ve analiz edilmiştir (Cooper D. R., ve ark., 2011). Grafende ambipolar alan etkisinin gösterildiği Şekil 2.7'de görüldüğü gibi, kapı geriliminin artırılması ile grafenin öz direnci azalmaktadır. Çünkü kapı gerilimi sebebiyle grafende indüklenen yükler, grafenin taşıyıcı yoğunluğu arttırmaktadır. Eğer silikona uygulanan gerilim, grafene göre

pozitif (negatif) ise grafen yüzeyinde elektronlar (boşluklar) indükleneyeceğinden,  $E_F$  iletim bandı (değerlik bandı) içinde bulunur (Geim A.K. ve ark., 2007).



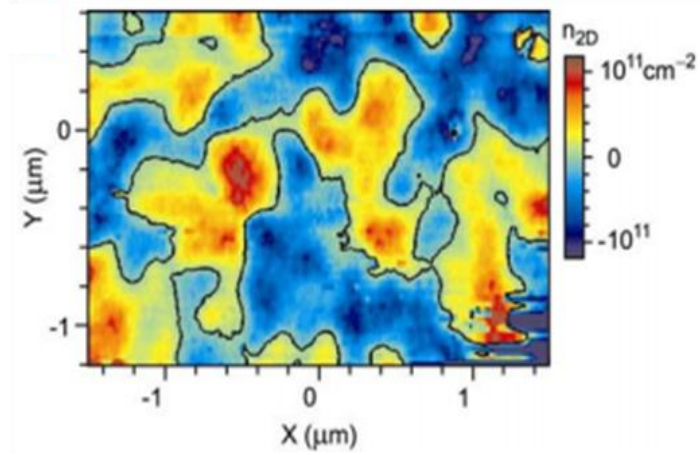
Şekil 2.7. Grafende ambipolar elektrik alan etkisi. Ek resimler fermi seviyesinin konumundaki değişimi kapı geriliminin fonksiyonu olarak göstermektedir (Geim A.K. ve ark., 2007).

### 2.2.3.3.2. Minimum İletkenlik

Teorik olarak eğer grafende safsızlıklar, kusurlar, dalgalanmalar vb. kaynaklanan düzensizlikler yoksa, grafenin Fermi seviyesi Dirac noktasındadır. Bu, grafenin değerlik bandının tamamen dolu, iletim bandının ise tamamen boş olduğu anlamına gelir. Dolayısıyla grafenin taşıyıcı yoğunluğu sıfırdır ve bu durum grafende iletkenliğin sıfır olmasını gerektirir (Martin J. ve ark., 2008).

Ancak yapılan deneysel çalışmalar, grafende iletkenliğin belirli bir minimum değer altına inemediğini göstermektedir. Grafende safsızlıklar, kusurlar, dalgalanmalar vb. kaynaklanan düzensizlikler elektrostatik potansiyelde dalgalanmalara sebep olur. Bu düzensizlikler, düşük taşıyıcı yoğunluğu sebebiyle, elektrostatik potansiyel dalgalanmalarının perdelenemediği Dirac noktasında daha önemlidir (Cooper D. R. ve ark., 2011). Çünkü bu durumda Fermi seviyesinin konumu Dirac noktasına göre yerel olarak değiştiğinden, uygulanan kapı gerilimi örneğe homojen olarak iletilemez. Sonuçta grafen tabakasında, elektron ve boşluklar yönünden zengin bölgeler oluşur (Wojtaszek M., 2009). Grafen tabakasında taşıyıcı yoğunluğunun sıfır olduğu bölgeler olmasına rağmen, tabakanın tamamında taşıyıcı yoğunluğu sıfır değildir (Şekil 2.8). Bu sebeple grafende iletkenlik bir minimum değer altına inemez.





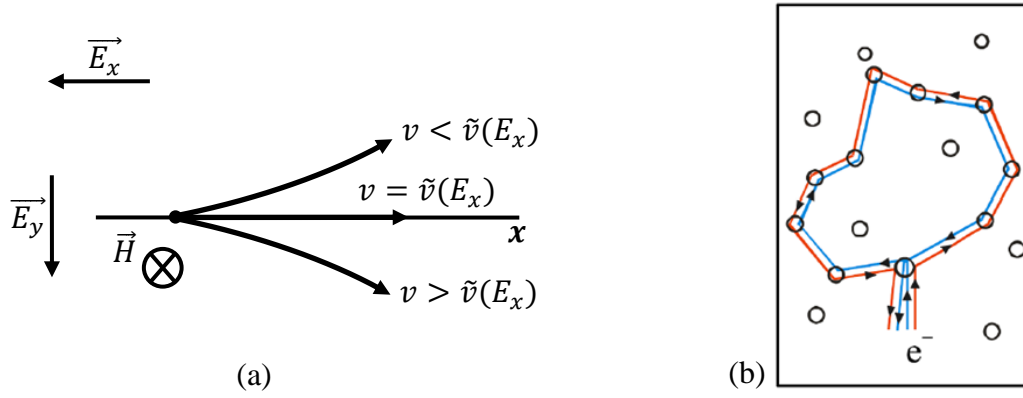
Şekil 2.8. Yük taşıyıcılarının yoğunluğunun konuma bağlı değişiminin renk haritası. Mavi bölgeler elektronlara, kırmızı bölgeler ise boşluklara karşılık gelir. Siyah ile çevrelenmiş bölgelerde ise yük taşıyıcılarının yoğunluğu sıfırdır (Martin J. ve ark., 2008).

### 2.2.3.3.3. Manyetikdirenç

Grafenin elektriksel özelliklerinden bir diğeri, boyuna direncinin ( $R_{xx}$ ) manyetik alanın fonksiyonu olarak değişimi anlamına gelen manyetikdirençtir (Wojtaszek M., 2009).

Drude modeline göre, tek tip taşıyıcıya sahip 2B bir malzeme, yük taşıyıcıları üzerine etki eden Lorentz kuvvetinin Hall gerilimi nedeniyle oluşan kuvvet tarafından dengelenmesi sonucu manyetikdirenç özelliği göstermez. Bir malzemede Hall gerilimi, malzemeye uygulanan elektrik alan sonucu bu yük taşıyıcılarının elektrik alandan kazandıkları sürüklenme hızına bağlıdır. Ancak malzemede bütün yük taşıyıcıları elektrik alan sebebiyle aynı sürüklenme hızını kazanamaz ve bu hızlar bir ortalama hız ( $\bar{v}(E_x)$ ) etrafında istatistiksel olarak dağılır. Hızı ortalama hızdan büyük ve küçük olan yük taşıyıcılarına etki eden Lorentz kuvveti, Hall gerilimi nedeniyle oluşan kuvvet tarafından dengelenemez. Bu yük taşıyıcılarının sürüklenme hızının elektrik alan doğrultusundaki izdüşümü, manyetik alanın sıfır olduğu duruma göre daha küçüktür (Şekil 2.9(a)). Bu durum hızı ortalama hızdan büyük ve küçük olan yük taşıyıcılarının ortalama serbest yolunun azaldığı anlamına gelir. Dolayısıyla  $x$  eksenindeki elektriksel direnç büyür. Manyetik alanın artmasıyla boyuna direncin artması pozitif manyetikdirenç olarak adlandırılır (Brandt N. B. ve ark., 1975).

Grafende oda sıcaklığında manyetikdirenç oluşmasının sebebi klasik olarak yukarıda anlatılan mekanizmayla açıklanabilir. Ancak yeteri kadar düşük sıcaklıklara inildiğinde öz direnç için klasik olarak türetilen ifade (Drude modeli kullanılarak), kuantum mekaniksel etkiler sebebiyle zayıf yerelleşme düzeltmesi ile modifiye edilmelidir.



Şekil 2.9. (a) Hızı ortalama hızdan büyük (küçük) olan elektronlara etki eden Lorentz kuvveti, Hall gerilimi sebebiyle oluşan kuvvetten daha büyüktür (küçüktür) (Brandt N. B. ve ark., 1975). (b) Bir safsızlıktan saçılan elektronun izlediği yörünge sonucu bu yörüngeleri temsil eden dalgaların yapıcı girişimi (Tikhonenko F. V. ve ark., 2009).

Bir safsızlığa çarpan ve aynı doğrultuda geri dönen bir elektronu ele alalım. Elektron bu safsızlık çevresinde saat yönünde veya saat yönünün tersi yönde kapalı bir yörüngede hareket edebilir (Şekil 2.9(b)). Elektronlar kuantum mekaniksel dalgalar olduğundan, elektronun bu safsızlıktan dolayı geri saçılma olasılığını hesaplamak için, olası bütün yollar dikkate alınmalıdır. Bu durumda, elektron kapalı yörüngede farklı yönlerde hareket ettiği için iki olasılık vardır (Cooper D. R. ve ark., 2011). Elektronun hareket ettiği yollar aynı olduğundan, bu elektronun aynı yörüngede farklı yönlerdeki hareketini temsil eden dalgaların fazı aynıdır ve bu dalgalar yapıcı girişim yapar. Dolayısıyla elektronun hareket ettiği kapalı yörüngede yerleşme olma olasılığı artar. Zayıf yerleşme olarak tanımlanan bu olay direncin artmasına sebep olur. Zayıf yerleşme aynı yörüngede farklı yönlerde hareket eden dalgaların fazlarının aynı olmasını gerektirdiğinden, bu faz uyumunu ortadan kaldıran herhangi bir süreç zayıf yerleşme etkisini azaltır ve direncin azalmasına sebep olur. Manyetik alan, dalgalar arasında rastgele bir faz oluşturduğundan yıkıcı girişime neden olup zayıf yerleşme etkisini azaltan süreçlerden biridir. Bundan dolayı birçok metalin direnci küçük bir manyetik alan uygulandığında azalır (negatif manyetik direnç) (Neto Castro A. H. ve ark., 2009). Grafen deneyin yapıldığı koşullara göre hem zayıf yerleşme hem de zayıf karşıt-yerleşme gösteren bir malzemedir.

### 2.3. Grafen Sentezleme Yöntemleri

Karbon atomunun geçiş metalleri üzerinde birikerek ince grafit tabakaları oluşturduğu 1970'li yıllardan beri bilinmektedir (Jariwalaa D. ve ark., 2011). Bununla birlikte, bu grafit tabakaları iletken metal alttaşlar üzerinde sentezlendiğinden, tabakaların elektriksel özelliklerini ölçmek için yalıtkan alttaşlar üzerine transfer edilmesi gerekmektedir. Grafit tabakalarının üzerinde büyüdüğü metal alttaşlardan izole edilerek yalıtkan alttaşlar üzerine

transfer edilmesinin zorluğundan dolayı, bu tabakaların elektriksel özellikleri hakkında uzun süre bilgi edinilememiştir. Ancak, grafenin 2004 yılında Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transfer edilerek elektriksel özelliklerinin ölçülmesiyle birlikte (Novoselov K.S. ve ark., 2004), ince grafit filmler ve grafen sentezlemek için birçok yöntem geliştirilmiştir.

Grafen sentezinde en temel konulardan biri, yüksek taşıyıcı mobilitesine sahip, kusur yoğunluğu düşük örnekler sentezlemektir. Bugüne kadar yapılan deneysel çalışmalar, yüksek taşıyıcı mobilitesine sahip, en kaliteli grafen filmlerin mikromekanik olarak HOPG tabakasında izolasyon yöntemi kullanılarak üretilebildiğini göstermektedir (Cooper D. R. ve ark., 2011).

Çizelge 2.2: Grafen sentez yöntemlerinin karşılaştırılması. a: (Geim A. K., 2009), b: (Novoselov K. S. ve ark., 2005), c: (Emtsev K. V. ve ark., 2009), d: (Kim K. S. ve ark., 2009), e: (Bae S. ve ark., 2010), f: (Li X. ve ark., 2010).

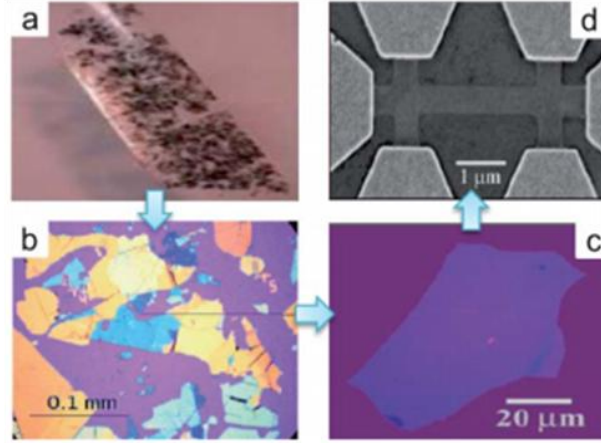
Yöntem	Tabaka sayısı	Büyüklik	Mobilite (cm <sup>2</sup> /V.s)
Grafenin mikromekanik olarak HOPG tabakasında izolasyonu	1-10 <sup>+</sup>	1 mm <sup>a</sup>	15000 <sup>b</sup>
SiC bileşiğinin yüksek sıcaklıkta bozunması	1-4	50 µm <sup>c</sup>	2000 <sup>c</sup>
Nikel (Ni) alttaş üzerine KBC	1-4	1 cm <sup>d</sup>	3700 <sup>d</sup>
Bakır (Cu) alttaş üzerine KBC	1	65 cm <sup>e</sup>	16000 <sup>f</sup>

Çizelge 2.2 grafen üretiminde kullanılan en önemli sentez yöntemlerini göstermektedir. Çizelgede kullanılan sentez yöntemi sonucu üretilen grafen filmin tipik tabaka sayısı ve bugüne kadar ulaşılan en büyük boyut verilmektedir. Ayrıca Si/SiO<sub>2</sub> alttaşlar üzerine transfer edilen grafen filmlerin mobiliteleri de, sentez yöntemlerini karşılaştırmak için listelenmiştir.

### 2.3.1. Mikromekanik Olarak HOPG Tabakasından İzolasyon

Grafen ilk olarak, yapıştırıcı bir bandın HOPG yüzeyine yapıştırılarak, yüzeyden aniden çekilmesi ile elde edilmiştir. Grafit, grafen tabakalarının üst üste yığılması sonucu olduğundan, band uygulamasının defalarca tekrarlanması sonucu Şekil 2.10(a)'da görüldüğü gibi farklı tabaka sayısına sahip grafen filmler oluşur. Andre Geim ve Kostya Novoselov geliştirdikleri bu yöntemle, boyutları 10 µm'ye varan tek tabaka veya birkaç tabakadan oluşan grafen filmler elde etmiş ve bu filmleri Si/SiO<sub>2</sub> alttaşlar üzerine transfer

ederek, elektriksel özelliklerini çalışmışlardır. Birkaç tabakadan oluşan grafen filmlerde yük taşıyıcıların oda sıcaklığında balistik özelliğe sahip olduklarını deneysel olarak göstermiş ve bu filmlerin mobiliteleri  $15000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  olarak ölçmüşlerdir.



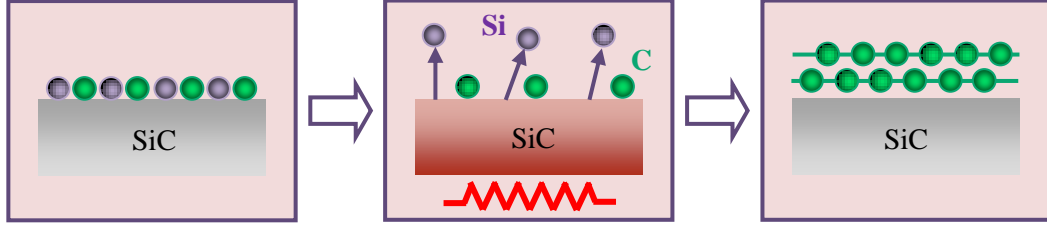
Şekil 2.10. HOPG'den yapıştırıcı bant yardımıyla izole edilen grafen tabakaları. Grafen tabakalarının (a) band üzerindeki görüntüsü, (b) Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerindeki optik mikroskop görüntüsü. Burada sarı ve sarının tonları kalın örnekleri (> 10 tabaka), mavi ve mavinin tonları ise daha ince örnekleri göstermektedir. (c) Birkaç tabakadan oluşan kısmen daha büyük alana sahip grafen filmin Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerindeki optik mikroskop görüntüsü. (d) Hall bar geometrisinde şekillendirilmiş bir grafen filmin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü (Kang J. ve ark, 2012).

Mikromekanik olarak HOPG tabakalarından izolasyon yöntemiyle grafen sentezinde önemli olan sadece grafen filmlerin izole edilmiş olması değil, aynı zamanda bu filmlerin yarı iletken endüstrisinin standart malzemesi olan oksitlenmiş Si üzerine transfer edilmesidir. Çünkü farklı tabaka sayısına sahip grafen filmler, transfer edildikleri Si alttaşın üzerinin belirli kalınlıkta SiO<sub>2</sub> ile kaplanması sonucu, optik mikroskop altında farklı renkte görünebilmektedir (Şekil 2.10(b)). Böylece grafen filmlerin tabaka sayıları hakkında optik mikroskop kullanılarak kolaylıkla bilgi edinilmektedir. HOPG tabakasından izole edilen grafen filmler, Andre Geim ve Kostya Novoselov tarafından Si/SiO<sub>2</sub> alttaşlar üzerine transfer edilmemiş olsa, hala grafen keşfedilmemiş olabilirdi.

Grafenin elektronik uygulamalarda kullanabilmesi büyük alana sahip grafen filmlerin sentezlenmesini gerektirir. Mikromekanik olarak HOPG tabakasından izolasyon yöntemi kullanılarak üretilen grafen filmlerin boyutları birkaç mikrometreyle bir milimetre arasında değişmektedir. Dolayısıyla bu filmler küçük alana sahip olduğundan ve transfer edildikleri alttaş üzerinde rastgele dağıldığından elektronik uygulamalarda kullanılmaları mümkün değildir.

### 2.3.2. SiC Bileşiğinin Yüksek Sıcaklıkta Bozunması

SiC bileşiğinin yüksek sıcaklıkta bozunması, büyük alana sahip grafen filmlerin sentezi için kullanılabilir yöntemlerden biridir. Bu yöntem, SiC bileşiğinin ultra yüksek vakumda, (UYV) 1000 °C ile 1500 °C aralığında bir sıcaklığa ısıtılmasına dayanır. SiC bileşiğinin ısıtılması sonucu, Si süblimleşerek arkasında karbon yönünden zengin bir tabaka bırakır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. SiC bileşiğinin yüksek sıcaklıkta bozunması yöntemiyle grafen sentezinin şematik gösterimi (Hibino H. ve ark., 2010).

Düşük enerjili elektron mikroskobu (DEEK) çalışmaları ile bu karbon tabakasının grafit yapısında olduğu gösterilmiş ve dolayısıyla yöntemin grafen sentezlemek için kullanılabilirliği öngörülmüştür. Bununla birlikte, bu yöntem kullanılarak sentezlenen grafen filmlerin kalitesi, aygıt yapımında kullanılabilir düzeyde ulaşamamıştır. Çünkü yöntem UYV gerektirdiği için pahalıdır ve ayrıca işlemler sırasında yüksek sıcaklıklar kullanıldığı için reaksiyon kontrolü oldukça zordur. Ancak Emtsev ve arkadaşlarının SiC bileşiğinin ısıtılması için UYV yerine, basıncı atmosferik basınç değerine yakın (900 mbar) argon atmosferi kullanmaları, sentezlenen grafen filmlerin kalitesini ve mobilitesini ( $\mu = 2000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) arttırmıştır.

### 2.3.3. Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemi

Kimyasal buhar çöktürme yöntemi (KBÇ), katı malzeme üretiminde kullanılan bir sentez sürecidir. KBÇ yönteminin uygulama alanının büyük bir kısmını yüzeylerin katı ince filmlerle kaplanması oluşturmakla birlikte, bu yöntem aynı zamanda yüksek saflıkta yığın ve toz malzemelerin üretilmesi için de kullanılır. Periyodik tablodaki birçok element veya bu elementlerin oluşturduğu bileşik bu yöntemle sentezlenebilir.

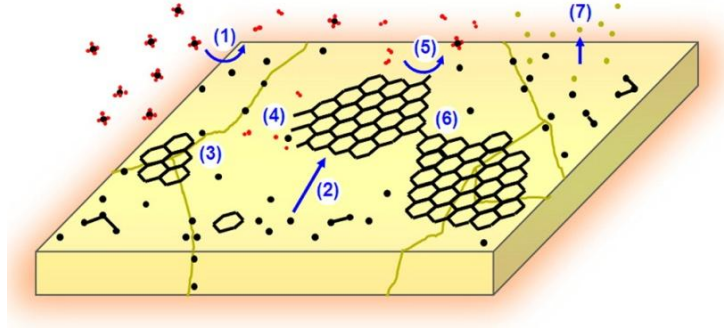
KBÇ yönteminde, reaksiyon odasında bulunan ısıtılmış alttaş üzerine buhar fazda öncü gazlar gönderilir. Isıtılmış alttaş yakınında veya üzerinde öncü gazların bozunması sonucu, alttaş yüzeyi ince filmle kaplanır. Bu süreci reaksiyon odasında oluşan yan ürünlerin ve reaksiyona girmemiş öncü gazların, reaksiyon odasından dışarı atılması izler. Alttaş

yüzeyine çöken malzemelerin çeşitliliğinden ve yöntemin uygulama alanının çokluğundan dolayı, farklı KBÇ yöntemleri geliştirilmiştir (Creighton J. R. ve ark., 2001).

Büyük alana sahip grafen filmlerin sentezinde, düşük maliyeti nedeniyle, SiC bileşiğinin yüksek sıcaklıkta bozunması yöntemine alternatif olarak KBÇ yöntemi kullanılır. KBÇ yöntemiyle tek kristal veya polikristal grafen filmler sentezlemek mümkündür. Bu yöntemle sentezlenen filmlerde grafenin tanecik boyutları, diğer grafen sentezleme yöntemlerinde elde edilenlere göre daha büyüktür. Ayrıca KBÇ yönteminde kullanılan alttaşlar metal olduğundan, bu metallerin asit çözeltileri kullanılarak çözünmesi sağlanır. Dolayısıyla sentezlenen grafen filmler kolaylıkla başka alttaşlar üzerine transfer edilebilir.

KBÇ yöntemiyle grafen sentezinde, karbon kaynağı olarak genellikle metan, etan veya asetilen gazları kullanılır. Alttaş olarak kullanılacak metalin bir yüksek sıcaklık fırınında ısıtılarak tavlama sağlanır. Tavlama süreci metal alttaşın atomik düzeyde temizlenmesini ve tanecik büyüklüğünün artmasını sağlar. Metalin tavlama sürecinin ardından, gaz taşıyıcı bir sistem aracılığıyla, karbon içeren öncü gaz alttaş üzerine gönderilir. Öncü gazın yüksek sıcaklıklarda (900 °C ile 1100 °C) ayrışmasıyla oluşan karbon atomlarının, metal alttaş yüzeyine çökmesi ve altıgen halkalar şeklinde büyümesi sonucu grafen oluşur. Bu yöntemde alttaş olarak kullanılan metal hem hidrokarbonların ayrışmasını, hem de grafenin üzerinde çekirdeklenmesini sağlayan bir katalizör görevi görür. He, Ar ve N<sub>2</sub> gibi asal gazlar ise taşıyıcı gaz olarak kullanılır.

Deneysel olarak, grafen sentezlemek için alttaş olarak bir çok geçiş metali (Ru, Ir, Pd, Ni, Cu gibi) kullanılmıştır ve bu metaller üzerinde grafenin nasıl büyüdüğünü açıklayan iki mekanizma vardır (Li X., Cai W. ve ark., 2009). Bu mekanizmalardan birincisine göre yüksek sıcaklıklarda ayrışan karbon atomları alttaş içine difüze olarak çözünür. Bu atomlar alttaşın soğuma süreci boyunca tekrar metal yüzeyine çıkar ve metal yüzeyinde grafen filmin oluşmasını sağlar. Bu durumun sebebi metallerde karbon çözünürlüğünün sıcaklıkla azalmasıdır. İkinci mekanizmaya göre ise, yüksek sıcaklıklarda ayrışan karbon atomları metal yüzeyinde doğrudan birleşerek grafen filmi oluşturur. Birinci mekanizma Ni gibi karbon çözünürlüğü büyük (% 0,1 atom), ikinci mekanizma ise Cu gibi karbon çözünürlüğü küçük (% 0,001 atom) alttaşlarda grafenin büyüme sürecini açıklar (Mikhailov S., 2011).



Şekil 2.12. KBÇ yöntemiyle Cu alttaş üzerinde tek tabaka grafenin büyüme mekanizması. Siyah, kırmızı ve yeşil renkler sırasıyla C, H ve Cu atomlarına karşılık gelir. Yeşil çizgiler ise Cu'nun tanecik sınırlarını göstermektedir. Cu yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar: (1) Metanın C atomlarına ayrışması ve C atomlarının Cu yüzeyinde adsorbe edilmesi, (2) adsorbe edilen C atomlarının Cu yüzeyinde difüzyonu, (3) grafen taneciklerinin Cu'nun tanecik sınırlarında çekirdeklenmesi, (4) grafen taneciklerinin büyümesi, (5) H<sub>2</sub>'nin grafen tanecikleri yemesi, (6) komşu grafen taneciklerinin sürekli grafen film oluşturacak şekilde birleşmesi, (7) Cu atomlarının yüzeyden buharlaşması (Ago H. ve ark., 2012).

Ni alttaşlar üzerinde büyüyen grafen filmlerin kalınlıkları konuma göre değişir ve filmler çok tabakalıdır. Çünkü bu alttaşlarda, yüksek karbon çözünürlüğü sebebiyle, metal içinde çözünen karbon miktarını kontrol etmek çok zordur. Cu alttaşların düşük karbon çözünürlüğü, metal içine difüze olan karbon atomlarının miktarını sınırlar. Bu sebeple Cu alttaşlarda büyüme mekanizması Şekil 2.12'da gösterildiği gibi yüzeyde gerçekleşir. Dolayısıyla Cu alttaşlar kullanılarak tek tabakalı büyük alana sahip grafen filmler sentezlenebilir. Grafen sentezinde Cu alttaşların tercih edilmesinin en önemli sebebi budur.

#### 2.4. Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemiyle Sentezlenen Grafenin Transferi

Grafen konusundaki araştırmalar genel olarak grafenin elektronik uygulamalarda kullanılması üzerine yoğunlaşmaktadır. Grafenin özellikle yüksek taşıyıcı mobilitesi, onu elektronik uygulamalar için ümit verici bir malzeme haline getirmektedir. Grafenin metal bir alttaş üzerine KBÇ yöntemi kullanılarak büyütülmesi, elektronik aygıt uygulamaları için büyük alanlı grafen sentezinde kullanılacak en uygun yöntemdir. Bu aygıtların üretimi grafenin metal alttaş üzerinden Si/SiO<sub>2</sub> gibi yalıtkan bir alttaş üzerine transfer edilmesini gerektirir.

Grafeni metal alttaş üzerinden Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transfer etmek için kullanılan yaygın yöntemlerden biri PMMA (PoliMetilMetAkriyat)-aracılı yöntemdir. Bu yöntemde grafen, döndürme kaplama (spin coating) tekniği kullanılarak PMMA çözeltisi ile kaplanır. Grafen üzerindeki PMMA çözeltisi kuruduktan sonra, uygun bir asit çözeltisi kullanılarak, grafenin üzerinde büyütüldüğü metal alttaşın tamamen çözünmesi sağlanır. Grafen yüzeyinde kalan asit çözeltisinin giderilmesi için PMMA/grafen yığını distile su içinde

yıkanarak, Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transfer edilir ve organik bir çözücü kullanılarak PMMA'nın grafen üzerinden uzaklaştırılması sağlanır. Böylece grafenin yalıtkan bir alttaş üzerine transferi tamamlanmış olur.

Grafende yük taşıyıcıları, düşük enerjilerde doğrusal enerji dispersiyon bağıntısına sahip olup, kütsüz Dirac fermiyonları gibi davranır. Bu sebeple grafende yük taşıyıcılarının mobilitesinin yarıiletken malzemelere göre çok daha büyük olması beklenen bir sonuçtur. Mikromekanik olarak HOPG tabakasından izole edilen, havada asılı (suspended graphene) bir grafen tabakasinda, elektronların mobilitesi oda sıcaklığında 200.000 cm<sup>2</sup>/V.s'lik bir değere ulaşabilir (Bolotin K. I. ve ark, 2013). Bu değer bugüne kadar katılanmamış yarıiletkenler için ölçülen mobilite değerleri içinde en büyük olanıdır. Ancak KBC yöntemiyle sentezlenen grafende yük taşıyıcılarının mobilitesi, teorik olarak hesaplanan mobilite değerlerinden ve mikromekanik olarak HOPG tabakasından izole edilen grafendeki yük taşıyıcılarının mobilitesinden birkaç merteye daha küçüktür (Song H. S. ve ark., 2013). Bugüne kadar yapılan deneysel çalışmalar KBC yöntemiyle sentezlenerek, Si/SiO<sub>2</sub> alttaşlar üzerine transfer edilen grafenin elektriksel özelliklerinin, transfer sorunlarına bağlı olarak oluşan katlanmalar, kıvrılmalar ve kırılmalar gibi kusurlar nedeni ile artan saçılma mekanizmaları tarafından sınırlandırıldığını göstermiştir (Pirkle A. ve ark., 2011).

Grafenin PMMA-aracılı yöntemle Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transferi sırasında dış saçılma mekanizmalarının oluşmasına sebep olan etkenler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- i. Grafenin üzerinde büyütüldüğü metal alttaşın asit çözeltisi içinde çözünmesi sonrasında, grafen yüzeyinde kalan okside olmuş metal artıklar

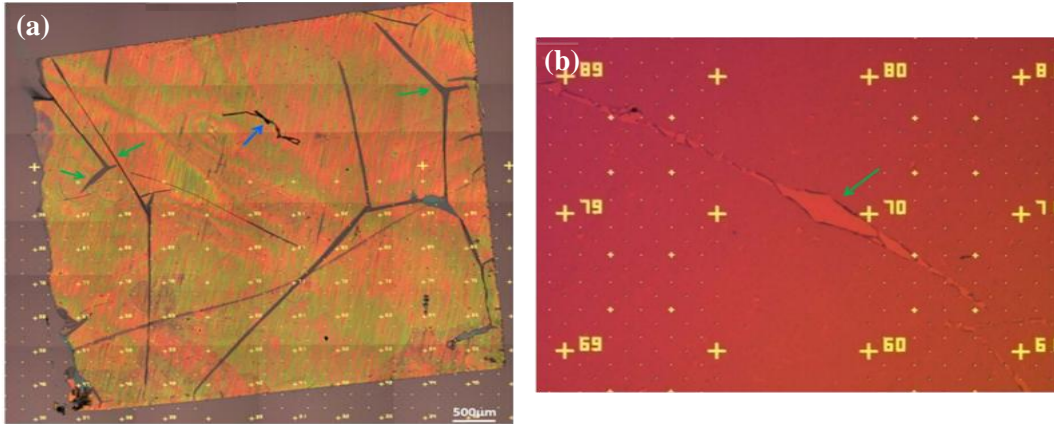
KBC yöntemiyle grafen sentezinde düşük karbon çözünürlüğü sebebiyle alttaş olarak genellikle Cu tercih edilir. Transfer sürecinde, Cu alttaşı çözmek için demir nitrat (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), demir klorür (FeCl<sub>3</sub>) ve amonyum persülfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) gibi bileşiklerin sulu çözeltileri kullanılır. Bu üç çözeltide Cu alttaşı etkin olarak çözmesine rağmen, grafen yüzeyinde okside olmuş metal artıklar bırakabilir. PMMA/grafen yığınının distile su içinde yıkanması, bu metal artıkların giderilmesini sağlamaz. Grafen, Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine alındığında, metal-bazlı bu kontaminasyonlar grafen/alttaş arayüzeyinde tuzaklanacağından, bu aşamadan sonra herhangi bir işlemle giderilmeleri mümkün değildir. Dolayısıyla, grafen/alttaş arayüzeyinde tuzaklanan metal-bazlı kontaminasyonlar grafenin yük taşıyıcıları için yeni saçılma merkezleri olarak davranır ve sentezlenen grafen filmin elektronik özelliklerini kötüleştirir.



- ii. Transfer sürecinde grafen filmde oluşan çatlaklar ve yırtılmalar sebebiyle, film yüzeyinde meydana gelen süreksizlikler

Grafenin Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transferi sonunda, grafen arayüzeyinde oluşan kontaminasyonların giderilmiş olması iyi bir transfer yapıldığı anlamına gelmez. Aynı zamanda, transfer süreci boyunca grafen yüzeyinde çatlakların ve yırtılmaların oluşmaması yani grafenin Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerinde sürekli olması gerekir.

Grafen distile su içinden Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transfer edildiğinde, PMMA/grafen yığını ile Si/SiO<sub>2</sub> alttaş arayüzeyinde, grafenin alttaş ile etkileşmediği kısımlar yani boşluklar kalmaktadır. PMMA/grafen yığını ile Si/SiO<sub>2</sub> alttaş arasında genellikle iki tür boşluk oluşur. Bu boşluklardan birincisinin, fabrikasyon sürecinde Cu alttaşın haddelenmesi esnasında oluşan pürüzlülüğünden kaynaklandığı söylenilebilir. KBÇ yönteminde Cu alttaşın yüksek sıcaklıklarda tavlanması sonucu, Cu yüzeyinde bulunan mevcut pürüzlülükler azaltılır fakat tamamı ile giderilemez. Cu alttaş asit çözeltisinde çözüldükten sonra, PMMA/grafen yığını Cu alttaşın yüzey morfolojisini tekrarlamaya devam etmektedir ve dolayısıyla Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine tamamen oturmamaktadır. Bu sebeple, PMMA/grafen yığını ile Si/SiO<sub>2</sub> alttaş arasında her zaman mikro ve nano boyutta boşluklar kalır.



Şekil 2.13. (a) Grafen üzerine kaplanan PMMA kurduktan sonra, Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine alınmış PMMA/grafen yığını. Şekilde yeşil oklar büyük boşluklara, mavi ok ise çevreden kaynaklanan kontaminasyonlara karşılık gelir. (b) PMMA/grafen yığını ile Si/SiO<sub>2</sub> alttaş arasında kalan büyük boşlukların sebep olduğu kırışıklıklar; PMMA, PMMA/grafen yığını üzerinden kaldırılmaya çalışırken, grafen filmde çatlaklara (yeşil ok) sebep olur (Liang X. ve ark, 2011).

Şekil 2.13(a)'da gösterilen ikinci tür boşluklar ise PMMA/grafen yığını ile Si/SiO<sub>2</sub> alttaş arayüzeyinde tuzaklanan su molekülleri nedeniyle oluşur ve bu boşluklar boyut olarak daha büyüktür. Bu durumda oluşan büyük boşluklar grafen yüzeyinde katlanmalara ve

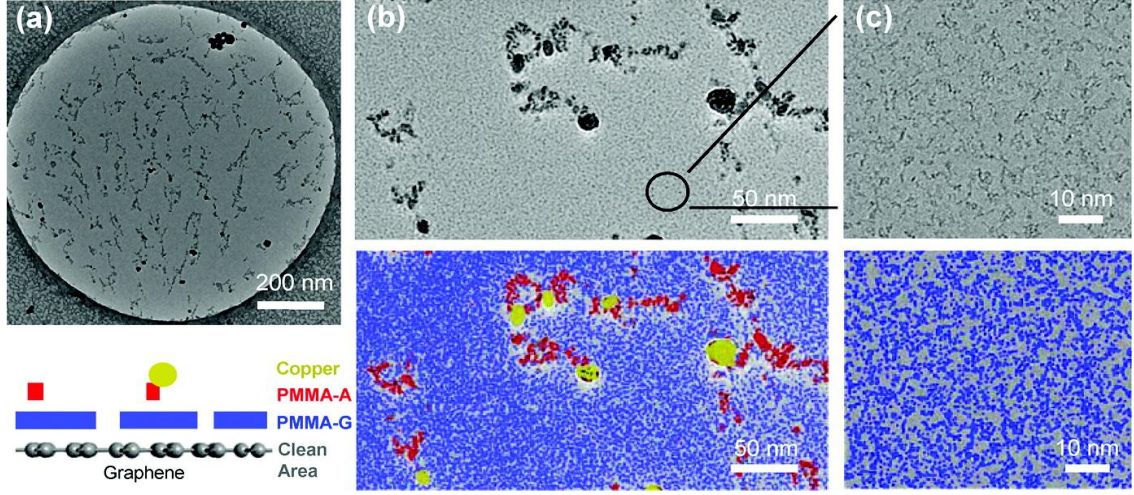
kırıxıklıklara sebep olur. PMMA'nın grafen yüzeyinden organik bir çözücü kullanılarak uzaklaştırılması sırasında ise bu katlanmalar ve kırıxıklıklar, grafen yüzeyinde çatlakların ve yırtılmaların oluşmasına yani grafen filmin süreksizliğine neden olur (Şekil 2.13(b)).

- iii. Grafen üzerine kaplanan PMMA çözeltilisinin organik bir çözücü kullanılarak grafen yüzeyinden tamamen uzaklaştırılmaması

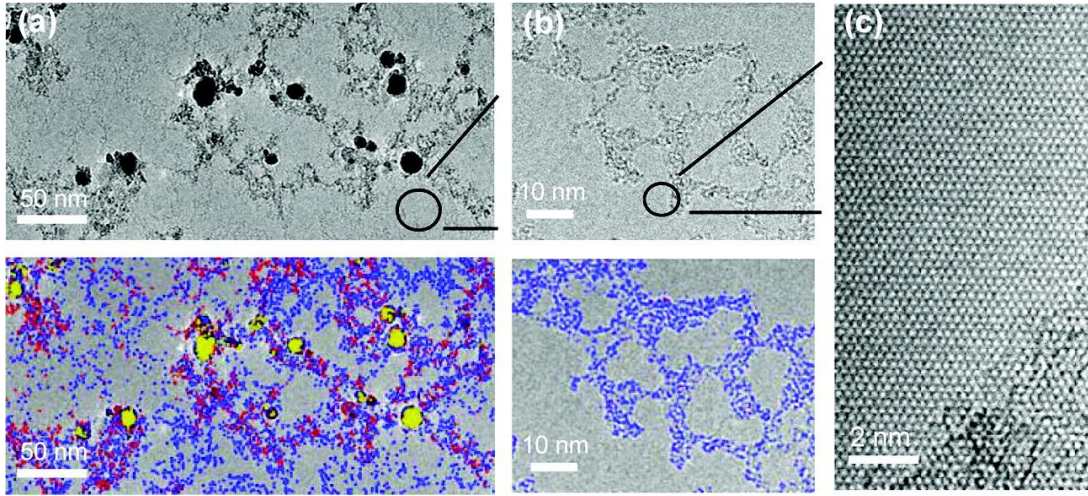
Grafen yüzeyinde PMMA kalıntılarında kaynaklanan kontaminasyonlar, grafenin elektriksel özelliklerini değiştiren önemli problemlerden bir diğeriştir. PMMA, grafenin üzerinde büyütüldüğü metal alttaşın asit çözeltilisinde çözünmesi sırasında, grafeni desteklemek için kullanılan bir makromoleküldür. PMMA'yı herhangi bir organik çözücü kullanılarak grafen yüzeyinden tamamen uzaklaştırmak oldukça zordur. PMMA-aracılı yöntemde organik çözücü olarak kloroform, aseton gibi çözücüler kullanılır. Ancak bu çözücüler grafen üzerindeki PMMA'yı tamamen temizleyemediğinden, grafen yüzeyinde PMMA kalıntıları kalmaktadır. Grafen yüzeyindeki bu PMMA kalıntılarını temizlemek için, Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine alınan grafenin vakumda veya gaz ortamında tavlama gibi ek işlemler gereklidir. Böylece organik çözücünün çözemediği, grafen yüzeyinde kalan PMMA'nın yanması sağlanır.

Grafen yüzeyine kaplanan PMMA'nın bozunma mekanizmasının bilinmesi, tavlama işlemi sonunda grafenin hangi seviyede temizlenebileceğinin anlaşılması açısından önemlidir. Yapılan deneysel çalışmalar, PMMA'nın grafenle etkileşme kuvvetine bağlı olarak, iki aşamada bozunduğunu göstermektedir. PMMA'nın grafenle doğrudan etkileşen kısımları PMMA-G (PMMA-Graphene), grafenle etkileşmeyen kısımları ise PMMA-A (PMMA-Air) olarak adlandırılır (Şekil 2.14).

Şekil 2.14, bir saat atmosferde, bir saat H<sub>2</sub>/Ar (akış hızları sırasıyla 200 ml/dak ve 400 ml/dak) ortamında olmak üzere toplam iki saat 200 °C'de tavlama grafenin geçirmeli elektron mikroskop (TEM) görüntülerini göstermektedir. Şekil 2.14(a)'da görüldüğü gibi, tavlama işleminden sonra PMMA-A grafen yüzeyinde çubuk benzeri yapılar oluşturmaktadır. PMMA-A, 160 °C gibi düşük sıcaklıklarda sıcaklıkta ayrışmaya başlar. Ancak 200 °C, PMMA-A'yı grafen üzerinde uzaklaştırmak için daha etkin bir sıcaklık değeridir. Sıcaklığın ve tavlama süresinin (350 °C, 5 saat) artırılması, PMMA-A'nın tamamen çözünmesini sağlamaz. 200 °C'de grafen yüzeyinin neredeyse tamamı PMMA-G ile kaplıdır (Şekil 2.14(b),(c)). Buradan, PMMA-G'nin bozunmaya başladığı sıcaklığın, PMMA-A'nın bozunmaya başladığı sıcaklıktan daha büyük olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 2.14. Grafen yüzeyinin, atmosferde ve  $H_2/Ar$  ortamında olmak üzere,  $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de iki saat tavlama sonucu elde edilen TEM görüntüleri. (a) Grafenin düşük-büyütmedeki TEM görüntüsü. Çubuk benzeri yapılar PMMA-A kalıntıları ve Cu nanoparçacıklardan oluşmaktadır. (b) ve (c) Grafenin yüzey temizliğini daha ayrıntılı gösteren yüksek-büyütmedeki TEM görüntüleri. PMMA-A ve PMMA-G'yi ayırt etmek için aynı görüntüler renklendirilerek yüksek-büyütmedeki TEM görüntülerinin altına koyulmuştur. PMMA'nın tamamen temizlendiği alanlar gri ile renklendirilmiştir. Sol-alt köşedeki renk haritasına göre mavi, kırmızı ve sarı renkler sırasıyla PMMA-G, PMMA-A ve Cu nanoparçacıklara karşılık gelmektedir (Lin Y. ve ark., 2012).

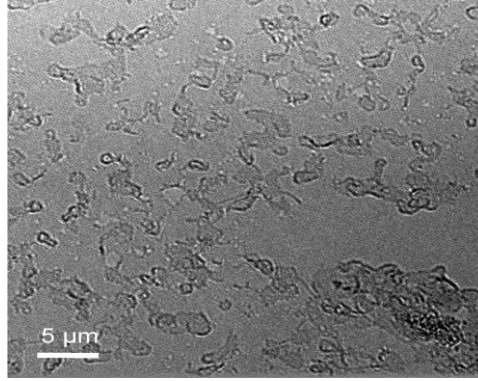


Şekil 2.15. Grafen yüzeyinin, atmosferde ve  $H_2/Ar$  ortamında olmak üzere,  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de iki saat tavlama sonucu elde edilen TEM görüntüleri. (a) ve (b) Grafenin yüzey temizliğinin tavlama sıcaklığı ile değişimini karşılaştırmak için, sırasıyla Şekil 2.12(b) ve Şekil 2.12(c) ile aynı büyütmadaki TEM görüntüleri. Renk haritası Şekil 2.12 ile aynıdır. Mavi, kırmızı ve sarı renkler sırasıyla PMMA-G, PMMA-A ve Cu nanoparçacıklara karşılık gelmektedir (c) Grafen yüzeyindeki temiz alanların atomik çözünürlükteki görüntüsü. Sağ-alt köşede PMMA kalıntıları görülmektedir (Lin Y. ve ark., 2012).

Şekil 2.15, gazların akış hızları ve tavlama süresi aynı kalmak üzere, tavlama sıcaklığının  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkarılması sonucu elde edilen TEM görüntülerini göstermektedir. PMMA-

A'nın yoğunluğu, 200 °C'de tavlanan örnekteki PMMA-A yoğunluğu ile neredeyse aynıdır. Bununla birlikte, PMMA-G'nin büyük bir kısmı 300 °C'de yanarak, çevresi PMMA-G kalıntı ağlarıyla çevrilmiş olmak üzere grafen yüzeyinde temiz alanların büyüklüğünün artmasını sağlamıştır (Şekil 2.15(b),(c)). Tavlama işleminin daha yüksek sıcaklıklarda yapılması, PMMA-A'da olduğu gibi, daha fazla PMMA-G'nin çözünmesini sağlamaz.

Tavlama işleminin oksijen varlığında yapılması, eğer tavlama süresi uzunsa (>30 dakika), grafen filmde nanoölçekte yırtılmaların oluşmasına sebep olur (Şekil 2.16). Grafen filme oluşan bu yırtılmaları önlemek için, tavlama işleminin tamamı H<sub>2</sub>/Ar ortamında yapılabilir. Ancak, bu durumda grafen yüzeyindeki temiz alanların boyutları küçülecektir.



Şekil 2.16. Grafenin, atmosferde ve H<sub>2</sub>/Ar ortamında olmak üzere, 200 °C'de iki saat tavllanması sonucu elde edilen TEM görüntüsü. Oksijen varlığında tavlama işlemi sonucu grafen yüzeyinde oluşan yırtılmalar görülmektedir (Lin Y. ve ark., 2012).

iv. Transfer yapılan ortamdan kaynaklı absorblanan safsızlıklar

## 2.5. İki Boyutlu Malzemelerde Hall Ölçümü

Üzerinden akım sürülen bir malzeme manyetik alan içine yerleştirildiğinde, hem malzemeden geçen akıma hem de malzemeye etki eden manyetik alana dik yönde bir potansiyel fark oluşur. Edwin Hall tarafından 1879 yılında keşfedilen bu olay Hall etkisi olarak bilinir (Green R., 2011). Zayıf manyetik alanlarda yapılan ve Hall ölçümü olarak adlandırılan öziletkenlik ölçümleri, yarıiletken malzemeleri karakterize etmek için kullanılan standart yöntemlerden biridir. Bu ölçümler, malzemelerin taşıyıcı yoğunluğu ( $n_s$ ) ve mobilitésinin ( $\mu$ ) ayrı ayrı hesaplanmasını sağlar. Eğer malzemeye manyetik alan etki etmiyorsa, yapılan ölçümler sadece bu fiziksel büyüklüklerin çarpımını verir.

Hall etkisi Drude modeli kullanılarak açıklanır. Bu modele göre, kararlı durumda, elektronların içinde buldukları bir dış alandan kazandıkları momentumun zamanla



değişimi, saçılmalar sebebiyle kaybettikleri momentumun zamanla değişimine eşittir. Dolayısıyla, elektronların bu dış alandaki hareket denklemi,

$$e[\mathbf{E} + \mathbf{v}_d \times \mathbf{B}] = \frac{m\mathbf{v}_d}{\tau_m} \quad (2.26)$$

olur. Burada  $\mathbf{E}$  elektrik alan vektörü,  $\mathbf{B}$  manyetik alan vektörü,  $\mathbf{v}_d$  elektronların sürüklenme hızı,  $\tau_m$  ise momentum durulma zamanıdır. İki boyutlu bir malzeme için Eşitlik 2.26 matris formunda aşağıdaki gibi yazılır:

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} me/\tau_m & -B \\ +B & me/\tau_m \end{bmatrix} \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

Burada,  $v_x$  ve  $v_y$  sırasıyla elektronun sürüklenme hızının x ve y bileşenleri,  $E_x$  ve  $E_y$  ise sırasıyla elektrik alanın x ve y bileşenleridir. Akım yoğunluğu  $\mathbf{J} = e\mathbf{v}_d n_s$ , mobilite  $\mu = |e|\tau_m/m$  ve öziletkenlik  $\sigma = |e|n_s\mu$  olmak üzere, Eşitlik 2.27 yeniden düzenlenirse,

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \sigma^{-1} \begin{bmatrix} 1 & -\mu B \\ +\mu B & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

matrisi elde edilir. Burada  $J_x$  ve  $J_y$  sırasıyla akım yoğunluğunun x ve y bileşenleridir.

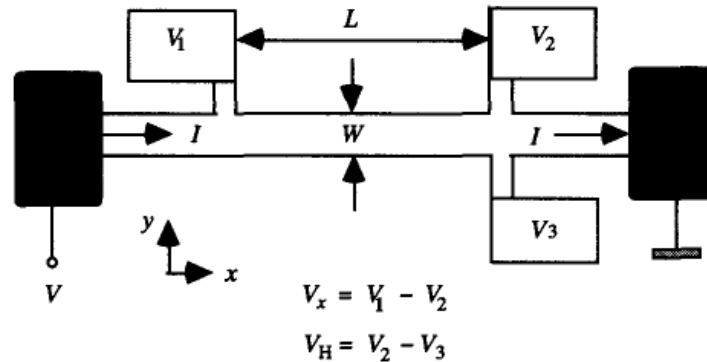
$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} \\ \rho_{yx} & \rho_{yy} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

Eşitlik 2.29, 2B bir malzeme için özdirenç tensörüdür. Bu tensörün bileşenleri, Eşitlik 2.28 kullanılarak hesaplanır:

$$\rho_{xx} = \rho_{yy} = \sigma^{-1} \quad (2.30a)$$

$$\rho_{yx} = -\rho_{xy} = \sigma^{-1}\mu B = B/|e|n_s \quad (2.30b)$$

Dolayısıyla, Drude modeline göre boyuna direnç manyetik alandan bağımsız olup sabittir, Hall direnci ise manyetik alanla lineer olarak değişir.



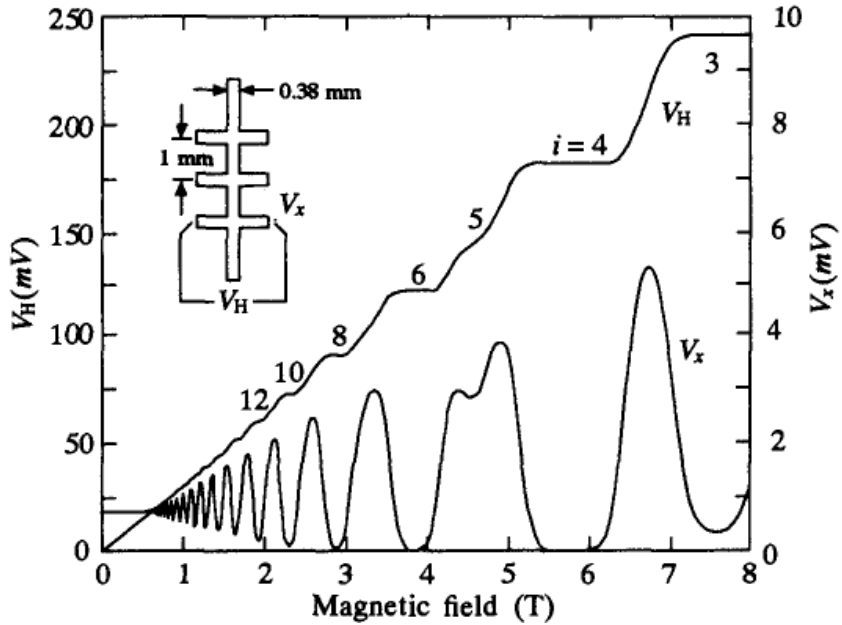
Şekil 2.17. Manyetikdirenç ölçümleri için kullanılan Hall bar geometrisi. Manyetik alan z yönünde olup, örneğin yüzeyine diktir (Datta S., 1995).

Özdirenç tensörünün bileşenlerini deneysel olarak ölçmek için, Hall bar geometrisinde elektriksel kontaklara sahip bir örnekten,  $x$  yönünde  $I$  büyüklüğünde akım sürülerek, örnekte oluşan boyuna potansiyel fark  $V_x$  ( $V_x = V_1 - V_2$ ) ve enine potansiyel fark (Hall gerilimi)  $V_H$  ( $V_H = V_2 - V_3$ ) ölçülmelidir (Şekil 2.17). Burada, örneğe etki eden manyetik alanın büyüklüğü  $B$  olup,  $z$  yönündedir. Örnekten  $y$  yönünde akım geçmediğinden  $J_y$  sıfırdır. Dolayısıyla özdirenç tensörünün bileşenleri (Eşitlik 2.29),

$$E_x = \rho_{xx}J_x, \quad E_y = \rho_{yx}J_x \quad (2.31)$$

olur. Örneğin genişliği  $W$ , uzunluğu  $L$  olmak üzere  $I = J_xW$ ,  $V_x = E_xL$  ve  $V_H = E_yW$  eşitlikleri Şekil 2.17'den yararlanılarak kolaylıkla yazılabilir. Dolayısıyla  $\rho_{xx}$  ve  $\rho_{yx}$  özdirençleri, boyuna ve enine potansiyel farklar cinsinden ifade edilebilir:

$$\rho_{xx} = \frac{V_x W}{I L}, \quad \rho_{yx} = \frac{V_H}{I} \quad (2.32)$$



Şekil 2.18. Katkılanmış GaAs filmi için  $T=1,2$  K'de yapılan boyuna potansiyel fark ve enine potansiyel fark ölçümleri ( $I = 25,5 \mu A$ ) (Cage M. E. ve ark., 1985).

Şekil 2.18 Hall bar geometrisinde şekillendirilmiş bir GaAs filmde, boyuna potansiyel fark  $V_x$  ve enine potansiyel fark  $V_H$ 'nin manyetik alanla değişimini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi, zayıf manyetik alanlarda boyuna potansiyel fark sabittir. Ancak enine potansiyel fark yani Hall gerilimi, Drude modelinin öngördüğü gibi, manyetik alanla lineer olarak artmaktadır. Manyetik alan arttırılmaya devam edildiğinde, boyuna potansiyel farkın osilasyona girdiği ve manyetik alanın bazı değerlerinde büyüklüğünün sıfıra

yaklaştığı görülmektedir. Hall gerilimi ise boyuna potansiyel farkın minimum olduğu manyetik alan değerlerinde düzlükler oluşturmakta, yani bu değerlerde sabit kalmaktadır.

Buradan anlaşıldığı gibi Drude modelinin, boyuna ve enine potansiyel farkın manyetik alanla değişimi için öngördüğü davranış, sadece zayıf manyetik alanlarda geçerlidir (Datta S., 1995). Dolayısıyla zayıf manyetik alanlarda yapılan Hall ölçümleri sonucu, Eşitlik 2.30 ve 2.31 kullanılarak, bir malzemenin taşıyıcı yoğunluğu ( $n_s$ ) ve mobilitesi ( $\mu$ ) hesaplanabilir:

$$n_s = \left[ |e| \frac{d\rho_{xy}}{dB} \right]^{-1} = \frac{I/|e|}{dV_H/dB} \quad (2.33a)$$

$$\mu = \frac{1}{|e|n_s\rho_{xx}} = \frac{I/|e|}{n_s V_x W/L} \quad (2.33b)$$

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Grafen sentezi çalışmaları içerisinde KBÇ sistemi kullanılarak metal alttaşlar üzerinde grafen büyütme yöntemi en etkili yöntem olarak öne çıkmaktadır. Metal alttaşlar üzerinde büyütülen grafen filmlerin kalitesi bir çok spektroskopik, mikroskopik ve kırınım tekniğiyle karakterize edilebilir. Grafen adacıklarının ve filmlerinin tayininde kullanılan spektroskopik yöntemlerden en önemlisi Raman spektroskopisidir. Mikroskopik yöntemler arasında ise; SEM ve TEM sayılabilir. Bu karakterizasyon teknikleri dışında, grafen filmlerde yük taşıyıcılarının mobilitesinin belirlenmesi, bu filmlerin kalitesini karşılaştırmak için kullanılacak bir diğer yoldur (Mattevi C. ve ark., 2011).

Bu tez kapsamında, öncelikle düşük basınçlı kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak (DBKBÇ) farklı sentez koşullarında büyütülen grafen filmlerin yalıtkan Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transfer süreci optimize edilmiştir. Daha sonra Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transfer edilen bu filmlerin mobilitelerini belirlemek için zayıf manyetik alanlarda Hall ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler, farklı sentez koşullarında büyütülen grafen filmlerde boyuna ve enine direncin manyetik alanla değişimini vermektedir. Buradan filmlerdeki yük taşıyıcılarının yoğunluğu ve mobilitesi ayrı ayrı hesaplanabilir.

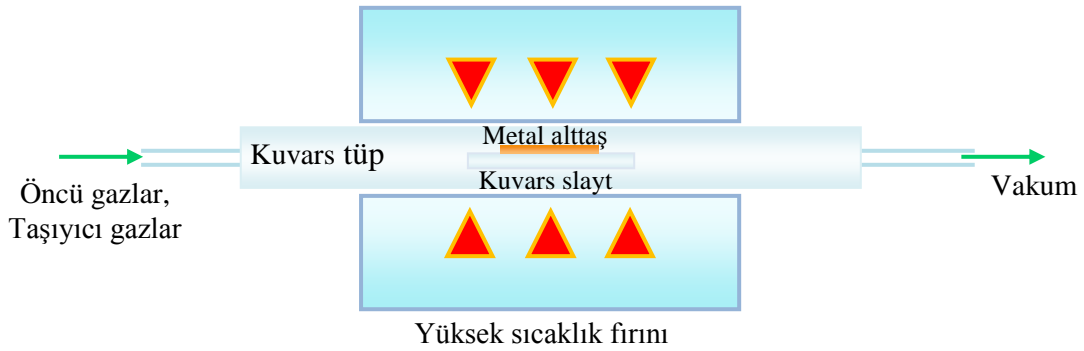
#### 3.1. KBÇ Düzenegi

Buhar fazdaki öncü gazların kimyasal reaksiyonlar aracılığıyla bir alttaş üzerine çökerek katı ince filmler oluşturması olarak tanımlanan KBÇ yöntemi, grafen filmlerin büyütülmesinde en çok kullanılan sentez yöntemidir. Bu yöntem, büyük alanlı grafen filmlerin sentezlenebilmesi, sentezlenen grafen filmlerin tabaka sayısının kontrol edilebilmesi ve filmlerin metal alttaş üzerinden istenilen bir alttaş üzerine kolaylıkla alınması gibi bir çok avantaja sahiptir. Tipik bir KBÇ düzenegi;

1. Bir reaktör (reaksiyon odası: kimyasal reaksiyonların ve çökme olayının gerçekleştiği kısım), üzerinde filmin büyütüleceği alttaşın reaksiyon odasına taşınmasında ve yerleştirilmesinde kullanılan bir mekanizma, alttaş tutucu ve alttaşın ısıtılmasını sağlayan bir ısıtıcıdan oluşur),
2. Öncü ve taşıyıcı gazların reaksiyon odasına taşınmasında kullanılan gaz taşıyıcı bir sistem,
3. Reaksiyon odasında öncü gazların ayrışmasını sağlayan bir enerji kaynağı,



4. Reaksiyon odasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan yan ürünlerin ve reaksiyona girmemiş öncü gazların sistemden atılmasını sağlayan bir egzoz sistemi,
5. Ortamdaki kontaminasyonların azaltılması için kullanılan bir vakum sistemi,
6. Sentez sürecinde reaksiyon odasında sıcaklık, basınç gibi termodinamik büyüklüklerin kontrol edilmesini sağlayan sıcaklık ve basınç kontrolcileri ile öncü ve taşıyıcı gazların akış hızlarının ayarlanmasından kullanılan akış ölçerlerden oluşur.

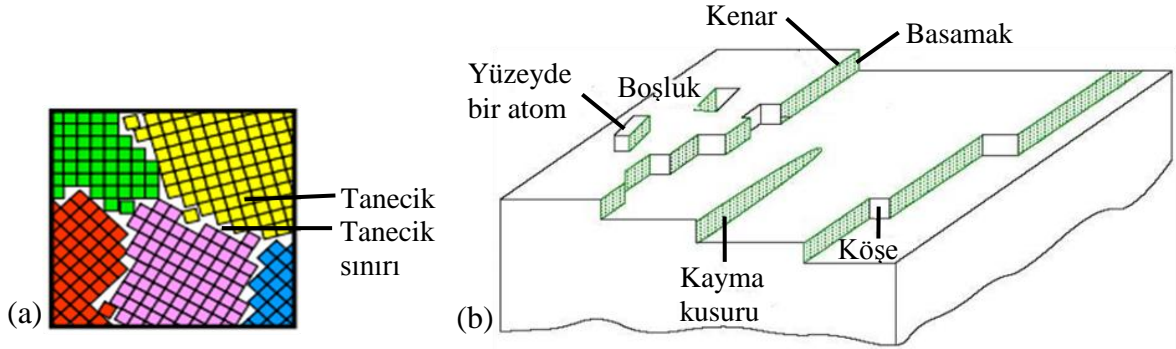


Şekil 3.1. DBKBC düzeneğinin şematik gösterimi

Şekil 3.1 grafen sentezinde kullanılan bir DBKBC düzeneğini şematik olarak göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi bu düzenekte kuvars tüp reaksiyon odası olarak, yüksek sıcaklık fırını ise hem bakır alttaşın ısınmasını hem de öncü gazların ayrışmasını sağlayan enerji kaynağı olarak görev yapmaktadır. Grafen filmlerin sentez sürecinde kullanılan metal alttaşın özellikleri (pürüzlülüğü, kalınlığı ve karbon çözünürlüğü); hangi sıcaklığa ısıtıldığı; ısıtma hızı; tavlama süresi; metal alttaşın ısıtılması, tavlama ve filmin büyütülmesi sırasında reaksiyon odasına gönderilen öncü ve taşıyıcı gazlar ile bu gazların oranları ve akış hızları; vakum değeri; filmin büyütülme süresi; metal alttaşın soğutulma hızı gibi bir çok parametre, sentez sonunda elde edilen filmin özelliklerini etkiler. Dolayısıyla büyük alanlara sahip, yüksek kalitede, tek veya birkaç tabakadan oluşan grafen filmlerin sentezlenebilmesi, bu parametrelerin optimize edilmesini gerektirir.

Düşük karbon çözünürlüğü sebebiyle, metal içine difüze olan karbon atomlarının miktarının kolaylıkla kontrol edilebildiği bakır alttaşlar, grafen filmlerin sentezinde en çok tercih edilen metallerdir. Bugüne kadar yapılan deneysel çalışmalar, büyük adacıklara sahip tek tabaka grafen filmlerin sentezlenebilmesi için, alttaş olarak kullanılan bakır folyoların bazı ön-işlemlere tabi tutulmasının gerekli olduğunu göstermektedir.

Bakır folyoların yüzeyi, bakır atomlarının atmosferde bulunan CO<sub>2</sub> molekülleriyle etkileşmesi sonucu Cu<sub>2</sub>O, CuO gibi bileşiklerden oluşan ince bir tabaka ile kaplanır. Bu bileşikler bakırın katalitik etkisini azaltır. Dolayısıyla, grafen film sentezlenmeden önce, kullanılacak bakır folyoların H<sub>2</sub> ortamında tavlanması, bakır yüzeyinin kaplı olduğu bu bileşiklerin yok edilmesini sağlar. Ayrıca bakır folyoların asetik asit içinde yıkanması (kimyasal ön-işlem) sonucu, bakır yüzeyindeki Cu<sub>2</sub>O bileşiklerinin kısmen yok olduğu görülmüştür (Mattevi C. Ve ark., 2011).

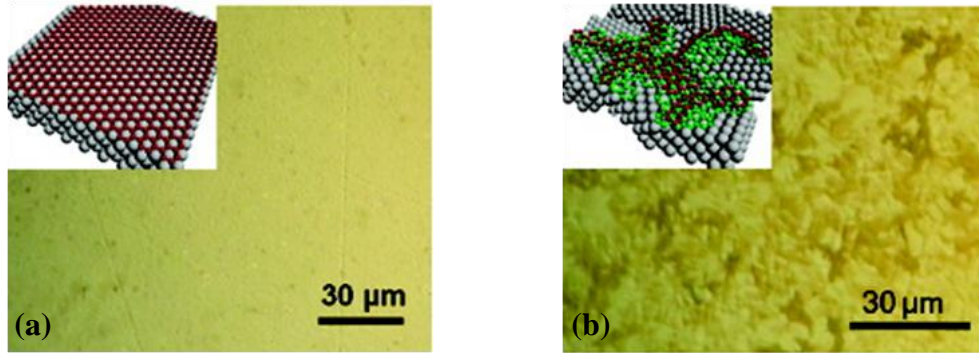


Şekil 3.2. (a) Polikristal bir katıda farklı kristalografik yönelime sahip tanecikler ve bu tanecikler arasında oluşan tanecik sınırları. (b) Bir kristalde oluşan yüzey kusurları (Kasap S.O., 2005).

Grafen sentezinde kullanılan bakır folyolar polikristal olduğu için, bu folyolar farklı kristalografik yönelime sahip taneciklerden oluşmaktadır. Tanecikler arasında kristal yönelim aniden değiştiği için, aralarında tanecik sınırları oluşur (Şekil 3.2(a)). Ayrıca kristallerin yüzeyinde basamak, boşluk, kayma (dislokasyon) gibi bir çok yüzey kusuru bulunmaktadır (Şekil 3.2(b)).

Şekil 3.3 tek kristal ve polikristal bir metal alttaş üzerinde grafen filmin büyüme mekanizmasını göstermektedir. Şekil 3.3(b)'de görüldüğü gibi, polikristal metal alttaşa bulunan tanecik sınırları sebebiyle, karbon atomları bu tanecik sınırlarında birikmektedir. Bu sınırlarda, amorf karbon ve/veya grafitik yapılar oluşmaktadır. Bu yapılar grafenin elektriksel özelliklerini olumsuz yönde etkiler. Buradan tek tabaka, büyük alana sahip adacıklardan oluşan grafen filmlerin büyütülmesinin, bakır folyodaki taneciklerin büyüklüklerinin artırılması ve dolayısıyla tanecik sınırlarının azaltılması ile mümkün olacağı anlaşılmaktadır. Ancak sadece bakır folyoların tanecik büyüklüklerinin artırılması yüksek kaliteye sahip grafen filmlerin sentezlenebilmesi için yeterli değildir. Aynı zamanda bakır folyoların yüzeyinde bulunan yüzey kusurları giderilerek, folyoların yüzeyi düzeltilmelidir. Bakır folyoların tavlanması, hem bakırın tanecik büyüklüğünün artmasına

hem de yüzey morfolojisinin tekrar düzenlenmesine yardımcı olduğundan yüksek kaliteye sahip, tek tabaka ve büyük alanlı grafen filmlerin sentezlenmesine olanak sağlar.

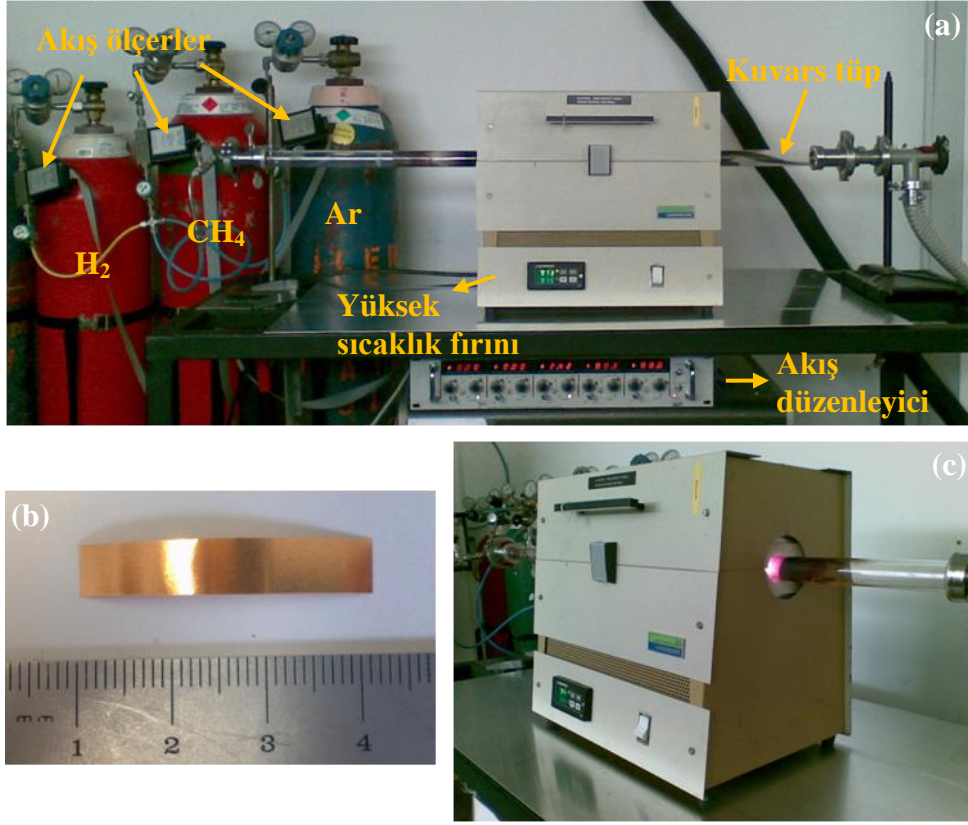


Şekil 3.3. (a) Bir tek kristal alttaş üzerinde KBC yöntemiyle büyütülen grafen filmin optik mikroskop görüntüsü. Ek resim tek kristal alttaş üzerindeki tek tabaka grafen filmin üç boyutlu şematik gösterimidir. (b) Bir polikristal alttaş üzerinde KBC yöntemiyle büyütülen grafen filmin optik mikroskop görüntüsü. Ek resim polikristal alttaş üzerindeki grafen filmin 3-boyutlu şematik gösterimidir. Farklı grafen tabakaları kırmızı ve yeşil renklerle renklendirilmiştir (Zhang Y. et al., 2010).

İleri Malzemeler Araştırma Laboratuvarı'nda, bakır folyoların yüzeyinin iyileştirilmesi için yapılan atomik kuvvet mikroskobu, elektron gerisacılım kırınımı ve yönelim görüntüleme mikroskobu çalışmaları sonucu; en az pürüzlülüğe, en büyük tanecik büyüklüğüne ve en az kusur yoğunluğuna sahip bakır folyoların, 4 ml/dk H<sub>2</sub> akış hızında 80 dakikada (12,2 °C/dk hızla) 1000 °C'ye çıkılan ve bu sıcaklıkta akış hızı değiştirilmeden 45 dk boyunca, 140 mTorr basınç altında tavlanma işlemine maruz bırakılan folyolarda olduğu görülmüştür (Arseven M., 2011). Bu sebeple; bu tez kapsamında, önceki çalışmalar ışığında geliştirilmiş ve iyileştirilmiş sentez süreçleri izlenerek hazırlanan örnekler kullanılmıştır.

### 3.1.1. Grafen Filmlerin Sentezlenmesi

Geniş alanlarda ve düşük maliyetle, yüksek kaliteli grafen filmlerinin sentezi için, Şekil 3.4'te görülen DBKBC düzeneği kullanılmıştır. Şekilde görüldüğü gibi reaksiyon odası, Lindberg marka yüksek sıcaklık fırınının içine yatay olarak yerleştirilen, 1 m uzunluğunda 30 mm çapında kuvars bir tüpten oluşmaktadır. Grafenin üzerinde büyütüleceği alttaşlar, Goodfellow Cambridge şirketinden satın alınan %99.9 saflığa sahip, 20 µm kalınlığındaki polikristalin bakır folyolardır. Bu bakır folyolar 2 x 1 cm<sup>2</sup> boyutlarında kesilerek, kuvars slayt üzerine yerleştirilmiş ve kuvars tüp içine yüklenmiştir. Deneysel çalışmaların ilk kısmında, tek tabaka polikristalin grafen filmler, 5 dk boyunca 25 ml/dk CH<sub>4</sub> akış hızında ve 500 mTorr basınç altında sentezlenmiştir.



Şekil 3.4. Tez kapsamında grafen filmlerin sentezi için kullanılan (a) düşük basınç KBC düzeneği, (b) bakır folyolar, (c) KBC düzeneğinin reaksiyon sırasındaki görüntüsü.

Yukarıda belirtilen sentez koşullarında hazırlanan grafen filmin, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Malzeme ve Metalurji Mühendisliği'nde SEM görüntüleri alınmıştır. Cu folyo üzerindeki grafen film, Si alttaş üzerine transfer edilerek, kalitesinin ve tabaka sayısının belirlenmesi için Raman Spektroskopisi yöntemiyle analiz edilmiştir. Raman Spektroskopisi ölçümleri de, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı'nda bulunan Raman Spektrometresi kullanılarak alınmıştır.

SEM görüntüleri Cu alttaş üzerinde grafen filmin büyüdüğünü; Raman analizleri ise 5 dk boyunca 25 ml/dk CH<sub>4</sub> akış hızında ve 500 mTorr basınç altında sentezlenen grafen filmlerin tek tabaka olduğunu göstermiştir.

Yapılan bu mikroskopik ve spektroskopik analizlerin sonuçları değerlendirilerek; bu tez kapsamında DBKBC yöntemi kullanılarak büyütülmesi planlanan grafen filmlerin sentez koşulları öngörülmüştür. CH<sub>4</sub> akış hızının ve filmin büyütülme süresinin grafen filmlerde yük taşıyıcılarının mobilitesi üzerindeki etkisinin anlaşılması, buradan da grafen filmin Cu folyo üzerinde büyüme süreci hakkında bilgi edinilmesi planlanmıştır. Bu amaçla Cu folyonun iyileştirilmesi için yapılan çalışmalar ışığında optimize edilen fiziksel

büyüklikler ( $H_2$  akış hızı, tavlama sıcaklığı, bu sıcaklığa çıkış hızı ve basınç) (Arseven M., 2011) aynı kalmak koşuluyla;  $CH_4$  akış hızı 5 ml/dk'ye indirilerek, filmin büyütülme süresi 5 dakikadan başlanarak 25 dakikaya kadar 5 dakika aralıklarla artırılmıştır. Bu örneklerin elektriksel özelliklerinin karakterize edilmesinin ardından  $CH_4$  akış hızı 10 ml/dk'ye çıkarılarak aynı süreç tekrarlanmıştır.

### **3.2. Grafen Aygıtların Fabrikasyon Süreci**

Grafenin elektriksel özelliklerinin karakterize edilebilmesi, sentezlenen grafen filmlerin yalıtkan alttaşılar üzerine transfer edilmesini gerektirir. Grafen filmlerin yalıtkan alttaşılar üzerine transferinin ardından, Hall ölçümleri için filmler üzerine elektriksel iletimi sağlayan kontaklar atılmalıdır. Bu tez kapsamında, DBKBÇ yöntemi kullanılarak farklı sentez koşullarında büyütülen grafen filmler yalıtkan Si/SiO<sub>2</sub> alttaşılar üzerine transfer edilerek, üzerlerine Hall bar geometrisinde şekillendirilmiş gümüş kontaklar buharlaştırılmıştır ve bu kontaklara gümüş yapıştırıcı kullanılarak 50 µm kalınlığında yalıtımı soyulan bakır teller bağlanmıştır. Kontakların Hall bar geometrisinde şekillendirilmesinin sebebi, kontak dirençlerinin ölçüm sonuçlarını etkilememesi için dört nokta ölçümü yapabilmektir.

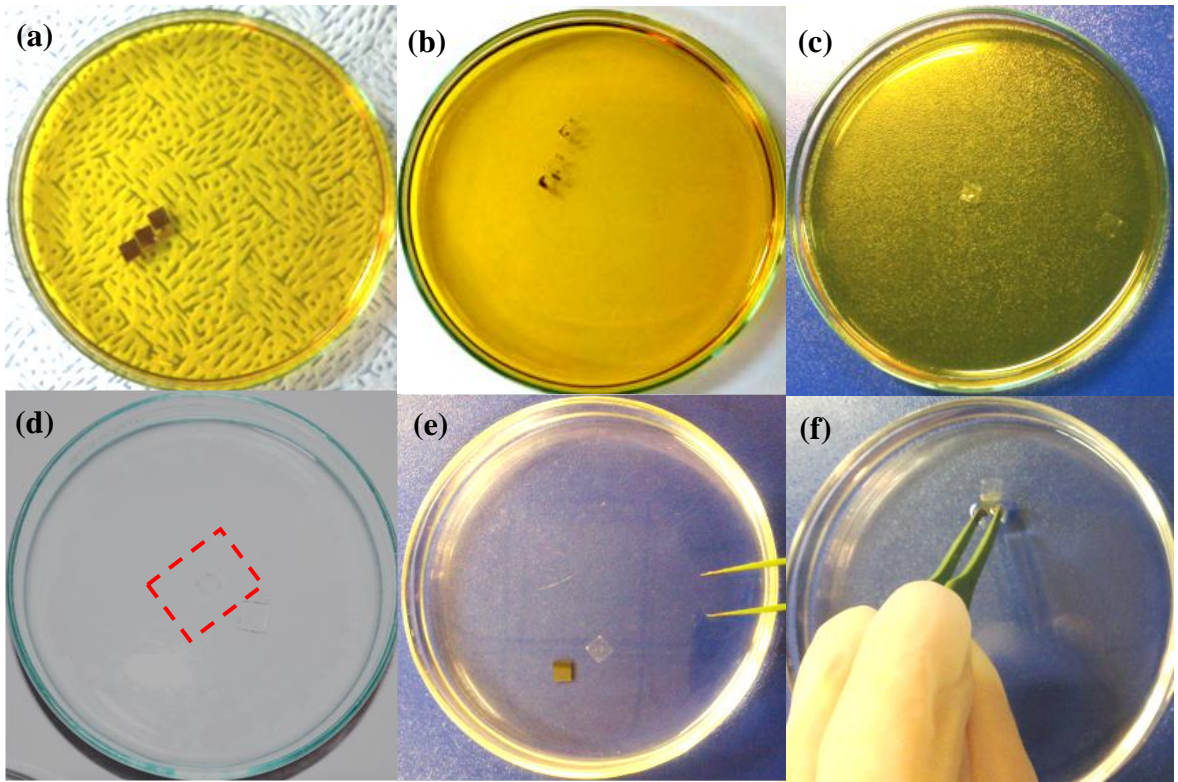
#### **3.2.1. Grafen Filmlerin Si/SiO<sub>2</sub> Alttaşılar Üzerine Transferi**

Düşük basınçlı KBÇ yöntemi kullanılarak farklı sentez koşullarında büyütülen grafen filmlerin yalıtkan Si/SiO<sub>2</sub> alttaşılar üzerine transferi için MTI şirketinden satın alınan p-tipi, 300 nm kalınlığında SiO<sub>2</sub> (termal yöntemle oksitlenmiş) tabakasına sahip Si alttaşılar kullanılmıştır. 2 inç çapında olan bu alttaşılar, elmas kesici yardımıyla 5 x 5 mm<sup>2</sup> boyutlarında kesilmiştir.

Grafenin Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transferi sırasında oluşan kontaminasyon ve kusurların (Bölüm 2.4) giderilebilmesi, PMMA-aracılı transfer yönteminin bazı ara işlemlerle modifiye edilmesini gerektirmektedir. Si alttaşların temizlenmesinde kullanılan RCA (Radio Corporation of America) temizleme tekniğinin, grafenin Si/SiO<sub>2</sub> alttaşlar üzerine transferinde kullanılabileceği ve böylece transfer sırasında grafen yüzeyinde oluşan kontaminasyonların ve çatlakların/yırtılmaların kontrol edilebileceği deneysel olarak gösterilmiştir (Liang X. ve ark., 2011). Ardışık üç basamaktan oluşan RCA temizleme tekniğinin ilk basamağında, Si alttaşların yüzeyinde bulunan organik kontaminasyonların, hacimce 5:1:1'lik H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>OH çözeltisiyle giderilmesi amaçlanmaktadır (Bachman M., 1999). Ancak organik kontaminasyonların giderilmesi için kullanılan bu çözelti, Si alttaş yüzeyinde ince bir oksit tabakasının oluşmasına ve metalik kontaminasyonların



birikmesine sebep olur. İkinci basamakta, Si yüzeyinde oluşan bu oksit tabakası, hacimce 50:1'lik seyreltik  $H_2O/HF$  çözeltisi kullanılarak giderilir. Son basamakta ise Si yüzeyinde kalan iyonik ve ağır metal artıklar hacimce 5:1:1'lik  $H_2O/H_2O_2/HCl$  çözeltisi yardımıyla temizlenir (Bachman M., 2002). Ancak Si alttaşların temizlenmesinde kullanılan bu teknikte, hazırlanan çözeltilerin sıcaklığı  $80\text{ }^\circ\text{C}$  olup, bu sıcaklık grafen filmlerin transfer süreci için uygun değildir. Çünkü bu sıcaklıkta  $H_2O_2$ 'nin çözünmesi sonucu oluşan kabarcıklar PMMA/grafen yığınının yırtılmasına sebep olarak grafen filme zarar vermektedir. Bu tez kapsamında RCA temizleme yönteminin basamakları grafen filmlerin transferinde kullanılacak biçimde düzenlenerek, transfer süreci optimize edilmiştir.



Şekil 3.5. Grafen filmin transfer sürecini oluşturan aşamalardan bazıları: (a) Cu folyoların  $FeCl_3$  çözeltisinde çözünmesi, (b) Cu folyoların kısmen çözülmüş hali, (c) Cu folyoların tamamen çözülmüş hali, (d) PMMA/grafen yığınının distile su içinde yıkanması, (e) PMMA/grafen yığını ile Si/SiO<sub>2</sub> alttaş, (f) PMMA/grafen yığınının Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transferi.

DBKBC yöntemi kullanılarak Cu folyo üzerinde grafen film büyütüldükten sonra, bakır folyo  $5 \times 5\text{ mm}^2$  boyutlarında kesilmiştir. Kesilen folyonun grafen film bulunan tarafı, döndürme kaplama (spin coating) tekniği kullanılarak, 3000 dev/dak hızla bir dakikada PMMA çözeltisi ile kaplanmıştır. PMMA (Sigma-Aldrich, moleküler ağırlık=996 kDa) çözeltisinin derişimi, çözücü klorobenzen olmak üzere, 46 mg/mL'dir (Li X., Zhu Y ve

ark., 2009). Daha sonra grafen üzerine kaplanan PMMA çözeltisinin oda sıcaklığında kuruması sağlanmıştır (~12 saat). Transfer sürecinde, Cu alttaşı çözmek için demir klorür bileşiğinin sulu çözeltisi ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) kullanılmıştır (Şekil 3.5(a)). Bu bileşik kullanılarak hazırlanan 0,37 M'lık demir klorür çözeltisinin 50 ml'si,  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 'lik üç bakır folyoyu 24 saatte tamamen çözebilmektedir (Şekil 3.5(c)). Bakır folyo çözüldükten sonra, demir klorür çözeltisinin yüzeyinde saydam olarak görünen PMMA/grafen yığını, uygun boyutlarda kesilmiş bir lam yardımıyla distile su içine alınarak yıkanmıştır (Şekil 3.5(d)). Bundan sonra yapılması gereken, grafen yüzeyinde kalan okside olmuş metal artıkların ve organik kontaminasyonların giderilmesini sağlamaktır. Bu amaçla PMMA/grafen yığını önce hacimce 20:1:1'lik  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$  çözeltisinde 15 dk bekletilerek, grafen yüzeyinde kalan metal artıkların giderilmesi sağlanmıştır. Daha sonra, grafen yüzeyinde kalan organik artıkların giderilebilmesi için, PMMA/grafen yığını hacimce 100:3:3'lük  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$  çözeltisinde 10 dk bekletilmiştir. Her bir kimyasal işlemten sonra, PMMA/grafen yığını distile su içinde yıkanmıştır. Kimyasal işlemler ile grafen yüzeyinin temizlenmesinin ardından, PMMA/grafen yığını Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transfer edilebilmektedir.

PMMA/grafen yığını Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transfer edilmeden önce, kullanılacak alttaş sırasıyla aseton ve izoproponal içinde sonikatör kullanılarak temizlenmiştir. Daha sonra bu alttaş hacimce 50:1'lik  $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$  çözeltisinde bekletilerek, SiO<sub>2</sub> yüzeyindeki OH gruplarının yoğunluğunun artması sağlanmıştır. Termal yöntemle oksitlenmiş SiO<sub>2</sub>'in yüzeyi normal koşullarda hidrofildir. SiO<sub>2</sub> yüzeyinde OH gruplarının yoğunluğunun artması, SiO<sub>2</sub>'in hidrofiliklik özelliğinin artması anlamına gelir. Böylece PMMA/grafen yığını Si/SiO<sub>2</sub> alttaş yüzeyine daha iyi temas edeceğinden, transfer sürecinde PMMA/grafen yığını ile Si/SiO<sub>2</sub> alttaş arayüzeyinde oluşan büyük boşluklar ve kırışıklıkların oluşumu engellenmiş olacaktır. Bu durum, transfer sürecinde grafen film yüzeyinde oluşan çatlakların yoğunluğunun azalmasını sağlamaktadır.

PMMA/grafen yığını distile su içinden Şekil 3.5(f)'te görüldüğü gibi Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine alınmıştır. PMMA/grafen yığını ile Si/SiO<sub>2</sub> arayüzeyinde kalan suyun kuruması sonucu, grafen alttaş yüzeyine oturur. Ancak, PMMA/grafen yığınının pürüzlülüğünden dolayı, grafenin alttaş ile etkileşmediği kısımlarda yani boşluklarda su molekülleri kalabilir (Bölüm 2.4). Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine alınan PMMA/grafen yığını, atmosfer basınçlı kimyasal buhar çöktürme (ABKBC) düzeneğinde (Şekil 3.6), 150°C'de 15 dk tavlansak, bu su

moleküllerinin giderilmesi sağlanmıştır. Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerindeki grafen yüzeyinden PMMA'nın uzaklaştırılması ile transfer süreci tamamlanmış olmaktadır.



Şekil 3.6. PMMA/Grafen yığını Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine alındıktan sonra grafeni tavlama ve PMMA'nın asetonda çözünmesinden sonra grafen yüzeyinde kalan PMMA kalıntılarını temizlemek için kullanılan ABKBC düzenneği.

Grafen yüzeyinden PMMA'nın uzaklaştırılması için çözücü olarak aseton kullanılmıştır. Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerindeki PMMA/grafen yığını asetonda üç saat bekletilerek, PMMA'nın çözünmesini sağlanmıştır. Ancak aseton grafen üzerindeki PMMA'yı tamamen temizleyemediğinden, grafen yüzeyinde kalan PMMA artıklarını temizlemek için, Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine alınan grafen film, Şekil 3.6'da görülen ABKBC düzenneğinde, iki saat 300 °C'de tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Tavlama süreci boyunca, ortamdan akış hızları sırasıyla 200 ml/dak ve 400 ml/dak olan H<sub>2</sub> ve Ar gazları geçirilmiştir.

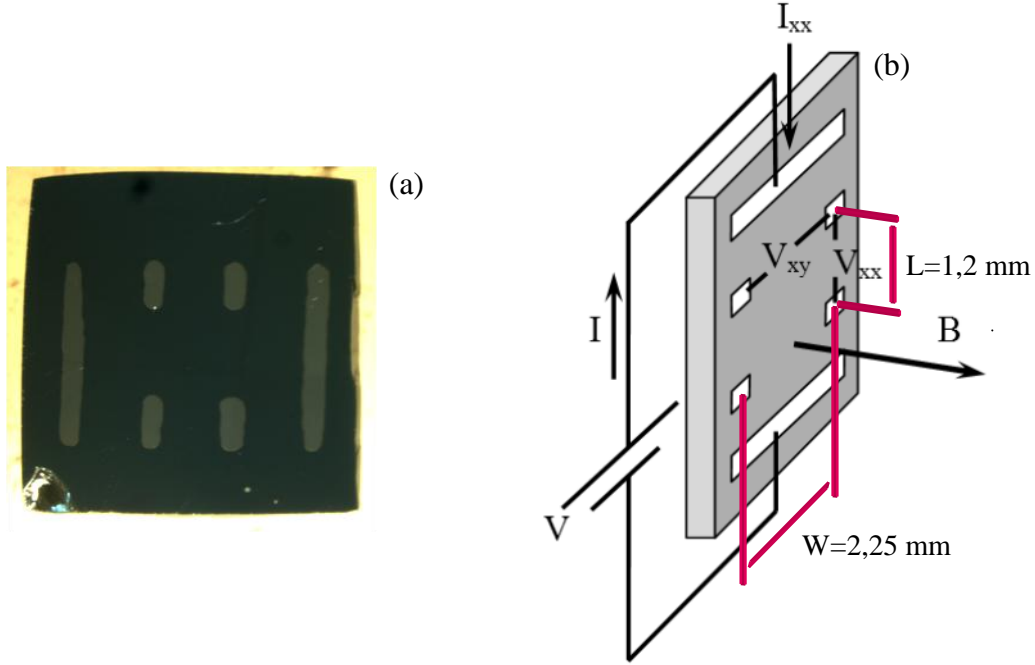
### 3.2.2. Grafen Filmlere Kontak Bağlantılarının Yapılması

Grafen filmlerin yalıtkan alttaşlar üzerine transferinin ardından, filmler üzerine elektriksel iletimi sağlamak üzere metal kontakların atılması ve bu kontaklara iletken bakır tellerin bağlanması ile grafen aygıtların fabrikasyon süreci tamamlanmış olmaktadır.

Si/SiO<sub>2</sub> alttaşlar üzerine transfer edilen grafen filmler üzerine, Hall bar geometrisinde şekillendirilmiş elektriksel kontakların atılabilmesi için, fotolitografi tekniği kullanılarak 40 µm kalınlığında bakır folyodan yaptırılan maskeler kullanılmıştır. Şekil 3.7(a), bu maske kullanılarak üzerine Hall bar geometrisinde gümüş kontaklar buharlaştırılan bir grafen filmi göstermektedir. Gümüş kontakların buharlaştırılması için, vakumda ısı buhar biriktirme tekniği kullanılmıştır. Şekil 3.7(b) ise şematize edilmiş bir grafen film



üzerindeki akım ve gerilim uçlarını göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi örneklerden akımın sürüldüğü kontakların genişliği  $W=2,25$  mm, bu akıma karşılık boyuna potansiyel farkın ( $V_{xx}$ ) ölçüldüğü kontaklar arası uzaklık  $L=1,2$  mm'dir.



Şekil 3.7. (a) Bakır folyodan yaptırılan maske kullanılarak üzerine Hall bar geometrisinde gümüş kontaklar buharlaştırılan bir grafen film. (b) şematize edilmiş bir grafen film üzerindeki akım ve gerilim uçları.

Grafen filmler üzerine buharlaştırılan gümüş kontaklara bakır tellerin bağlanması için, yalıtımı soyulmuş bakır teller uygun aralıklarla birer uçlarından iletken bir levha üzerine lehimlenmiştir. Lehimlenen teller örnek üzerinde bulunan kontakların üzerinden geçirilerek, iyice gerilmeleri sağlanmış ve tellerin diğer uçları iletken levha üzerine bant ile yapıştırılmıştır. Daha sonra, gümüş yapıştırıcı kullanılarak, optik mikroskop altında her bir tel üzerinde bulunduğu kantağa yapıştırılmıştır.

### 3.3. Grafen Filmlerin Elektriksel Karakterizasyonu

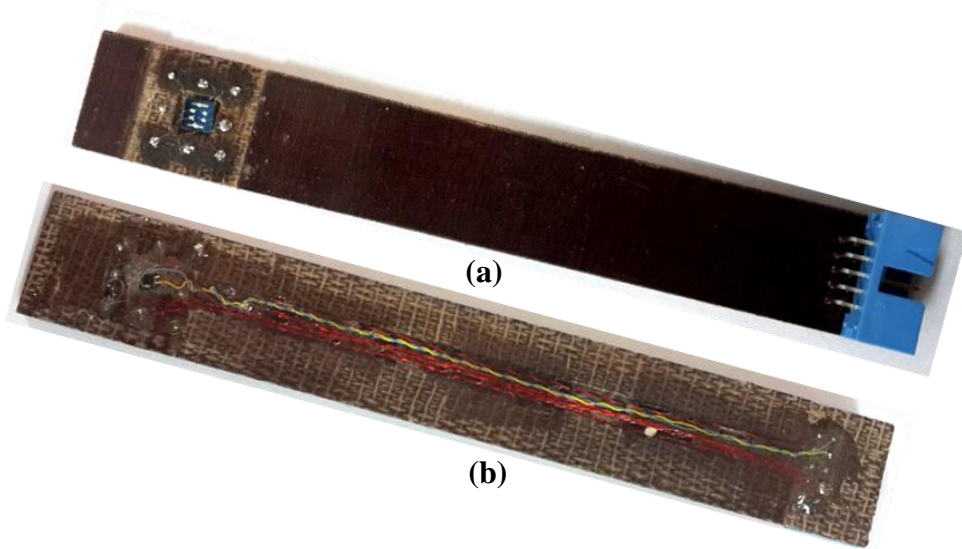
Yarıiletken, metal, süperiletken veya yalıtkan birçok malzemenin veya bu malzemelerden yapılan elektronik aygıtların akım-gerilim karakteristiklerini deneysel olarak belirlemek ve dirençlerini ölçmek için mikro veya nano büyüklükte akım ve gerilim değerlerine ihtiyaç duyulabilir. Bu ölçümlerde, test edilen malzemeye uygulanan güç, bu malzemenin ısınmasını engellemek için merteye olarak yeterince küçük olmalıdır. Çünkü, karakterize edilecek malzeme mikro veya nano büyüklükte olduğunda, bu malzemeye uygulanan gücün gerektiği kadar küçük olmaması, malzemenin sıcaklığını önemli ölçüde değiştirir.

Ayrıca eğer ölçümler mutlak sıfır yakınlarında alınıyorsa, örneğin mili-derece büyüklüğünde sıcaklık değişimine neden olacak şekilde ısınması bile kabul edilemeyebilir. Bunların dışında, uygulanan gücün büyüklüğü ölçümler için bir problem yaratmasa bile, çok düşük veya yüksek dirençlerden dolayı, ölçülen gerilim ve akım değerlerinin oldukça küçük olması gerekebilir (Tufta M. A., 2007).

Düşük güç gerektiren elektriksel ölçümleri yapabilmek gürültüyü azaltmakla mümkündür. Bu ölçümlerde, faz kilitlemeli yükselteç kullanılması standart yöntemlerden biridir. Faz kilitlemeli yükselteçler birkaç nanovolt büyüklüğündeki alternatif sinyalleri algılamak ve ölçmek için kullanılan ölçü aletleridir. Bu ölçü aletleri ile büyüklüğü gürültüden binlerce kez daha küçük olan sinyaller doğrulukla ölçülebilmektedir.

Bu tez kapsamında, grafen filmlerin fabrikasyon sürecinin ardından, bu filmlerin elektriksel karakterizasyonu için zayıf manyetik alanlarda Hall ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümleri yapabilmek için Hall ölçüm deney düzeneği hazırlanmıştır. Yukarıda belirtildiği gibi grafen filmlerin ısınmasını engellemek ve ölçümlerde gürültüden kaynaklanan hataları azaltmak için AC direnç köprüsü (Stanford Research Systems, SIM921 AC Resistance Bridge) kullanılmıştır. Ölçüm sisteminin tümü bilgisayar kontrollu olup, kontrol yazılımı Labview programlama dili kullanılarak oluşturulmuştur.

### 3.3.1. Örnek Tutucu

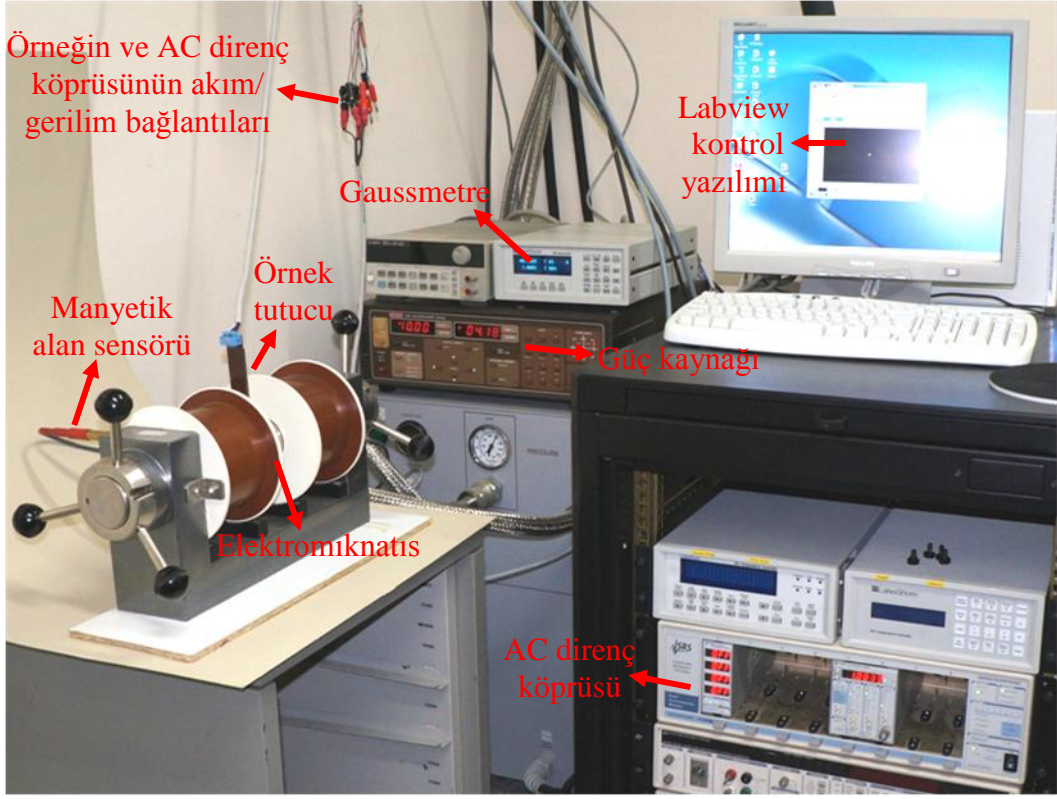


Şekil 3.8. Hall ölçümleri için kullanılan örnek tutucunun (a) önden görünüşü, (b) arkadan görünüşü

Şekil 3.8 Hall ölçüm deneyleri için hazırlanan örnek tutucuyu göstermektedir. Örneğin gördüğü manyetik alanın büyüklüğünü etkilememesi için örnek tutucu fiberden yapılmıştır

ve örneklerin konulduğu alanın büyüklüğü  $7 \times 7 \text{ mm}^2$ 'dir. Şekilde görüldüğü gibi örnek tutucu üzerinde elektriksel iletimi sağlayan sekiz adet kontak bulunmaktadır. Bu kontaklardan her birine bakır teller bağlanarak, bu tellerin örnek tutucu arkasında açılan olukta toplanması sağlanmış ve oluğun üzeri epoksi ile kaplanmış. Böylece hem tellerin birbirine değerek kısa devre olması hem de mekanik olarak zarar görmesi engellenmiştir.

### 3.3.2. Hall Ölçüm Deney Düzenegi



Şekil 3.9. Hazırlanan grafen filmlerin enine ve boyuna dirençlerini manyetik alanın fonksiyonu olarak ölçmek için tez kapsamında kurulan Hall ölçüm deney düzenegi

DBKBC yöntemiyle, farklı sentez koşullarında büyütülen grafen filmlerin fabrikasyon sürecinin ardından, bu filmlerde enine ve boyuna direncin manyetik alanla değişimini belirlemek için hazırlanan Hall ölçüm deney düzenegi Şekil 3.9'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Hall ölçüm deney düzeneginde manyetik alan kaynağı olarak bir elektromıknatıs (Sestechno, Model: EMU-50) kullanılmaktadır. Elektromıknatısın bobinleri birbirine seri olacak şekilde bağlanarak, üzerlerinden 4 A büyüklüğünde akım geçirildiğinde; elektromıknatısın kutupları arasındaki aralık 10 mm olmak üzere, elektromıknatıs 0,75 T büyüklüğünde manyetik alan oluşturmaktadır. Bu tez kapsamında elektromıknatısın bobinleri birbirine paralel bağlanmıştır ve elektromıknatısı beslemek için Keithley 228A Gerilim/Akım kaynağı kullanılmıştır.

Elektromagnetin kutupları arasındaki manyetik alanın büyüklüğü ise Lakeshore Gaussmetre (Model 450) kullanılarak ölçülmüştür. Elektromıknatısın kutuplarının çapı 50 mm olup; bu kutupların üzerine sıkı geçebilecek, içine örnek tutucunun ve manyetik alan sensörünün yerleştirildiği, siyah delrinden silindirik bir parça yaptırılmıştır (Şekil 3.10). Örnek tutucu bu parçanın içine yerleştirildiğinde, örnek elektromıknatısın kutuplarının merkezine denk gelmektedir. Bu parça hem karakterize edilen tüm örneklerin aynı manyetik alanı görmesini, hem de manyetik alan sensörünün yapılan tüm deneylerde aynı yerden ölçüm alınmasını sağlamaktadır.

Sentezlenen filmlerde, manyetik alanın fonksiyonu olarak enine ve boyuna direncin ölçülmesi için, AC Direnç Köprüsü (Stanford Research Systems, SIM921) kullanılmıştır. Ölçüm alınan bütün örneklerden 300 nA'lık akım geçirilmiştir. Ölçümlerde referans sinyalinin frekansı 17 Hz, alçak geçiren filtrenin zaman sabiti ise 3 s olarak alınmıştır.

### 3.3.3. Manyetik Alanın Kalibrasyonu

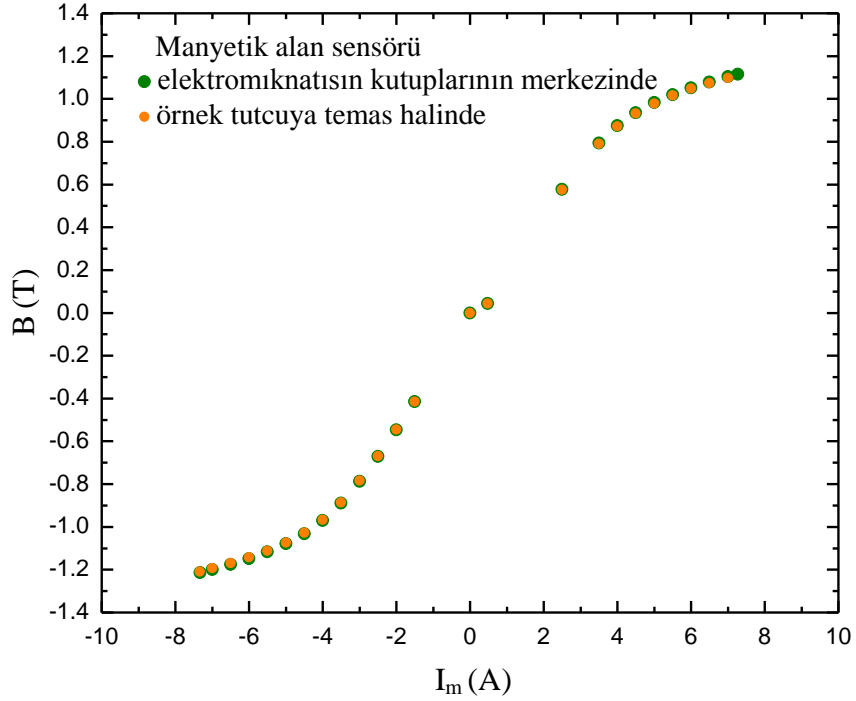
Şekil 3.10' da görüldüğü gibi örnek tutucu elektromıknatısın kutupları arasına yerleştirildiğinde, manyetik alan sensörünü elektromıknatısın kutuplarının merkezine yerleştirmek mümkün değildir. Manyetik alan sensörü en fazla örnek tutucuya temas edecek kadar elektromıknatısın kutupları arasına girebilmektedir. Dolayısıyla sensör bu konumdayken, sensörün örneğin gördüğü alanın büyüklüğünü ölçüp ölçmediği test edilmelidir.



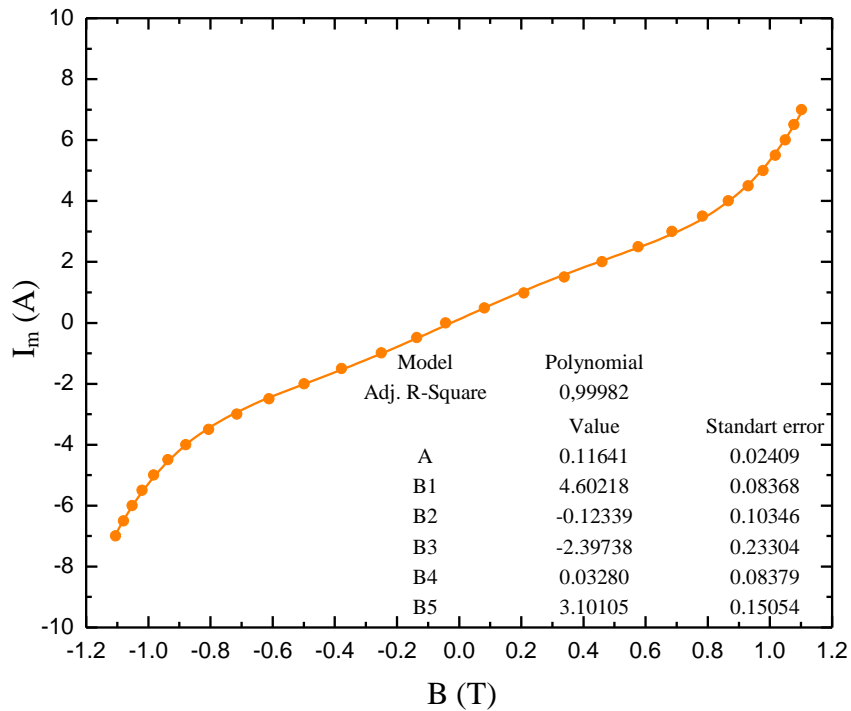
Şekil 3.10. Manyetik alan sensörünün elektromıknatısın kutupları arasındaki örnek tutucuya göre konumu ve siyah delrinden yaptırılan silindirik parça.

Bu sebeple, manyetik alan kalibre edilmeden önce manyetik alan sensörü sırasıyla elektromıknatısın kutuplarının merkezine ve örnek tutucu elektromıknatısın kutupları arasında iken örnek tutucuya temas edecek şekilde yerleştirilerek; manyetik alanın büyüklüğü (B) elektromıknatısın bobinlerinden sürülen akımın ( $I_m$ ) fonksiyonu olarak ölçülmüştür (Şekil 3.11). Şekilde görüldüğü gibi manyetik alan sensörünün elektromıknatısın kutuplarının merkezinde veya örnek tutucuya temas halinde olması,

manyetik alanın büyüklüğünü deney sonuçlarını etkileyecek düzeyde değiştirmemektedir. Buradan manyetik alanın büyüklüğünün elektromıknatısın kutupları arasında homojen olduğu sonucu çıkarılabilir.



Şekil 3.11. Manyetik alan sensörü sırasıyla elektromıknatısın kutuplarının merkezinde ve örnek tutucuya temas halinde iken, manyetik alanın ( $B$ ) elektromıknatısın bobinlerinden sürülen akıma ( $I_m$ ) göre değişimi.



Şekil 3.12. Manyetik alan kalibrasyon eğrisi

Manyetik alanın kalibrasyonu için, örnek tutucu elektromıknatısın kutupları arasına yerleştirilerek, elektromıknatısın bobinlerinden sürülen  $I_m$  akımı +8,00 A ile -8,00 A arasında 0,50 A aralıklarla değiştirilmiştir. Bu akım değerlerine karşılık, manyetik alanın büyüklüğü B manyetik alan sensörü ile ölçülerek,  $I_m = f(B)$  grafiği çizilmiştir (Şekil 3.12). Çizilen bu eğrinin 5. dereceden bir fonksiyona benzetişimi sağlanarak, benzetişim parametreleri Labview programlama dili kullanılarak oluşturulan kontrol yazılımına girilmiştir. Burada amaç kontrol yazılımının istenilen manyetik alan değerlerine karşılık gelen akım değerini hesaplayarak bu değeri elektromıknatısın bobinlerine sürebilmesidir. Bu tez kapsamında ölçüm alınan bütün örnekler için manyetik alanın büyüklüğü 0,50 T aralıklarda olmak üzere -1,00 T ile 1,00 T arasında değiştirilmiştir.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sunulan bu tez çalışması kapsamında, DBKBÇ yöntemiyle polikristalin bakır folyo üzerinde sentezlenen, farklı büyüklüklere sahip grafen adacıklarından oluşan grafen filmlerin mobilitesi ölçülerek, bu filmlerin elektriksel özelliklerinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla ilk aşamada yapılan mikroskobik ve spektroskopik çalışmalar ile bakır folyo üzerinde grafen filmlerin büyütülebildiği ve bu filmlerin silikon alttaş üzerine transfer edilebildiği gösterilmiştir.

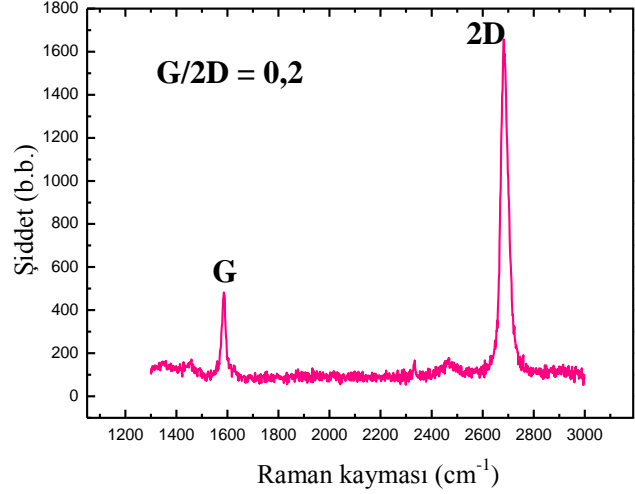
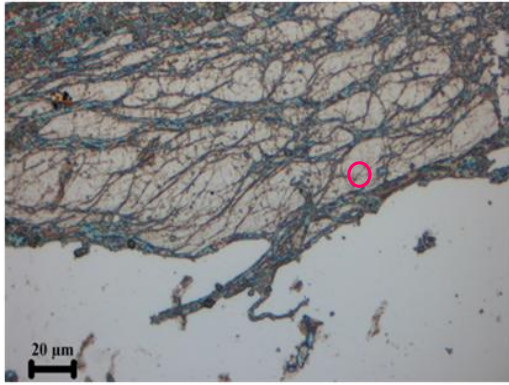
KBÇ yöntemiyle metal alttaşlar üzerinde büyütülerek Si/SiO<sub>2</sub> üzerine transfer edilen grafen filmlerde, transfer sürecinde oluşan saçılma mekanizmaları filmlerdeki yük taşıyıcılarının mobilitesini sınırlar. Dolayısıyla PMMA-aracılı transfer yönteminin optimize edilerek transfer sürecinden kaynaklı saçılma mekanizmalarının giderilmesi, grafen filmlerde yük taşıyıcılarının mobilitesinin belirlenmesi açısından çok önemlidir. Bu çalışmada, PMMA-aracılı transfer yöntemi optimize edilmiştir. Optimize edilen transfer koşullarının hazırlanan grafen filmlere uygulanması sonucu Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerinde alınan bu filmlerde, transfer sürecinden kaynaklı süreksizliklerin oluşmadığı ve grafen yüzeyinde büyük alanlı PMMA kalıntılarının kalmadığı görülmüştür.

Transfer sürecinin optimizasyonun ardından, grafen filmlerin sentez koşullarının filmlerdeki yük taşıyıcılarının mobilitesi üzerindeki etkisi incelemek amacıyla, filmlerin büyütülmesi sırasında öncü gaz olarak kullanılan CH<sub>4</sub>'ün akış hızı ve filmin büyütülme süresi değiştirilmiştir. Yapılan ölçümler CH<sub>4</sub> akış hızı ve filmin büyütülme süresinin, grafen filmlerdeki yük taşıyıcılarının mobilitesi üzerinde etkili olduğu göstermiştir.

### 4.1. Transfer edilen Grafen Filmlerin Raman Spektrumu

Deneysel çalışmaların ilk aşamasında, tek tabaka polikristalin grafen filmler, 5 dk boyunca 25 ml/dk CH<sub>4</sub> akış hızında ve 500 mTorr basınç altında sentezlenmiştir. Büyütülen bu filmlerden biri Si alttaş üzerine transfer edilerek, Raman ölçümü alınmıştır. Şekil 4.1 bu sentez koşullarında hazırlanan grafen filmin Si alttaş üzerine transfer edildikten sonra alınan optik mikroskop görüntüsünü ve Raman spektrumunu göstermektedir. Şekil 4.1(a)'da görüldüğü gibi Si alttaş üzerine transfer sonucu, grafen filmde katlanmalar olmuş ve film yüzeyinde transfer sürecinden kaynaklı PMMA kalıntıları gözlenmiştir. Şekilde pembe sürekli çizgi ile çevrelenen alan, grafen filmde raman ölçümünün alındığı noktayı göstermektedir.





(a)

(b)

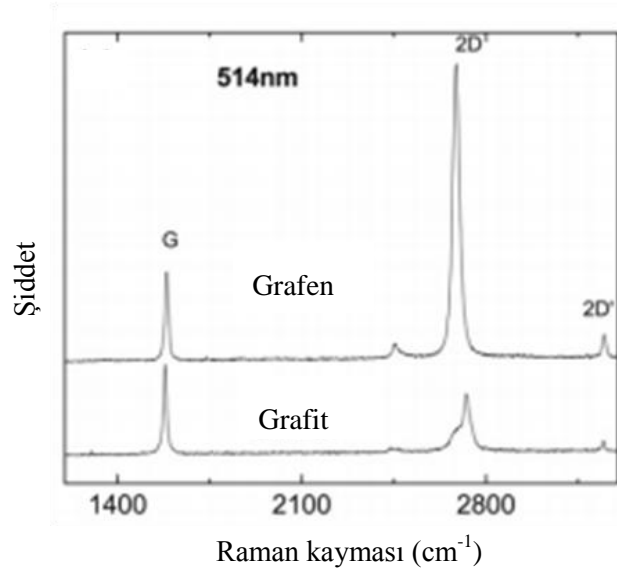
Şekil 4.1. 25 ml/dk CH<sub>4</sub> akış hızında 5 dk büyütülen grafen filmin, (a) optik mikroskop görüntüsü. Burada pembe sürekli çizgi ile çevrelenen alan, grafen filminden raman ölçümünün alındığı noktayı göstermektedir. (b) Raman spektrumu.

Raman spektroskopisi sp<sup>2</sup> ve sp<sup>3</sup> hibritli karbon atomlarının karakterizasyonunda çok etkili bir yöntemdir. Tek tabaka, iki tabaka ve birkaç tabaka grafenin elektronik ve titreşim özellikleri rezonans raman saçılmasıyla kolaylıkla araştırılabilir. Grafende düzlem-içi enine ve boyuna optik fononlar raman aktiftir (Ferrari A. C., ve ark., 2006; Mafra D. L. ve ark., 2007). Grafenin 1. Brillouin bölgesinde  $\Gamma$  noktası yakınlarda (Şekil 2.14(b)) düzlem-içi enine ve boyuna optik fononlar dejeneredir. sp<sup>2</sup> karbonlu grafitik yapılarda C-C bağının düzlem-içi gerilmesi ve esnemesi sonucu bu dejenerelik bozularak, 1583 cm<sup>-1</sup> civarında bir Raman modunun oluşmasını sağlar. Bu mod ilk olarak grafitte gözlemlendiğinden G-modu olarak adlandırılmıştır. Bir enine optik fononun kristal kusurundan inelastik saçılması sonucu 1350 cm<sup>-1</sup> civarında oluşan D-modu, sp<sup>2</sup> karbonlu malzemelerin düzensizliğini temsil eder ve grafen üzerindeki kusurların anlaşılmasını sağlar. D pikinin şiddeti malzemedeki kusur yoğunluğunun düzeyi ile ilgilidir. Ayrıca tüm sp<sup>2</sup> karbonlu malzemelerde 2500-2800 cm<sup>-1</sup> arasında kuvvetli bir 2D piki gözlemlenir. 2D modu enine optik fononun kristal kusurundan saçılmak yerine başka bir enine optik fonondan inelastik saçılması sonucu oluşur (Malard L. M., ve ark, 2009).

Grafenin tabaka sayısı ve kalitesinin raman spektrumu kullanılarak ayırt edilmesinde 3 temel öge vardır. Bunlardan ilki; tek tabakalı grafende G bandı şiddetinin azalması, diğeri 2D bandının şeklinin değişimidir. Tek tabakalı grafen için 2D bandı daha keskin ve dar pik verirken, çok tabakalı grafen için pikin şekli genişleyerek bozulmaya başlar. Sonuncusu ise, kusurlu yapılarda D bandının belirgin hale gelmesidir.



Şekil 4.2’de grafen ve grafitin raman spektrumları karşılaştırılmaktadır. Şekilde görüldüğü gibi grafen ve grafitte G ve 2D bandlarının şiddeti ve oranları farklıdır. Dolayısıyla G ve 2D bandlarının oranları grafenin tabaka sayısı hakkında bilgi verir.



Şekil 4.2. 514 nm dalgaboyundaki lazer ile ölçüm alınmış grafit ve grafen tabakalarının raman spektrumu (Ferrari A. C. ve ark, 2006).

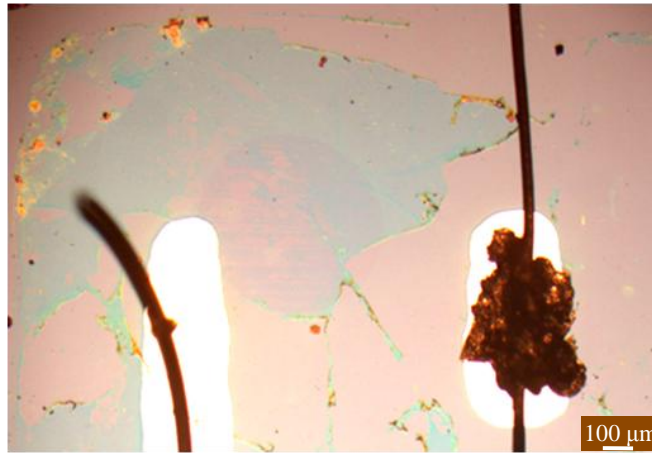
25 ml/dk CH<sub>4</sub> akış hızında 5 dk büyütülen grafen filmin Raman spektrumunun verildiği Şekil 4.2(b)’de görüldüğü gibi G bandı 1584 cm<sup>-1</sup> de, 2D bandı ise 2683 cm<sup>-1</sup> de gözlenmiştir. G bandının şiddetinin 2D bandının şiddetine oranı G/2D = 0,2’dir. Bu grafen filminden raman ölçümünün alındığı noktanın tek tabaka olduğu anlamına gelir. Ayrıca 1350 cm<sup>-1</sup> civarında D bandının gözlenmemesi sentezlenen grafenin kusur yoğunluğunun az olduğunun bir göstergesidir.

25 ml/dk CH<sub>4</sub> akış hızında 5 dk büyütülen grafen filmin Raman spektrumunun alınması sonucu bu sentez koşullarında bakır folyo üzerinde büyütülen grafen filmlerin tek tabaka olduğu ve bu filmlerin silikon alttaş üzerine transfer edilebildiği gösterilmiştir.

#### 4.2. Transfer Sürecinin Optimizasyonu

Bu tez kapsamında grafen filmlerin PMMA-aracılı yöntemle Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transfer sürecinde karşılaşılan en önemli problemlerden biri, grafen filmlerde oluşan çatlaklar ve yırtılmalar sebebiyle film yüzeyinde meydana gelen süreksizliklerdir. Bu süreksizliklerin boyutlarının milimetre mertebesine ulaşması sonucu, film üzerine buharlaştırılan gümüş kontaklar film ile temas etmemekte, dolayısıyla örnek üzerinden ölçüm alınamamaktadır. Şekil 4.3, 25 ml/dk akış hızı altında 5 dakikada büyütülen bir grafen filmin, gümüş kontakların buharlaştırılması ve kontak bağlantılarının yapılmasının ardından alınan optik

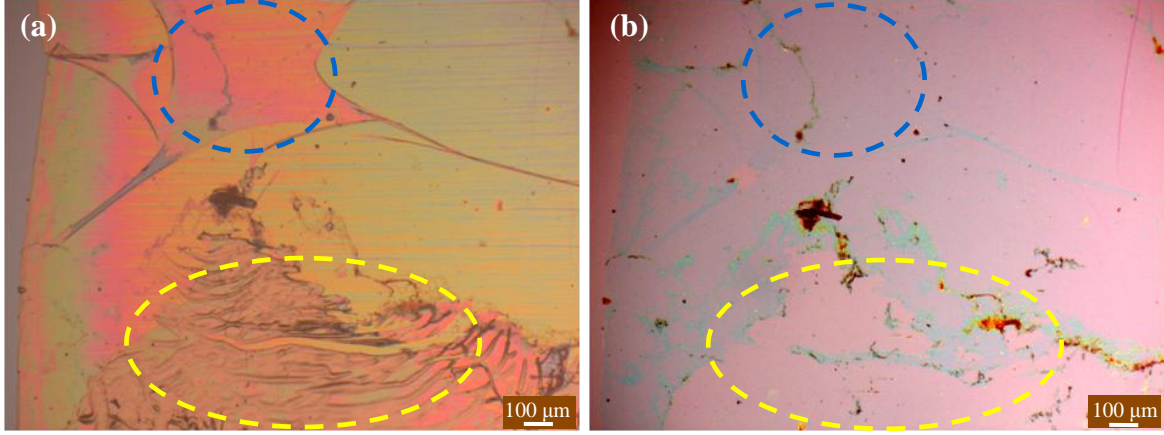
mikroskop görüntüsünü göstermektedir. Şekilde soldaki kontak akım ucuna, sağdaki kontak ise gerilim ucuna karşılık gelmektedir. Bu örnekte Şekil 4.3’de gösterilen kontak konfigürasyonu ile, enine direnç manyetik alanın fonksiyonu olarak ölçülmeye çalışılmış, ancak ölçüm alınamamıştır. Kontaklar arasında sürekliliğin olduğu yeni bir konfigürasyonun oluşturulması sonrasında, örnekte enine direncin manyetik alanla doğrusal olarak değiştiği gözlenmiştir. Bu gözlem ve deneyim sonrasında Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transfer edilen bir çok grafen filmde, optik mikroskop ile grafen bulunup bulunmadığı anlaşılabilen bölgelerde, aslında grafen bulunmadığı ve bu bölgelerin SiO<sub>2</sub> yüzeyi olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.3. 25 ml/dk akış hızı altında 5 dakikada büyütülen grafen filmin, gümüş kontakların buharlaştırılması ve kontak bağlantılarının yapılmasının ardından alınan optik mikroskop görüntüsü. Burada pembe alanlar SiO<sub>2</sub> yüzeyini, açık mavi alanlar ise grafen filmi göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi gerilim ucu olarak kullanılan kontak grafen filme temas etmemekte, tamamen SiO<sub>2</sub> yüzeyine temas etmektedir.

Bölüm 2.4’te; grafen distile su içinden Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transfer edildiğinde, PMMA/grafen yığını ile Si/SiO<sub>2</sub> alttaş arayüzeyinde grafenin alttaş ile etkileşmediği kısımlar yani boşluklar kaldığı ve bu boşlukların PMMA’nın grafen yüzeyinden uzaklaştırılması sırasında film yüzeyinde süreksizliklere neden olduğu belirtilmiştir. Boşlukların, PMMA/grafen yığını ile Si/SiO<sub>2</sub> alttaş arayüzeyinde tuzaklanan su molekülleri ve fabrikasyon sürecinde Cu alttaşın haddelenmesi nedeniyle oluşan pürüzlülüğün kaynaklandığı açıklanmıştır. Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine alınan PMMA/grafen yığınının 150 °C’de 15 dk tavlama sonucu bu boşlukların giderilebildiği bilinmektedir. Ancak bu tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar, transfer sürecinde kullanılan H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>OH çözeltisinin grafen filmlerin yüzeyinde oluşan süreksizlikler konusunda, yukarıda belirtilen nedenlerden daha etkili olduğunu göstermiştir. Bu sebeple grafen yüzeyinde kalan organik

artıkların giderilebilmesi için kullanılan  $H_2O/H_2O_2/NH_4OH$  çözeltisinin derişimi ve grafen filmlerin bu çözelti içinde bekletileceği süre, grafen filmlerin Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerinde sürekliliği açısından çok önemlidir.



Şekil 4.4. (a) Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerindeki PMMA/grafen yığınının 150 °C’de 15 dk tavllanması sonucu alınan optik mikroskop görüntüsü. Burada kesikli sarı çizgi ile çevrelenmiş alan, PMMA/grafen yığınının 15 dk 20:1:1’lik  $H_2O/H_2O_2/NH_4OH$  çözeltisinde bekletilmesi sonucu, film yüzeyinde oluşan zararı göstermektedir. Kesikli mavi çizgi ile çevrelenmiş alan ise PMMA/grafen yığını ile alttaş arayüzünde tuzaklanan su molekülleri sebebiyle oluşmuştur. (b) Grafen film üzerine kaplanan PMMA’nın uzaklaştırılması sonucu Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerindeki grafen filmin optik mikroskop görüntüsü. Burada kesikli sarı çizgi ile çevrelenmiş alanlar SiO<sub>2</sub> yüzeyine, kesikli mavi çizgi ile çevrelenmiş alanlar ise grafen filme karşılık gelir.

Bu tez kapsamında grafen filmlerin transfer sürecinde ilk aşamada hacimce 20:1:1’lik  $H_2O/H_2O_2/NH_4OH$  çözeltisi hazırlanarak, filmlerin yüzeyindeki organik artıkların giderilmesi amaçlanmıştır. Ancak PMMA/grafen yığınının bu derişimdeki çözeltide 15 dk bekletilmesi sonucu, çözeltide bulunan  $H_2O_2$ ’nin çözünmesinden dolayı PMMA/grafen yığınının çözelti ile temas ettiği bölümlerinde kabarcıklar oluşmuştur. PMMA/grafen yığınının  $H_2O/H_2O_2/NH_4OH$  çözeltisinden distile su içine alınarak yıkanması, oluşan bu kabarcıkları giderememiştir. Bu aşamadan sonra PMMA/grafen yığınının Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine alınarak 150 °C’de 15 dk tavlması sonucu, grafen film optik mikroskop altında Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine tamamen oturmuş gibi görünmesine rağmen; PMMA’nın aseton kullanılarak grafen yüzeyinden uzaklaştırılması sırasında grafenin büyük bir bölümü kalkmıştır. Şekil 4.4 PMMA/grafen yığınının (grafen film 25 ml/dk akış hızı altında 5 dakikada büyütülmüştür) 15 dk 20:1:1’lik  $H_2O/H_2O_2/NH_4OH$  çözeltisinde bekletilmesinin ardından, sırasıyla Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerinde 150 °C’de 15 dk tavlması ve film yüzeyindeki PMMA’nın uzaklaştırılması sonucu alınan optik mikroskop görüntülerini göstermektedir. Şekil 4.4(a)’da kesikli sarı çizgi ile çevrelenmiş alana karşılık gelen kısımlar, PMMA’nın

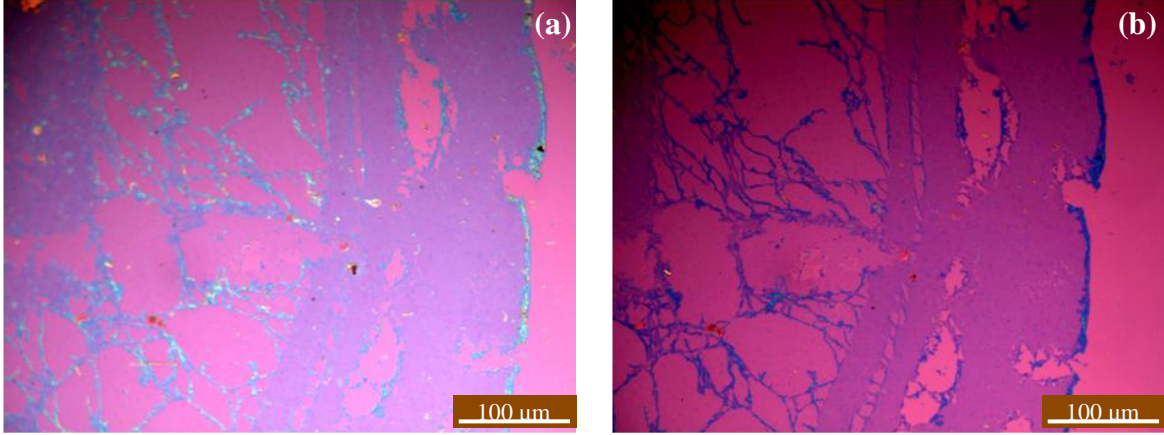
film yüzeyinden uzaklaştırılması sırasında (Şekil 4.4(b)) tamamen kalkmıştır. Kesikli mavi çizgi ile çevrelenmiş alanın oluşmasının nedeni ise PMMA/grafen yığını ile alttaş arayüzeyinde tuzaklanan su molekülleridir. Ancak Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerindeki PMMA/grafen yığınının 150 °C’de 15 dk tavlama sonucu bu alandaki su molekülleri buharlaşmıştır. Şekil 4.4(b)’de görüldüğü gibi kesikli mavi çizgi ile çevrelenmiş alan, PMMA’nın grafen yüzeyinden uzaklaştırılması sırasında film yüzeyinden kalkmamıştır ve filme zarar vermemiştir. Dolayısıyla buradan Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transfer edilen grafen filmlerin yüzeyinde oluşan milimetre mertebesindeki süreksizliklerin, filmlerin 20:1:1’lik H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>OH çözeltisi 15 dk bekletilmesinden kaynaklandığı açıkça görülmektedir ve tavlama işleminin bu kusurların giderilmesi konusunda hiç bir işlevi yoktur.

20:1:1’lik H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>OH çözeltisinin grafen filmlere zarar verdiğinin ve filmlerin yüzeyinde milimetre mertebesinde süreksizliklerin oluşmasına sebep olduğunun deneysel olarak görülmesinin ardından, bu çözeltinin derişiminin ve grafen filmlerin bu çözelti içinde bekleme sürelerinin azaltılması öngörülmüştür. Bundan sonra grafen filmlerin Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transfer sürecinde, film yüzeyinde kalan organik artıkların giderilmesi için hacimce 100:3:3’lük H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>OH çözeltisi kullanılmış ve grafen filmler bu çözelti içinde 10 dk bekletilmiştir. Bu koşullarda Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transfer edilen grafen filmlerin yüzeyinde süreksizlikler oluşmamıştır.

Bu tez kapsamında grafen filmlerin PMMA-aracılı yöntemle Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transfer sürecinde karşılaşılan diğer bir problem ise, grafenin üzerinde büyütüldüğü metal alttaşın asit çözeltisinde çözünmesi sırasında filmi desteklemesi için kullanılan PMMA’nın aseton tarafından film yüzeyinden tamamen uzaklaştırılmamasıdır. PMMA’nın grafen yüzeyinden kaldırılması için, PMMA/grafen yığınının aseton içinde bekletilme süresinin artırılması, asetonun daha fazla PMMA çözeceği anlamına gelmemektedir. Asetonun çözebileceği PMMA miktarı sınırlıdır. Bu sebeple bu tez kapsamında Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transfer edilen bütün filmler aseton içinde 3 saat bekletilmiştir. Film yüzeyinde kalan PMMA’nın giderilmesi için, bu aşamadan sonra ısıl işlem yapılması öngörülmüştür. Grafen filmler ABKBÇ düzeneğinde, ortamdan akış hızları sırasıyla 200 ml/dk ve 400 ml/dk olan H<sub>2</sub> ve Ar gazları geçirilerek iki saat 300 °C’de tavlama işlemi yapılmıştır.

Grafenin Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transfer sürecinde yapılan tavlama işleminin PMMA’nın grafen film yüzeyinden kaldırılması konusunda etkili olup olmadığının anlaşılması için, PMMA/grafen yığını 3 saat aseton içinde bekletildikten sonra optik mikroskop görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.5(a)). Daha sonra aynı örnek sırasıyla 200 ml/dk ve 400 ml/dk akış

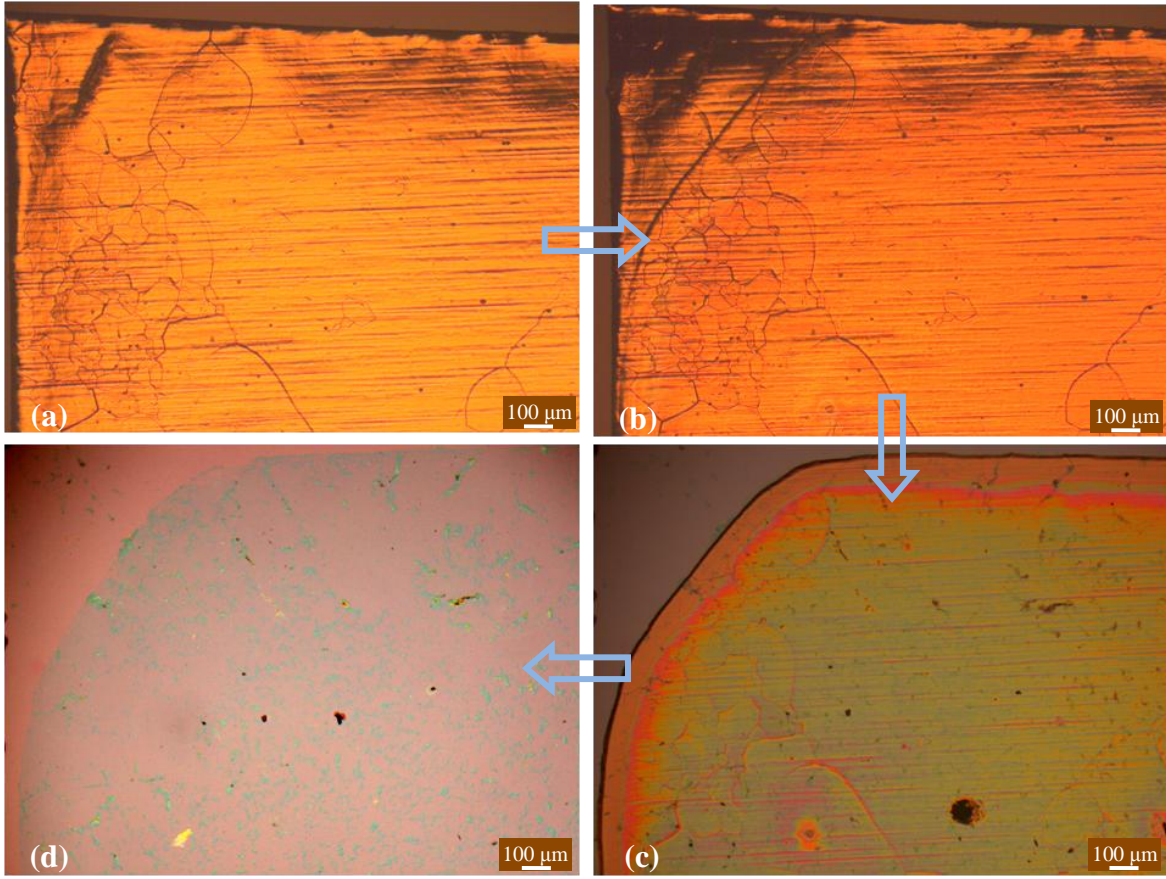
hızına sahip H<sub>2</sub> ve Ar ortamında iki saat 300 °C'de tavllanmış ve tekrar optik mikroskop görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.5(b)). Şekil 4.5(a) ve 4.5(b) karşılaştırıldığında, tavlama işleminin grafen film üzerinde asetonun çözemediği PMMA kalıntılarının büyük bir kısmını gideremediği görülmektedir. Ancak tavlama işlemi sonrasında grafen yüzeyi daha temiz görüldüğünden, bu tez kapsamında Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transfer edilen bütün filmlere tavlama işlemi uygulanmıştır.



Şekil 4.5. 25 ml/dk akış hızı altında 5 dakikada büyütülen grafen filmin Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transferi sonrasında, (a) grafen yüzeyinde bulunan PMMA'nın giderilmesi için aseton içinde 3 saat bekletilmesi sonucu alınan optik mikroskop görüntüsü (b) tavlama işlemi sonucu alınan optik mikroskop görüntüsü

Transfer sürecinin optimizasyonunun ardından Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine alınarak mobilitesi ölçülen grafen filmlerin neredeyse tamamında, transfer sürecinden kaynaklı süreksizlikler oluşmamıştır ve grafen yüzeyinde büyük alanlı PMMA kalıntıları kalmamıştır. Şekil 4.6, bu tez kapsamında kullanılan transfer prosesinin 10 ml/dk akış hızı altında 15 dakikada büyütülen bir grafen filme uygulanması sonucu, transfer sürecinin farklı basamaklarında alınan optik mikroskop görüntülerini göstermektedir. Şekilde görülen görüntüler 5 x 5 mm<sup>2</sup>'lik örneğin sol üst köşesinden alınmıştır. Şekil 4.6(d)'de görüldüğü gibi transfer sürecinin sonunda grafen yüzeyinde hiçbir süreksizlik oluşmamış ve yüzeyde sadece mikro boyutta PMMA kalıntıları gözlenmiştir.



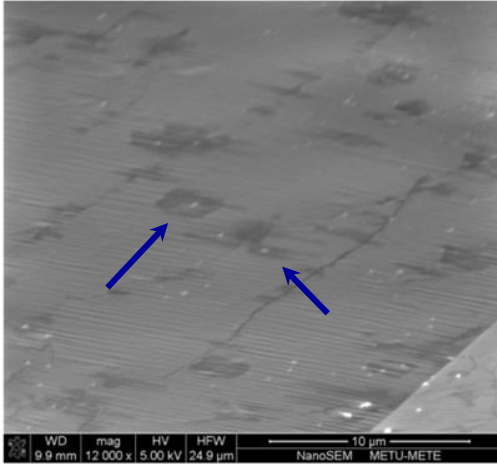


Şekil 4.6. 10 ml/dk akış hızı altında 15 dakikada büyütülen grafen filmin (a) bakır folyo üzerindeki optik mikroskop görüntüsü, (b) üzeri PMMA ile kaplandıktan sonra alınan optik mikroskop görüntüsü. (c) PMMA/grafen yığınının Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transferi sonrasında alınan optik mikroskop görüntüsü. (d) PMMA'nın grafen film üzerinden uzaklaştırılması sonucu alınan optik mikroskop görüntüsü.

#### 4.3. Grafen Filmlerin Elektriksel Karakterizasyonu

Grafen filmlerin PMMA-aracılı yöntemle Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transfer sürecinin optimizasyonunun ardından, DBKBÇ yöntemiyle polikristalin Cu folyo üzerinde hazırlanan grafen filmlerde, sentez koşullarının (CH<sub>4</sub> akış hızı ve filmin büyütülme süresi) yük taşıyıcılarının mobilitesi üzerindeki etkisi araştırılmaya çalışılmıştır. 25 ml/dk akış hızında 5 dk boyunca büyütülen grafen filmin SEM görüntüsünden (Şekil 4.7), bu sentez koşullarında hazırlanan grafen filmlerin üzerinde ikinci tabakaların büyüdüğü açıkça görülmektedir. Dolayısıyla, bu tez kapsamında, sadece tek tabakaya sahip grafen filmlerin sürekliliğini sağlamak amacıyla değil aynı zamanda ikinci tabakaların oluşmasına da engel olacak şekilde bir sentez aralığı belirlenmeye çalışılmıştır. Bu sebeple, CH<sub>4</sub> geçiş miktarı azaltılarak büyüme hızının azaltılması öngörülmüştür. Hazırlanan grafen filmler, CH<sub>4</sub> akış hızları; 5 ml/dk ve 10 ml/dk olacak şekilde sentezlenmiştir. Bu akış hızlarında; elektronik olarak mobilitesi en yüksek örneklerin bulunabilmesi, KBÇ parametrelerinin film

kalitesine etkisinin araştırılabilmesi için, her iki grup 5, 10, 15, 20, 25 dk CH<sub>4</sub> akış sürelerine maruz bırakılarak belirtilen sentez aralığı taranmıştır.



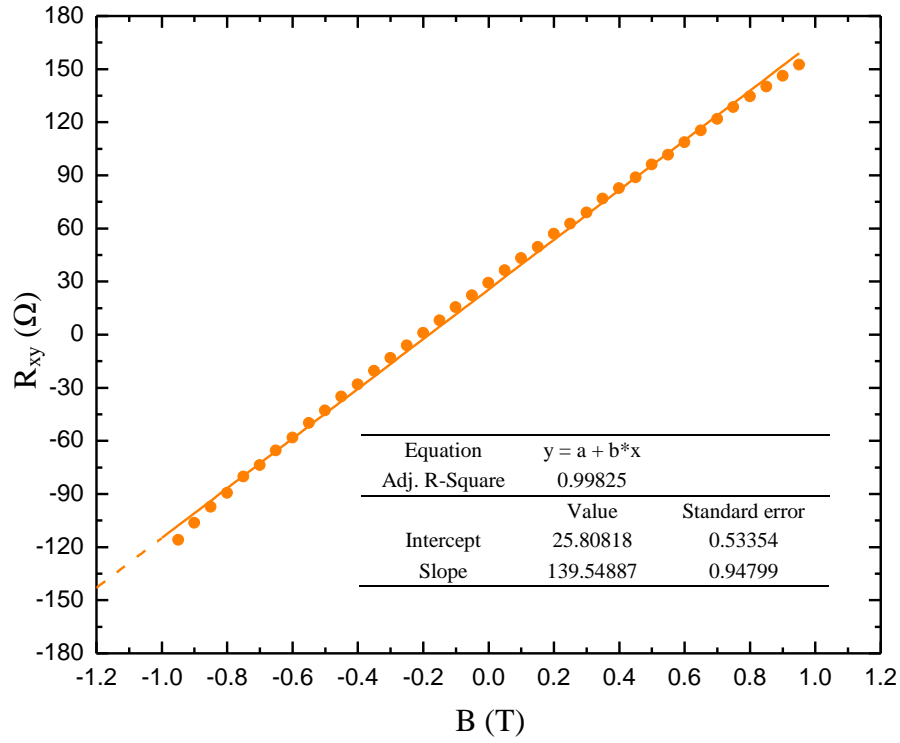
Şekil 4.7. 25 ml/dk akış hızında 5 dk boyunca büyütülen grafen filmin SEM görüntüsü. Burada mavi oklarla gösterilen adacıklar grafen film üzerinde belirtilen sentez koşullarında büyüyen ikinci tabakalara karşılık gelmektedir.

Yukarıda belirtilen sentez koşullarında hazırlanan örnekler Hall ölçüm deney düzeneğine yerleştirilerek, filmler üzerine buharlaştırılan akım kontakları üzerinden 300 nA'lık AC akım sürülmüştür. Manyetik alanın büyüklüğü -1,0 T ile +1,0 T arasında değiştirilerek, enine ve boyuna direnç manyetik alanın fonksiyonu olarak ölçülmüştür.

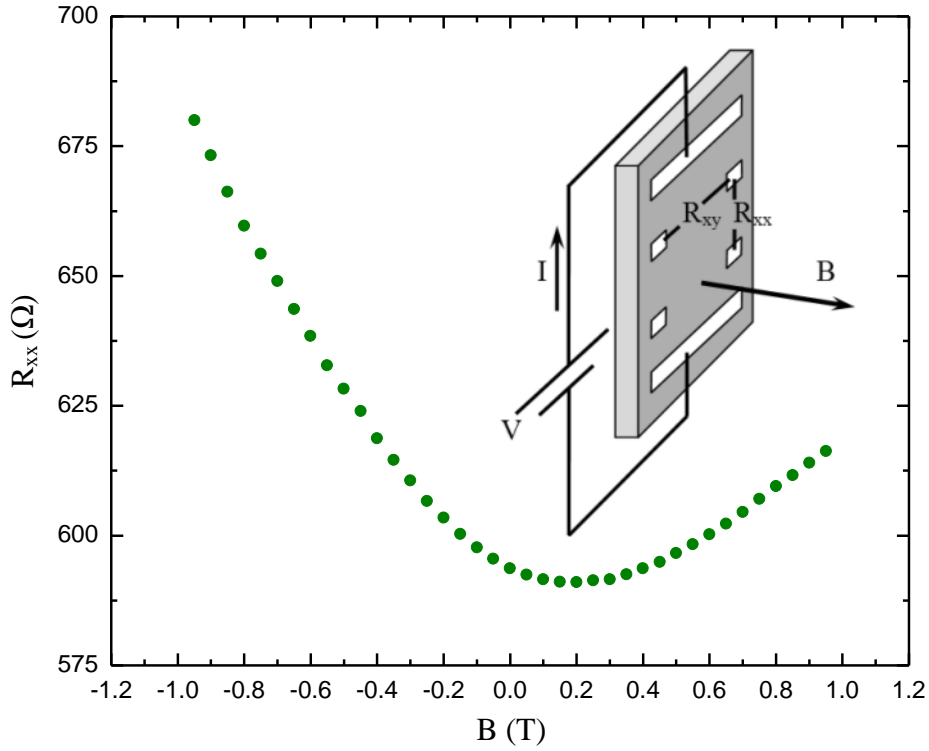
#### 4.3.1. Grafen Filmlerde Enine ve Boyuna Direncin Manyetik Alanla Değişimi

Bu tez kapsamında CH<sub>4</sub> akış hızları 5 ml/dk ve 10 ml/dk olacak şekilde, CH<sub>4</sub> akış süresi (5, 10, 15, 20, 25 dk) değiştirilerek bir çok örnek hazırlanmıştır. Bu örneklerden alınan ölçümler değerlendirilerek, her bir örnek için enine direnç ( $R_{xy}$ ) ve boyuna direnç ( $R_{xx}$ ) manyetik alanın fonksiyonu olarak çizilmiştir. Bu grafikler kullanılarak ölçüm alınan örnekteki yük taşıyıcılarının sayısı ve mobilitesi hesaplanmıştır. Şekil 4.6 transfer sürecinin farklı basamaklarında optik mikroskop görüntüsü alınan, 10 ml/dk akış hızı altında 15 dakikada büyütülen bir grafen filme aittir. Bu çalışmada hazırlanan örneklerde enine ve boyuna direncin manyetik alanla değişimine örnek teşkil etmesi için bu örneğe ait veriler kullanılmıştır.

Şekil 4.8 ve Şekil 4.9, 10 ml/dk akış hızı altında 15 dakikada büyütülen grafen filmin, sırasıyla enine ve boyuna direncinin manyetik alanla değişimini göstermektedir. Bu grafikler ham deneysel veriler kullanılarak çizdirilmiştir. Drude modeline göre zayıf manyetik alanlarda  $R_{xy}$  manyetik alanla lineer olarak değişir,  $R_{xx}$  ise manyetik alandan bağımsız olup sabittir (Bölüm 2.5'e bakınız). Bu tez kapsamında Hall ölçümleri zayıf manyetik alanlarda (-1,0 T ile +1,0 T arasında) yapıldığından, Drude modelinin öngördüğü gibi bu örnekte  $R_{xy}$  manyetik alanla doğrusal olarak değişmektedir (Şekil 4.8). Ancak Şekil 4.9'da görüldüğü gibi  $R_{xx}$  manyetik alanın büyüklüğüne bağlıdır.



Şekil 4.8. 10 ml/dk  $\text{CH}_4$  akış hızı altında 15 dakikada büyütülen grafen filmde  $R_{xy}$  'nin manyetik alanla değişimini gösteren ham veriler ve bu verilerin lineer bir doğruya benzetimi.



Şekil 4.9. 10 ml/dk  $\text{CH}_4$  akış hızı altında 15 dakikada büyütülen grafen filmde boyuna  $R_{xx}$  'nin manyetik alanla değişimini gösteren ham veriler. Ek resim bu tez kapsamında ölçüm alınan örneklerde örneklerden sürülen akımın ( $I_{xx}$ ) yönü ile  $R_{xy}$  'nin ve  $R_{xx}$  'in ölçüldüğü kontaktarı göstermektedir.



Şekil 4.9’da görüldüğü gibi 10 ml/dk akış hızı altında 15 dakikada büyütülen grafen filmde  $R_{xx}$  ’in manyetik alana göre değişimi simetrik değildir. Manyetik alanın büyüklüğü aynı olmak koşuluyla yönünün değişmesi sonucu, örneğin  $R_{xx}$  direnci değişmiştir. Ancak bir malzemede  $R_{xx}$  ’in (manyetik alan malzemeden sürülen akıma dik olmak üzere) uygulanan manyetik alanın yönüne bağlı olmadığı;  $R_{xy}$  ’nin ise manyetik alanın yönüne bağlı olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla Şekil 4.9’da görülen eğrinin manyetik alana göre simetrik olmaması,  $R_{xx}$  ’e  $R_{xy}$  ’nin de katkısı olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu filme uygulanan manyetik alanın büyüklüğü sıfır iken,  $R_{xy}$  ’nin değeri sıfırdan farklıdır (Şekil 4.8). Bu, grafen filmde sıfır manyetik alanda bir Hall gerilimi indüklendiği anlamına gelir. Ancak bir malzemeye uygulanan manyetik alanın büyüklüğü sıfır iken, malzemede bir Hall gerilimi indüklenmesi olası değildir. Dolayısıyla bu durum  $R_{xy}$  ’ye  $R_{xx}$  ’in de katkısı olduğunu göstermektedir.

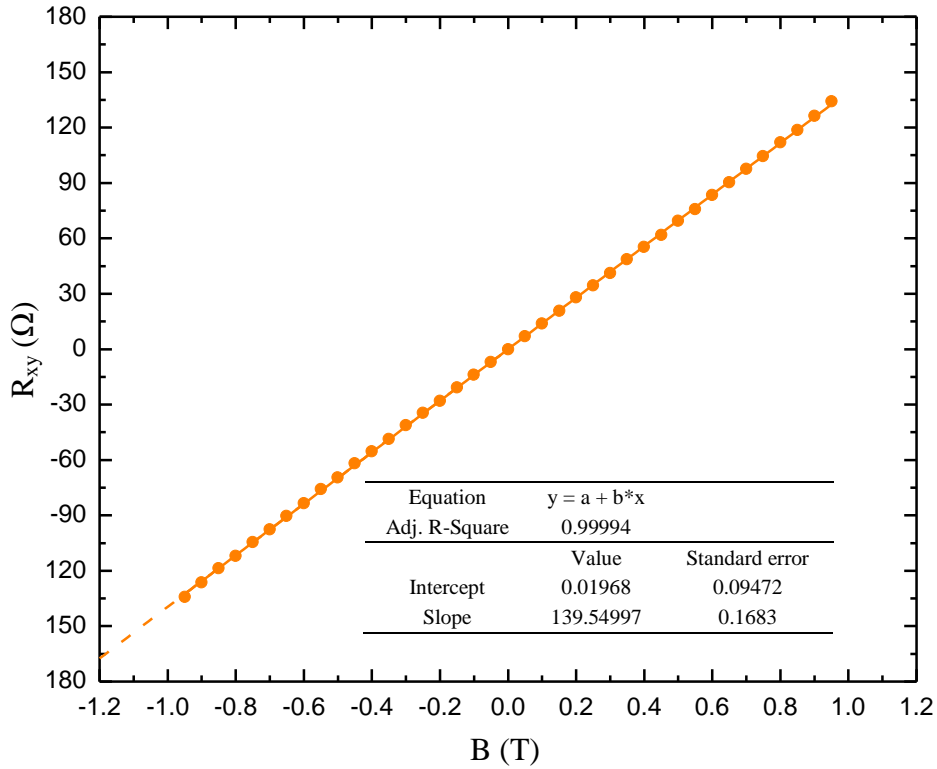
Hall bar geometrisinde gümüş kontaklar buharlaştırılan bir grafen filmde; film üzerinden akımın sürüldüğü akım uçları ( $I_{xx}$ ) ve örnek üzerinden boyuna ve enine direncin ölçüldüğü gerilim uçları (sırasıyla  $V_{xx}$  ve  $V_{xy}$ ) Şekil 3.7(b)’de gösterilmiştir. Bu kontak konfigürasyonuna sahip bir örnekte boyuna direncin ölçüldüğü  $V_{xx}$  kontaklarının  $xx$  doğrultusuna, enine direnci ölçüldüğü  $V_{xy}$  kontaklarının ise  $xy$  doğrultusuna paralel olmaması sonucu bu kontaklar üzerinden saf enine ve saf boyuna direnç ölçülemez. Bu tez kapsamında hazırlanan örneklerde, grafen filmlerin Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transfer edilmesi sırasında PMMA/grafen yığını distile su içinden Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine alındığından, PMMA/grafen yığınının alttaş üzerine alttaş yüzeyi ile paralel olacak şekilde oturmasını kontrol etmek oldukça zordur (Şekil 2.13(a)). Bu sebeple örneklere elektriksel iletimi sağlaması için buharlaştırılan, akım ve gerilimin ölçüldüğü gümüş kontakların film yüzeyine paralel olmaması beklenen bir sonuçtur.

Örnek üzerinden  $R_{xx}$  ve  $R_{xy}$  ’nin ölçüldüğü gerilim uçları sırasıyla saf boyuna ve saf enine direnci ölçemediğinden, bu iki büyüklüğü birbirinden ayırabilmek için sırasıyla simetristleştirme ve karşıt-simetristleştirme yöntemi kullanılabilir (Bao P. ve ark., 2013; Chen Y., ve ark., 2010). Bir malzemede  $R_{xx}$  uygulanan manyetik alana göre simetrik olduğundan, manyetik alanın büyüklüğü aynı olmak koşuluyla yönünün değişmesi sonucu elde edilen verilerin ortalamasının alınması (simetristleştirme yöntemi),  $R_{xx}$  ’e  $R_{xy}$  ’nin katkısının elimine edilmesini sağlar (Eşitlik 4.1).

$$R_{xx}(B) = \frac{1}{2} [R_{xx}(B) + R_{xx}(-B)] \quad (4.1)$$

Bir malzemede  $R_{xy}$  ise uygulanan manyetik alana göre karşıt-simetrik olduğundan, manyetik alanın büyüklüğü aynı olmak koşuluyla yönünün değişmesi sonucu elde edilen verilerin birbirinden çıkarılarak ikiye bölünmesi (karşıt-simetrisleştirme yöntemi),  $R_{xy}$ 'ye  $R_{xx}$ 'in katkısının elimine edilmesini sağlar (Eşitlik 4.2).

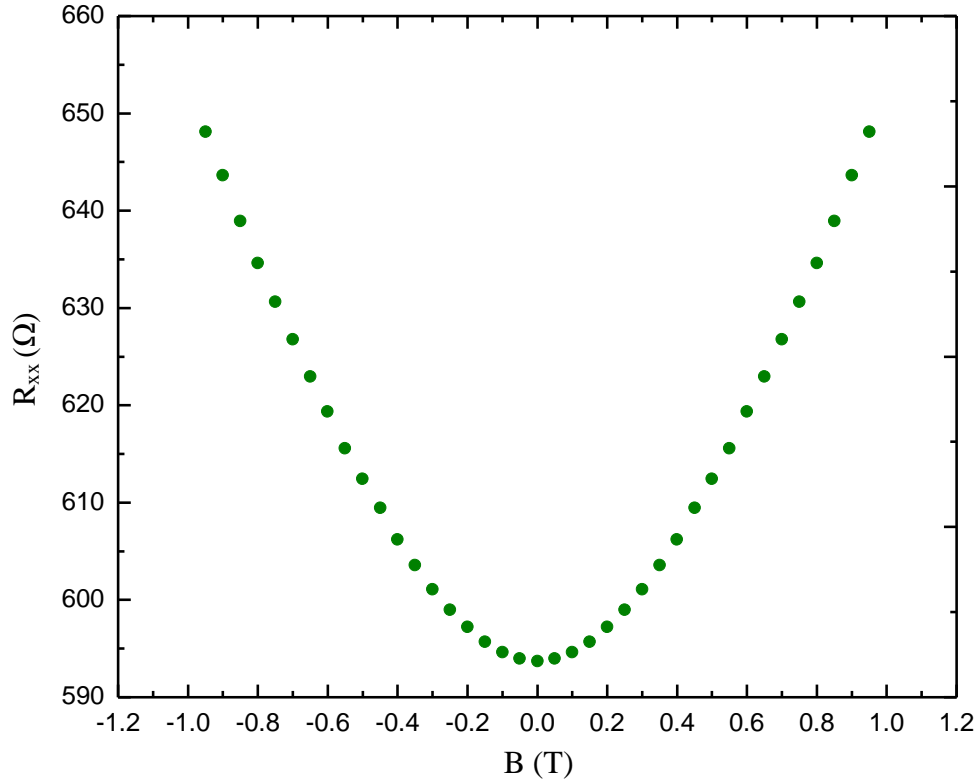
$$R_{xy}(B) = \frac{1}{2} [R_{xy}(B) - R_{xy}(-B)] \quad (4.2)$$



Şekil 4.10. 10 ml/dk CH<sub>4</sub> akış hızı altında 15 dakikada büyütülen grafen filmde  $R_{xy}$ 'nin manyetik alanla değişimini gösteren ham verilere karşıt-simetrisleştirme yönteminin uygulanması sonucu elde edilen işlenmiş veriler ve bu verilerin lineer bir doğruya benzetişimi.

Şekil 4.10 10 ml/dk akış hızı altında 15 dakikada büyütülen grafen filmde  $R_{xy}$ 'nin manyetik alanın fonksiyonu olarak ölçülmesi sonucu alınan verilere Eşitlik 4.2'nin uygulanması ile elde edilen grafiği göstermektedir. Grafik üzerinde verilen tabloda görüldüğü gibi bu doğrunun eğimi  $s = 140 \Omega/T$ 'dir. Şekil 4.11 ise bu filmde  $R_{xx}$ 'in manyetik alanın fonksiyonu olarak ölçülmesi sonucu alınan verilere Eşitlik 4.1'in uygulanması ile elde edilen grafiği göstermektedir. Manyetik alanın büyüklüğü sıfır iken filmde  $R_{xx}$ 'in büyüklüğü  $594 \Omega$ 'dur.  $dR_{xy}/dB = 140 \Omega/T$  ve  $R_{xx} = 594 \Omega$  olmak üzere

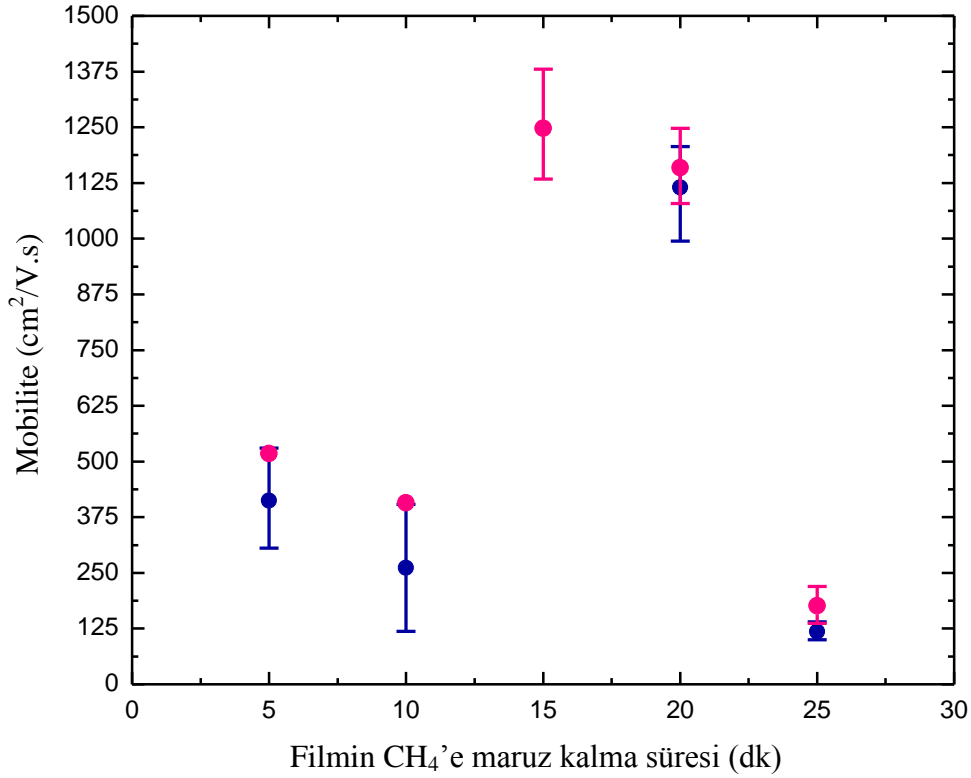
10 ml/dk akış hızı altında 15 dakikada büyütülen grafen filmde yük taşıyıcılarının yoğunluğu ( $n_s$ ) ve mobilitesi ( $\mu$ ) sırasıyla Eşitlik 2.33(a) ve 2.33(b) kullanılarak hesaplandığında;  $n_s = 4,5 \cdot 10^{16} m^{-2}$  ve  $\mu = 1247 cm^2/V.s$  olarak bulunmuştur.



Şekil 4.11. 10 ml/dk CH<sub>4</sub> akış hızı altında 15 dakikada büyütülen grafen filmde  $R_{xx}$ 'in manyetik alanla değişimini gösteren ham verilere simetrikleştirme yönteminin uygulanması sonucu elde edilen grafik.

Bu tez kapsamında öncelikle CH<sub>4</sub> akış hızı 5 ml/dk olan ve sırasıyla 5, 10, 15, 20 ve 25 dk CH<sub>4</sub> akış süresine maruz bırakılan bir seri örnek hazırlanmıştır. Bu örneklerin her biri için  $R_{xx}$  ve  $R_{xy}$  manyetik alanın fonksiyonu olarak ölçülerek  $dR_{xy}/dB$  ve  $R_{xx}$  belirlenmiştir ve buradan örneklerdeki yük taşıyıcılarının yoğunluğu ve mobilitesi 10 ml/dk akış hızı altında 15 dakikada büyütülen grafen film için izlenen yöntem kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan mobilite değerleri CH<sub>4</sub>'e maruz kalma süresinin fonksiyonu olarak aynı koşullarda hazırlanmış iki farklı örnek serisi için Şekil 4.12'de verilmiştir. Şekil 4.12'de pembe noktalarla işaretlenen mobilite değerleri birinci seri örneklere karşılık gelmektedir. Bu mobilite değerleri büyütülen filmin CH<sub>4</sub>'e maruz kalma süresinin filmdeki yük taşıyıcılarının mobilitesini etkilediğini açıkça göstermektedir. Aynı akış hızı altında farklı büyüme sürelerinde sentezlenen bu örneklerin mobilite değerlerinin tekrarlanabilirliğini gözden geçirmek için sentez koşulları değiştirilmemek şartıyla bir seri örnek daha

hazırlanmıştır. Şekil 4.12’de mavi noktalarla verilen mobiliteler ise bu örneklerle karşılık gelmektedir.

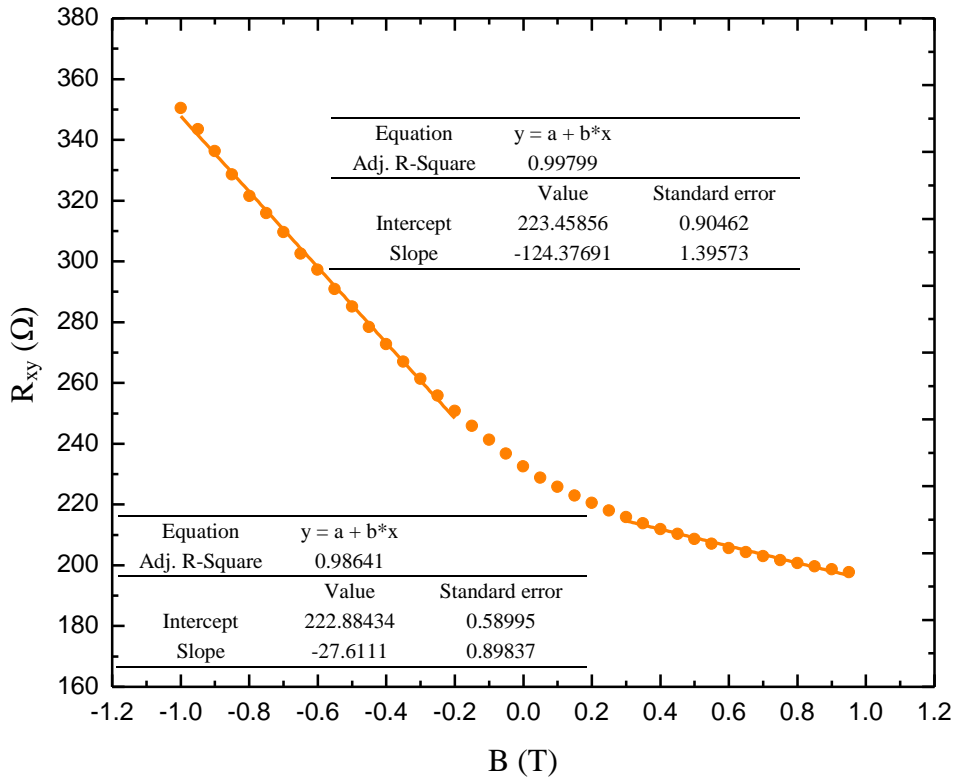


Şekil 4.12. 5 ml/dk CH<sub>4</sub> akış hızı altında farklı büyüme sürelerine sahip grafen filmlerin mobiliteleri. Burada pembe noktalarla işaretlenen mobiliteler hazırlanan birinci seri örneklerle, mavi noktalarla işaretlenen mobiliteler ise ikinci seri örneklerle karşılık gelmektedir.

Manyetik alanın fonksiyonu olarak örneklerin enine dirençleri ölçüldüğünde elde edilen veriler, örneklerin pozitif ve negatif manyetik alana bağlı davranışlarının farklılık gösterdiği sonucunu vermektedir. Manyetik alanın tarandığı aralık değiştirilmemek koşuluyla yönünün değiştirilmesi sonucu, örneklerde  $R_{xy}$  'nin manyetik alanla değişimi beklenildiği gibi doğrusal olmasına rağmen bu doğruların eğimleri birbirinden farklılık göstermektedir (Şekil 4.13).

Şekil 4.13 yapılan ölçümlerde elde edilen tipik bir direnç-manyetik alan ilişkisini vermektedir. Negatif ve pozitif bölgede farklı eğimlerin oluşması, taşıyıcıların her bölgede manyetik alan ile etkileşim mekanizmalarının farklı olduğunu göstermektedir. Manyetik alanın yönü ile taşıyıcı etkileşiminde, kuvvet yönünün taşıyıcı tipi ile direkt ilişkili olduğu bilgisini; grafen de her iki tip taşıyıcının birlikte bulunduğu bilgisi ile birleştirdiğimizde bu farklılığı anlamak daha kolaylaşacaktır. Şekil 2.8 tipik bir grafen filmde bölgesel olarak taşıyıcı yoğunluğunun nasıl değiştiğini göstermektedir. Band yapısı; mikroyapı kusurları,

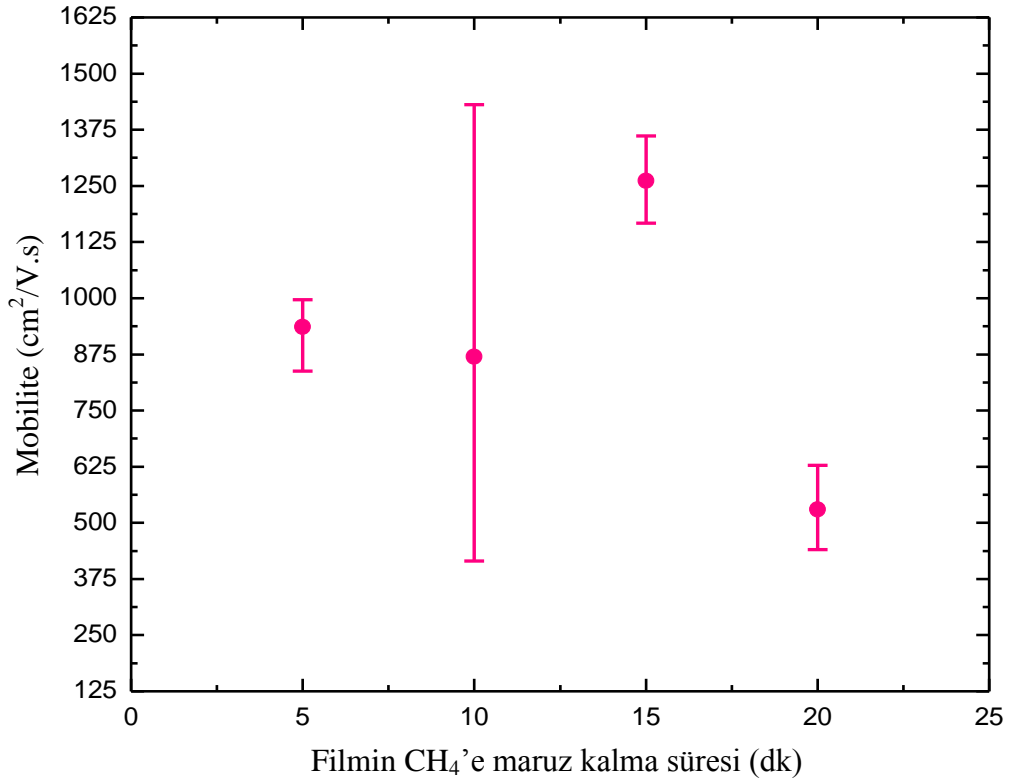
bükülmeler ve safsızlıklar ile çok kolay değişen grafen filmlerde, özellikle üzerinde durduğu alttaşa bağlı olarak elektronik yapı ve taşıyıcı tipi bölgesel olarak değişmektedir. Dolayısıyla safsızlıklar ve mikro yapı bozukluklarına bağlı olarak oluşan bölgesel elektronik band yapısı değişimlerinin manyetik alana bağımlılık göstermesi beklenebilir. Böylelikle manyetik alanın yönüne bağlı olan değişimler söz konusu olabilir. Tek bir band yapısına sahip bir malzemede kristal yapıya bağlı bir elektronik özelliğin yada manyetik direnç davranışının yöne bağımlılık göstermesi beklenmez. Taşıyıcı tipi tek olduğu için yön değişimi simetrik değişimi beraberinde getirecektir. Ancak, mikroyapı ve atomik kusurlar gibi kristal yapı dışı etkenler, özellikle iki tip taşıyıcı aynı malzemede bölgesel değişiklikler gösterir ise, alan yönüne bağımlılık gözlenebilir. Si/SiO<sub>2</sub> üzerine aktarılan ve hazırlanma koşullarına bağlı olarak mükemmellik gösteren örneklerde bu değişim daraltılabilmektedir. Bu değişimin hazırlama koşullarında oluşacak dış etkenler ile ilişkili olacağını göstermek için iki seri örnek hazırlanarak değişim aralığının örnekler için belirli aralıkta değiştiği gösterilmek istenmiştir.



Şekil 4.13. 10 ml/dk CH<sub>4</sub> akış hızı altında 10 dakikada büyütülen grafen filmde R<sub>xy</sub> 'nin manyetik alanla değişimini gösteren ham veriler. Manyetik alanın yönü değiştiğinde R<sub>xy</sub> 'nin manyetik alanla değişimi doğrusal olmasına rağmen bu doğruların eğimleri birbirinden farklılık göstermektedir.

Şekil 4.12’de her iki set örnek için hesaplanan mobilite değerlerinin değişim aralıkları (iki farklı eğim için hesaplanan maksimum ve minimum değerler) hata barları ile gösterilmiştir. Bu hata barları; her bir örneğin sırasıyla pozitif ve negatif manyetik alanlar için  $R_{xy}$  değerlerinin eğimlerinden pozitif ve negatif bölgedeki farklı mobilite değerlerinin hesaplanması sonucu elde edilmiştir. Şekilde 5 ml/dk akış hızı altında 5 ve 10 dakikada büyütülen grafen filmlerde yük taşıyıcılarının mobilitelerinin hata barı içermemesinin sebebi, bu örneklerin enine dirençlerinin manyetik alanla değişimin pozitif ve negatif manyetik alanlarda farklılık göstermemesidir. Bu nedenle, mobilite değerindeki küçük değişime bağlı olarak negatif ve pozitif bölgedeki  $R_{xy}$  davranışı tüm bölge için tek bir eğim vermektedir.

Benzer şekilde, hazırlanan iki ayrı seri örnek için hesaplanan değerler arasında da büyük farklılıklar gözlenmemiştir. İkinci seri örneklerin mobilitelerinin hata barları birinci seri örneklerin hata barları ile kesişmektedir. Hesaplanan mobilite değerleri arasındaki bu uyum, aynı sentez koşullarında hazırlanan örneklerde yük taşıyıcılarının mobilite değerlerinin tekrarlandığı sonucunu ortaya çıkarmaktadır.



Şekil 4.14. 10 ml/dk CH<sub>4</sub> akış hızı altında sırasıyla 5, 10, 15 ve 20 dk CH<sub>4</sub> akışına maruz kalan filmlerin mobiliteleri

En yüksek mobilite değeri, 5 ml/dk akış hızı altında 15 dk CH<sub>4</sub> akışına maruz bırakılan örnek için  $\mu = 1247 \text{ cm}^2/V.s$  olarak hesaplanmıştır. CH<sub>4</sub> akış hızı sabit kalmak üzere (5 ml/dk), örneklerin CH<sub>4</sub> akışına maruz kalma süresi 20 dk oluncaya kadar mobilite büyümekte, bu değer sonrasında mobilite küçülmektedir (Şekil 4.12). Bu sonucun gözlenmesi üzerine 5 ml/dk akış hızı altında farklı büyütme sürelerine sahip filmler hazırlamak yerine, CH<sub>4</sub> akış hızının artırılması öngörülerek yeni örnekler hazırlanmıştır. Bu örnekler CH<sub>4</sub> akış hızı 10 ml/dk olmak üzere sırasıyla 5, 10, 15 ve 20 dk CH<sub>4</sub> akış süresine maruz bırakılmıştır. Şekil 4.14 örneklerin CH<sub>4</sub>'e maruz kalma sürelerine karşılık bu örneklerin mobilite değerlerinin değişimini göstermektedir.

Şekil 4.14'de görüldüğü gibi 10 ml/dk akış hızı altında farklı CH<sub>4</sub> akış süresine maruz kalan örneklerin mobilite değeri, Şekil 4.12'de olduğu gibi, örneklerin CH<sub>4</sub> akışına maruz kalma süresi belli bir değeri geçtikten sonra azalmaktadır. 10 ml/dk akış hızı altında hazırlanan grafen filmlerde en büyük mobilite değerine ( $\mu = 1275 \text{ cm}^2/V.s$ ), 5 ml/dk akış hızında hazırlanan grafen filmlerde olduğu gibi 15 dk CH<sub>4</sub> akışına maruz kalan örnekte ulaşılmıştır.

Hazırlanan örneklerde, geçen CH<sub>4</sub> miktarına ve reaksiyon süresine bağlı olarak, grafen adacık büyüklüğü, CH<sub>4</sub> gazına maruz bırakılma süresi ile orantılı olarak artmaktadır. Belirli bir değere kadar grafen adacıkların büyümesi devam ederken belirli bir süre sonra ise büyüyen adacıklar üzerinde ikinci grafen tabakaları büyümeye başlamaktadır. Tek tabakalı adacıklara kadar yarıiletken karakteri koruyan grafen film, ikinci tabakaların büyümesi ile metalik özellik göstermeye başlamakta; 2B bir taşınım olayı yerine birdenbire 3B bir taşınım olayı hüküm sürmeye başlamaktadır. Mobilite değerlerindeki bu sert düşüşün bu değişim ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, farklı sentez koşullarında DBKBC yöntemiyle polikristalin bakır folyo üzerinde büyütülen grafen filmlerde yük taşıyıcılarının mobilitesi belirlenerek, bu filmlerin kalitesi karşılaştırılmıştır. Hazırlanan grafen filmlerin mobilitesinin belirlenebilmesi, polikristalin bakır folyo üzerinde büyütülen grafen filmlerin yalıtkan Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transferini gerektirmektedir. Transfer sırasında grafen çeşitli kimyasal ön işlemlere maruz kaldığından, grafen filmlerde katlanmalar, kıvrılmalar ve kırılmalar gibi çeşitli kusurlar oluşmaktadır. Bu kusurların giderilmesi sentezlenen grafen filmlerin mobilitesinin belirlenmesi açısından çok önemlidir. Bu tez kapsamında ilk aşamada sistematik deneyler yapılarak transfer süreci optimize edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar transfer sürecinde PMMA/grafen yığınının yüzeyinde kalan organik artıkların giderilmesi için kullanılan H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>OH çözeltisinin derişiminin ve grafen filmin bu çözelti içinde bekletilme süresinin transfer kalitesini etkilediğini göstermektedir. Eğer kullanılan H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>OH çözeltisinin derişimi gerekenden fazla ise, Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transfer edilen grafen filmde milimetre boyutunda süreksizlikler oluşmakta ve bu süreksizlikler sebebiyle elektriksel ölçümler gerçekleştirilememektedir. Grafenin üzerinde büyütüldüğü metal alttaşın asit çözeltisinde çözünmesi sırasında filmi desteklemek için grafen filmler PMMA ile kaplanmaktadır. PMMA'nın aseton tarafından film yüzeyinden tamamen uzaklaştırılmaması, bu tez kapsamından karşılaşılan diğer bir problemdir. Yapılan deneysel çalışmalar PMMA/grafen yığınının aseton içinde bekletilme süresinin belirli bir eşik değeri geçtikten sonra daha fazla PMMA'nın çözünmesi aşamasında bir etkisinin olmadığını göstermiştir. Bu sebeple film yüzeyinde kalan PMMA'nın giderilmesi için, bu aşamadan sonra ısıtma işlemi yapılması öngörülmüştür. Belirli oranlarda Ar ve H<sub>2</sub> gaz karışımlarının geçirildiği örnekler uygulanan ısıtma işlemlerin grafen yüzeyinden PMMA'yı kaldırma konusunda aseton kadar etkili olmadığı görülmüştür. Ancak tavlama işlemi sonrasında grafen yüzeyi daha temiz görüldüğünden, Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerine transfer edilen bütün filmlere tavlama işlemi uygulanmıştır.

Transfer sürecinin optimizasyonundan sonra, sentez koşullarının büyütülen filmdeki yük taşıyıcılarının mobilitesi üzerindeki etkisinin anlaşılması için iki farklı CH<sub>4</sub> akış hızında, filmlerin CH<sub>4</sub>'e maruz kalma süreleri değiştirilmiştir. Hazırlanan örneklerin mobilitesinin tekrarlanabilirliğini görmek için bazı örneklerden iki ayrı seri hazırlanarak, örnek hazırlama ve transfer süreçlerinin tekrarlanır ölçümlemeye olan etkisi araştırılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ölçümlerin tekrarlanabilir olduğunu ve örnekler için



malzeme bilgisinin (mobilité) ölçümlenebildiğini, ara işlemlerin ölçülen değerlere etkisinin hata sınırları içinde kaldığını göstermiştir. 5 ve 10 ml/dk CH<sub>4</sub> akış hızlarında sırasıyla 5, 10, 15, 20 ve 25 dk CH<sub>4</sub> akışına maruz bırakılan örneklerde, 15 dk süre için maksimum mobilité; 20 dk sonrasında ise mobilitéde ani düşüş gözlenmiştir. Bu çalışmada ulaşılan en büyük mobilité değeri  $1275 \text{ cm}^2/V.s$  olmuştur.

İki farklı akış hızı (5 ve 10 ml/dk CH<sub>4</sub> akış hızı) kullanılarak hazırlanan örneklerde, en büyük mobilité değerine örneklerin 15 dk CH<sub>4</sub> akışına maruz kalmaları sonucu ulaşılması, örneklerin sentez sürecinde CH<sub>4</sub> akışına maruz kalma süresinin önemli olduğunu göstermektedir. Hazırlanan örneklerin CH<sub>4</sub> akış hızına maruz kalma süresi 15 dk'yı geçtikten sonra mobilitédeki ani düşmenin sebebinin sentez koşullarına bağlı olarak tek tabakalı polikristal grafen filmler üzerinde büyüyen ikinci veya üçüncü tabakalar olduğu düşünülmektedir. 50-60 mikron ortalama boyutlarda grafen adacıklarının üst üste binmesi ile oluşan grafen filmlere, ikinci veya üçüncü tabakaların eklenmesi ile mikroyapı son derece karmaşık bir hal almakta ve iki farklı taşıyıcı ve sıfır taşıyıcı bölgelerinden oluşan çok bileşenli bir malzeme ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle SEM ve TEM gibi mikroskopik teknikler ile mikroyapının araştırılması ve elektronik özellikler ile mikroyapı arasındaki ilişkinin ayrıntıları ile tartışılması gerekmektedir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar, temel mekanizmaların sorgulanacağı araştırmalar için gerekli altyapıyı oluşturmuştur.

Bu tez kapsamında hazırlanan örneklerde ölçülen mobilité değerleri beklenildiği gibi mikromekanik olarak HOPG tabakasında izolasyon yöntemi kullanılarak izole edilen grafen filmlerin mobilitésinden çok daha küçük ölçülmüştür. Mikromekanik olarak HOPG tabakalarından izolasyon yöntemi kullanılarak elde edilen grafen filmlerde yük taşıyıcılarının mobilitésinin grafenin teorik olarak hesaplanan mobilité değerine ( $200.000 \text{ cm}^2/V.s$ ) çok yakın olmasının sebebi, grafen filmlerin elektriksel özelliklerini belirlemek için yalıtkan alttaşlar üzerine transfer edilmesi sırasında kimyasal ön-işlemler uygulanmaması ve izole edilen grafen filmlerin tek kristal olmasıdır. Böylece transfer sorunlarından kaynaklanan katlanmalar, kıvrılmalar ve kırılmalar gibi kusurların veya farklı kristolografik yönelime sahip grafen taneciklerinin kesişmesi sonucu meydana gelen tanecik sınırlarının sebep olduğu saçılma mekanizmaları oluşmamaktadır. Ancak bu yöntemle izole edilen grafen filmlerin boyutları mikron mertebesinde olduğundan ve transfer edildikleri alttaş üzerinde rastgele dağıldığından elektronik uygulamalarda kullanılmaları mümkün değildir.

Bu çalışmada elektronik aygıt uygulamaları için büyük alanlı grafen sentezinde en uygun yöntem olarak ngrlen KB yöntemi kullanılarak büyütülen polikristal grafen filmlerin, 5 x 5 mm<sup>2</sup>'lik Si/SiO<sub>2</sub> altaşlar üzerine transferi sonucu, literatürde sık rastlanmayan büyüklükte örneklerin (milimetre boyutlarında) mobilitesi ölçülmüştür. Bu örneklerin mobilitesi, literatürde KB yöntemiyle milimetre boyutlarında büyütülerek mutlak sıfıra yakın sıcaklıklarda mobilitesi ölçülen örneklerle karşılaştırılabilir büyüklüktedir (Shen T. ve ark., 2011).

## KAYNAKLAR

- Ago H., Ogawa Y., Tsuji M., Mizuno S. and Hibino H., **2012**, Catalytic Growth Of Graphene: Toward Large-Area Single-Crystalline Graphene, *The Journal Of Physical Chemistry Letters*, 3, 2228-2236
- Arseven M., **2011**, *Polikristalin Bakır Folyo Üzerinde Grafen Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Bachman M., **1999**, *RCA-1 Silicon Wafer Cleaning*, INRF application note, Process name: RCA 01
- Bachman M., **2002**, *RCA-2 Silicon Wafer Cleaning*, INRF application note, Process name: RCA 02
- Bae S., Kim H., Lee Y., Xu X., Park J., Zheng Y., Balakrishnan J., Lei T., Kim H. R., Song Y., Kim Y., Kim K. S., Özyilmaz B., Ahn J., Hong B. H. and Iijima S., **2010**, Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nature Nanotechnology*, 5, 574–578
- Bao P., Li W., Yeoh W. K., Cui X., Kim J. H., Kang Y., Yang W., Dou S. X., Ringer S. P. and Zheng, R., **2013**, Magnetotransport dependence of the field magnitude and direction in large area epitaxial graphene film on stretchable substrates, *Applied Physics Letters*, 102, 092405 (5 pages)
- Bolotin K. I., Sikes K. J., Jiang Z., Klima M., Fudenberg G., Hone J., Kim P., Stormer H. L., **2008**, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Communications*, 146, 351-355
- Brandt N. B. and Chudinov S. M., **1975**, *Electronic Structure of Metals*, MIR Publishers, Moscow, 240-267
- Cage M. E., Dziuba R. F., and Field B. F., **1985**, A test of the quantum Hall effect as a resistance standard, *IEEE Transactions On Instrumentation And Measurement*, IM-34, no. 2, 301-303
- Castro Neto A. H., Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S. and Geim A. K. 2009, The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics*, 81, 109-162
- Chen Y., Bae M., Chialvo C., Dirks T., Bezryadin and Mason N., **2010**, Magnetoresistance in single-layer graphene: weak localization and universal conductance fluctuation studies, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22, 205301 (5 pages)
- Cooper D. R., D’Anjou B., Ghattamaneni N., Harack B., Hilke M., Horth A., Majlis N., Massicotte M., Vandsburger L., Whiteway E. and Yu V., **2011**, Experimental Review of Graphene, *ISRN Condensed Matter Physics*, 2012, Article ID 501686, 56 pages, doi:10.5402/2012/501686
- Creighton J. R. and Ho P., **2001**, *Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD)*, ASM International (The Materials Information Society), Product Code #06682G
- Datta S., **1995**, *Electronic Transport In Mesoscopic Systems*, Published by the Press Syndicate of the University of Cambridge, United Kingdom, 23-25
- Emtsev K. V., Bostwick A., Horn K., Jobst J., Kellogg G. L., Ley L., McChesney J. L., Ohta T., Reshanov S. A., Röhrl J., Rotenberg E., Schmid A. K., Waldmann D., Weber H. B. and Seyller T., **2009**, Towards wafersize graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide, *Nature Materials*, 8, 203-207

- Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri M., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K. S., Roth S., Geim A. K., **2006**, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Physical Review Letter*, 97, 187401 (4 pages)
- Fuchs J.N., Goerbig M. O., **2008**, *Introduction to the Physical Properties of Graphene*, Lecture Notes (62 pages), 1-3
- Geim A.K. and Novoselov K.S., **2007**, The rise of graphene, *Nature Materials*, 6, 183-191
- Geim A. K., **2009**, Graphene: status and prospects, *Science*, 324, 1530–1534
- Geng J. Z., 2012, NEMO5 Tutorial: Graphene Nanostructures, <https://nanohub.org/resources/15954/download/2012.07.20-NCN-Summer-NEMO5-T4C-Geng.pdf>
- Giannazzo F., Raineri V., Rimini E., **2011**, Transport properties of graphene with nanoscale lateral resolution, *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology*, 2, 247–258
- Green R., **2011**, *Hall Effect Measurements in Materials Characterization*, Keithley White Paper, no. 3111, Ohio
- Hibino H., Kageshima H., Nagase M., **2010**, *Graphene Growth on Silicon Carbide*, NTT Technical Review, 8, no. 8
- Jariwalaa D., Srivastava A., and Ajayanc P. M., **2011**, Graphene synthesis and band gap opening, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11, no. 8, 6621-6641
- Kang J., Shin D., Bae S., Hong B. H., **2012**, Graphene transfer: key for applications, *Nanoscale*, 4, 5527
- Kasap S.O., **2005**, *Principles of Electronic Materials and Devices*, Canada
- Kim K. S., Zhao Y., Jang H., Lee S. Y., Kim J. M., Kim K. S., Ahn J., Kim P., Choi J. And Hong B. H., **2009**, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature*, 457, 706–710
- Li X., Cai W., Colombo L. and Ruoff R. S., **2009**, Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling, *Nano Letters*, 9, 4268-4272
- Li X., Magnuson C. W., Venugopal A., An J., Suk J. W., Han B., Borysiak M., Cai W., Velamakanni A., Zhu Y., Fu L., Vogel E. M., Voelkl E., Colombo L., Ruoff R. S., **2010**, Graphene films with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process, *Nano Letters*, 10, 4328– 4334
- Li X., Zhu Y., Cai Weiwei, Borysiak M., Boyang H., Chen D, Piner R. D., Colombo L., Ruoff R. S., **2009**, Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes, *Nano Letters*, 9, 4359-4363
- Liang X., Sperling B. A., Calizo I, Cheng G., Hacker C. A., Zhang Q, Obeng Y., Yan K., Peng H., Li Q., Zhu X., Yuan H., Walker A. R. H., Liu Z., Peng L. and Richter C. A., **2011**, Toward Clean and Crackless Transfer, *ACS Nano*, 5, 9144-9153
- Lin Y., Lu C., Yeh C., Jin C., Suenaga K. and Chiu P., **2012**, Graphene Annealing: How Clean Can It Be?, *Nano Letters*, 12, 414-419
- Machón M., Reich S., and Thomsen C., **2002**, Ab initio calculations of the optical properties of 4-Å-diameter single-walled nanotubes, *Physical Review B*, 66, 155410 (5 pages)

- Mafrá D. L., Samsonidze G., Malard L. M., Elias D. C., Brant J. C., Plentz F., Alves E. S., Pimenta M. A., 2007, Determination of LA and TO phonon dispersion relation of graphene near Dirac point by double resonance Raman Scattering, *Physical Review B*, 76, 233407 (4 pages)
- Malard L. M., Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., 2009, Raman spectroscopy in graphene, *Physical Reports*, 473, 51-87
- Martin J., Akerman N., Ulbricht G., Lohmann T., Smet J. H., Klitzing K. Von and Yacoby A., 2008, Observation of electron-hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor, *Nature Physics*, 4, 144-148
- Mattevi C., Kim H., Chhowalla M., 2011, A review of chemical vapour deposition of graphene on copper, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 3324–3334
- Mikhailov S., 2011, *Physics and Applications of Graphene – Theory*, Published by InTech, Croatia, 4-5
- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A., 2004, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 306, 666-669
- Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I. V., Dubonos S.V., Firsov A.A., 2005, Two dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature*, 438, 197–200
- Philip Wong H.S., Akin Wanded., 2011, *Carbon Nanotube and Graphene Device Physics*, Cambridge University Press, New York, 47-67
- Pirkle A., Chan J., Venugopal A., Hinojos D., Magnuson C. W., McDonnell S., Colombo L., Vogel E. M., Ruoff R. S., and Wallace R. M., 2011, The Effect Of Chemical Residues On The Physical And Electrical Properties Of Chemical Vapor Deposited Graphene Transferred To SiO<sub>2</sub>, *Applied Physics Letters*, 99, 122108 (3 pages)
- Neto C. A., Guinea F. and Peres, N. M., 2006, Drawing conclusions from graphene, *Physics World Archive*, 33–37
- Neto Castro A. H., Guinea A., Peres N. M. R., Novoselov K. S. and Geim A. K., 2009, The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics*, 81, no. 1, 109-162
- Pope J., 2010, *Graphene: History, Synthesis, and Applications*
- Shen T., Wu W., Yu Q., Richter C. A., Elmquist R., Newell D. and Chen Y. P., 2011, Quantum Hall effect on centimeter scale chemical vapor deposited graphene films, *Applied Physics Letters*, 99, 232110 (3 pages)
- Singha V., Jounaga D., Zhai L., Das S., Khondaker S. I., Seal S., 2011, Graphene based materials: Past, present and future, *Progress in Materials Science*, 56, 1178–1271
- Song H. S., Li S. L., Miyazaki H., Sato S., Hayashi K., Yamada A., Yokoyama N. and Thukagoshi K., 2012, Origin of the relatively low transport mobility of graphene grown through chemical vapor deposition, *Scientific Reports* 2, 237; DOI: 10.1038/srep00337
- The Nobel Prize In Physics, 2010, Graphene – the perfect atomic lattice, [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2010/press.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/press.html)

- Tikhonenko F. V., Kozikov A. A., Savchenko A. K., and Gorbachev R.V., **2009**, Transition between electron localization and antilocalization in graphene, *Physical Review Letters*, 103, no. 22, 226801 (4 pages)
- Tupta M. A., **2007**, *Ac versus Dc Measurement Methods for Low-power Nanotech and Other Sensitive Devices*, Keithley Instruments, no. 2816
- Wallace, P.R., **1947**, The band theory of graphite, *Physical Review*, 71, 622-634
- Wojtaszek M., **2009**, *Graphene: a two type charge carrier system*, Master Thesis, University of Groningen Faculty Of Mathematics And Natural Sciences Applied Physics, Groningen
- Wu Y. H., Yu T., Shen Z. X., **2010**, Two-dimensional carbon nanostructures: Fundamental properties, synthesis, characterization, and potential application, *Journal Of Applied Physics*, 108, 071301 (38 pages)
- Zhang Y., Gomez L., Ishikawa F. N., Madaria A., Ryu K., Wang C., Badmaev A. and Zhou C., **2010**, Comparison of Graphene Growth on Single-Crystalline and Polycrystalline Ni by Chemical Vapor Deposition, *The Journal Of Physical Chemistry Letters*, 1, 3101–3107

# ÖZGEÇMİŞ

## Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Meltem Babayiğit

Doğum Yeri : Ankara

Medeni Hali : Bekar

E-posta : mbabayigit@hacettepe.edu.tr

Adresi : Fizik Müh. Bölümü, Hacettepe Üniversitesi, Beytepe 06800, Ankara

## Eğitim

Lise : 2000-2004 Bahçelievler Deneme Lisesi

Lisans : 2005-2010 Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü

## Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce ÜDS - 85

## İş Deneyimi

-

## Deneyim Alanları

-

## Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

## Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

## Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu İle Katıldığı Toplantılar

-