

## GRAFEN SENTEZİ İÇİN ALT-TAŞ TEMİZLEME YAKLAŞIMLARI

**Ali ALTUNTEPE<sup>1</sup> (ORCID: 0000-0002-6366-4125)**  
**M. Fevzi ÖZTÜRK<sup>1</sup> (ORCID: 0000-0002-1727-0133)**  
**Emre KARTAL<sup>1,2</sup> (ORCID: 0000-0002-8602-2512)**  
**Ayşe SEYHAN<sup>1,2</sup> (ORCID: 0000-0001-8090-1404)**  
**Recep ZAN<sup>1,2</sup> (ORCID: 0000-0001-6739-4348)\***

<sup>1</sup> Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Nanoteknoloji Uyg. ve Arş. Merkezi, Niğde

<sup>2</sup> Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fak., Fizik Bölümü, Niğde

*Geliş / Received: 17.09.2018*  
*Kabul / Accepted: 19.11.2018*

### ÖZ

Son yılların nanoteknoloji alanında en ilgi çekici ve en yoğun araştırılan malzemelerinden bir tanesi olan grafen; yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, saydamlık ve yüksek dayanım gibi birçok üstün özellikleri ile opto-elektronikten medikal uygulamalara kadar geniş bir yelpazede kullanım alanına sahiptir. Grafen sentezinde en sık tercih edilen yöntemlerden biri kimyasal buhar biriktirme tekniği olup, bu teknikte kullanılan gazlar, alt-taş, alt-taş temizliği, sıcaklık, büyütme süresi, tavlama süresi, soğutma hızı ve basınç gibi birçok parametre grafen sentezinde etkilidir. Bu parametreler arasında sentez sürecini direkt olarak etkileyen en önemli faktörlerden bir tanesi alt-taş seçimi ve bunun temizlenme sürecidir. Bu çalışmada alt-taş olarak bakır tercih edilmiş olup, yüzey temizliğinin grafen sentezine olan etkisi detaylı olarak araştırılmıştır. Bu anlamda literatürde bilinen dört farklı yüzey temizleme işlemi, grafen sentezinde kullanılan bakır folyolar için uygulanmış ve elde edilen sonuçlar ortaya konmuştur. Sonuç olarak alt-taş temizliğinde grafen sentezini kolaylaştıran ve iyileştiren en etkili yöntemlerin HF ile standart temizleme yöntemi olduğu belirlenmiş ve bu yöntemlerle tek katlı homojen grafen sentezi gerçekleştirilmiştir. Diğer temizleme yöntemleri sonrası yapılan sentezde genellikle çok katmanlı ve homojen olmayan grafen filmler elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Grafen, CVD, Raman spektroskopisi, Alt-taş temizliği, HF, Standart temizlik

## SUBSTRATE CLEANING APPROACHES FOR GRAPHENE SYNTHESIS

### ABSTRACT

Graphene, one of the most intriguing and intensively researched materials in the field of nanotechnology in recent years, has a wide range of applications from opto-electronics to medical applications due to its such superior properties as high electrical and thermal conductivity, transparency and high strength. One of the most preferred methods in graphene synthesis is the chemical vapor deposition technique and many parameters such as gasses, substrates, substrate cleaning, temperature, growth time, annealing time, cooling rate and pressure, which are used in this technique, are effective in graphene synthesis. One of the most crucial factors that directly affects the synthesis process among these parameters is the selection of substrate and the cleaning process. In the present study, copper was used as a substrate and the impact of surface cleaning on graphene synthesis was examined in detail. Accordingly, the four different surface cleaning processes known in the literature have been applied to copper foils used in graphene synthesis and the obtained results are presented. As a result, the most effective methods to facilitate and improve the synthesis of graphene in substrate cleaning was determined to be HF and

\*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.: 0388 211 2922 ; e-mail / e-posta: recep.zan@ohu.edu.tr

*A. ALTUNTEPE, M.F. ÖZTÜRK, E. KARTAL, A. SEYHAN, R. ZAN*

standard cleaning and single-layer homogeneous graphene synthesis was performed with these methods. However, few layered and non-homogenous graphene films were obtained with applying other cleaning approaches ahead of the growth.

**Key Words:** Graphene, CVD, Raman spectroscopy, Substrate cleaning, HF, Standard cleaning

## 1. GİRİŞ

Karbonun allotroplarından biri olan grafen izole edilebilen ilk iki boyutlu malzemedir. Bal peteği örgüsüne sahip olan grafen yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, dayanıklılığı, saydamlığı, yüksek yüzey alanı ve hafiflik gibi özelliklere sahiptir ve bu özellikler grafeni, elektronik, optoelektronik, enerji, kompozit ve daha birçok alanda önemli ve ilgi çekici bir malzeme haline getirmiştir [1, 2]. Grafenin hafif olması, yüksek dayanımı, yüksek iletkenliği, yüksek yüzey alanı ve saydamlığı, grafeni özellikle süperkapasitörler, yakıt pilleri ve güneş hücrelerin gibi enerji uygulamalarında öne çıkarmakta ve hali hazırda kullanılan malzemelere rakip haline getirmektedir.

Grafenin ilk elde edildiği teknik olan mekanik ayırıştırma tekniğinin yanında günümüzde birçok farklı teknikle grafen sentezi gerçekleştirilebilmektedir. Kullanım alanına ve yerine bağlı olarak, malzeme boyutu, kalınlığı, miktarı vb. gibi her tekniğin öne çıktığı ve daha uygun olduğu uygulamalar bulunmaktadır. Bu anlamda grafenin büyük boyutlarda, tek tabakalı ve homojen bir şekilde üretilebilmesinin en hızlı ve kolay yollarından biri kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemidir. Bu teknik özetle, karbon kaynağı içeren bir gazın yüksek sıcaklıkta büyüme yapılacak alt-taş ile etkileşmesi ve hızlı soğutma ile yüzeyde ince bir film oluşturmaya dayanmaktadır. CVD ile grafen büyüme işlemi için bakır, nikel, gümüş ve altın gibi birçok metal alt-taş üzerinde gerçekleştirilebilmektedir. Bu metal alt-taşlar grafenin kalitesini etkileyen temel unsurlardan bir tanesidir. Bakırın düşük karbon çözünürlüğü, görece düşük maliyeti, yaygınlığı ve tek katlı grafen sentezine imkan vermesinden dolayı grafen büyüme için yaygın bir şekilde bakır tercih edilmektedir [3, 4]. Bunun yanında çok tabakalı grafen üretimi için ise alt-taş olarak genellikle nikel tercih edilmektedir. Nikel üzerinde yapılan büyüme işleminde elde edilen grafen küçük tanecik boyutuna sahip (grains) olurken, uygun koşullar altında bakır üzerinde yapılan grafen büyüme işlemi ile daha geniş tanecik boyutunda büyüme sağlanabilmektedir [3].

Grafen büyüme işleminde alt-taş malzemesi olarak kullanılan metal yüzeylerde kirlilikler ve organik kalıntılar bulunabilmektedir. Sentezlenecek grafen kalitesini etkileyebilecek olan yüzeydeki bu kirlilik ve kalıntılar uygun temizleme yöntemleriyle giderilerek, homojen morfolojiye sahip tek katlı grafen eldesi sağlanabilmektedir [5]. Metal yüzeylerin temizlenmesi için literatürde nitrik asit, hidroflorik asit, aseton, isopropanol, saf su gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır [5, 6].

Bu çalışmada CVD tekniği kullanarak tek katmanlı ve homojen grafen sentezine bakır folyoların yüzeylerine uygulanan farklı temizlik işlemlerinin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla hidroflorik asit (HF), nitrik asit (HNO<sub>3</sub>), radio corporation of America (RCA 1), aseton, isopropanol ve saf su ile temizleme yöntemleri denenmiş ve büyüme öncesi ve sonrası yüzey kirliliğinin yüzeyde devam edip edmediği incelenmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOT

Farklı yöntemler ile temizlenen tüm bakır alt-taşlar için CVD fırınında aynı koşullar altında büyüme işlemi uygulanmıştır. Bu amaçla 25µm kalınlıkta iki yüzü parlatılmış bakır folyolar istenilen boyutlarda kesildikten sonra, büyüme öncesi temizleme işlemi uygulanmış olup, sonrasında kuartz tüp içerisine yerleştirilerek CVD sistemi 10<sup>3</sup>-10<sup>-4</sup> torr vakum değerine ulaşması beklendikten sonra grafen büyüme süreci başlatılmıştır. Sistem 40 dak. içerisinde hidrojen gazı akışı altında 1000 °C ye kadar ısıtılmış, 30 dak. süreyle yine hidrojen akışı devam ettirilerek (20 sccm) 1000 °C de tavllanmış ve 30 dak. süreyle 1000 °C de hidrojene (20 sccm) ek olarak metan gazının akışı (30 sccm) sağlanarak grafen büyüme işlemi 10<sup>-1</sup> torr vakum değeri altında gerçekleştirilmiştir. Son aşamada ise sistem 20 sccm hidrojen akışı altında yaklaşık 120 dak. boyunca soğumaya bırakılmıştır. Yüzey temizliği sonrası yapılan büyütme işlemlerinde bakır yüzeylerde meydana gelen değişiklikler optik mikroskop (100x) yardımıyla incelenmiş olup, bu yüzeyler üzerinde üretilen grafenin kalitesi Raman Spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir. Raman spektroskopisi ile yapılan karakterizasyon işleminde grafene ait Raman spektrumlarında sırasıyla D, G ve 2D olarak tanımlanan pikler meydana gelmektedir elde edilen bu piklerden yola çıkılarak grafenin film kalitesi, film kalınlığı ve grafene ait kusurlar hakkında bilgi sahibi olunmaktadır. D piki olarak adlandırılan pik çoğunlukla grafene ait kusurları temsil etmektedir. G piki ise hibridize sp<sup>2</sup> karbon atomlarını içeren düzlemsel bir titreşim modu olarak tanımlanmaktadır. 2D piki ikincil D

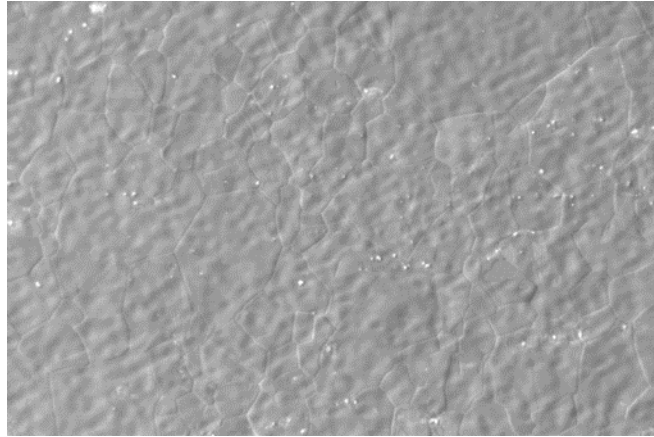
**GRAFEN SENTEZİ İÇİN ALT-TAŞ TEMİZLEME YAKLAŞIMLARI**

piki olarak tanımlanmasının yanı sıra D pikinde olduğu gibi bir kusura yakınlıkla aktive edilmiş bir pik değildir. Tek katlı ve çok katlı grafen katmanlarının belirlenmesinde ise literatürde çoğunlukla 2D ve G piklerinin birbirlerine oranlanmasıyla karar verilmektedir ayrıca 2D pikinin pozisyonu da bu kapsamda bilgi vermektedir [3, 7].  $I_{2D}/I_G$  oranı ve FWHM (maksimum yarı tam genişlik) değerleri ile bu çalışma kapsamında grafen kalitesi belirlenmiştir. 2D piki için FWHM ve piklerin bulunduğu merkezlerdir. Bu kapsamda tek katmanlı grafene ait FWHM değeri literatürde ortalama  $27,5 \pm 3,8 \text{ cm}^{-1}$  olarak belirlenmiş ve tek katmandan 3 katmana kadar  $I_{2D}/I_G$  oranı için bu değer 1,29~1,55 arasında belirlenmiştir. Ayrıca genel anlamda tek katmanlı grafende G piki için pik pozisyonu  $1580 \text{ cm}^{-1}$  ve 2D piki için pik pozisyonu  $2700 \text{ cm}^{-1}$  civarında yer almaktadır [8, 9]. Sentezlenen grafene ait homojen yapının belirlenmesi ise Raman haritalaması ile yapılmıştır renlerin homojen dağılımı sentezlenen grafenin homojen yapısını işaret etmektedir.

Belirlenen karakterizasyon işlemleri ve büyütme parametreleri doğrultusunda bakır alt-taşa farklı temizleme işlemleri uygulanarak grafen sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla bakır folyo yüzeyleri nitrik asit, hidroflorik asit, standart (aseton, isopropanol ve saf su) ve RCA 1 gibi farklı yöntemlerle temizlenmiştir. Yapılan yüzey temizliğinin grafen sentezine olan etkisi aşağıda detaylandırılmıştır.

**3. BULGULAR VE TARTIŞMA**

Alt-taş yüzeyindeki kirlilikleri giderme işlemi kaliteli grafen sentezi için önemli adımlardan biridir ve grafen kalitesini doğrudan etkileyebilmektedir. Herhangi bir temizleme işlemi uygulanmayan bakır alt-taş üzerinde grafen sentezi yapılmış Şekil 1'de bu işleme ait taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüsü verilmiştir; verilen şekilde görüldüğü üzere beyaz parlak noktalar silikon ya da bazı yüzey kirliliklerini temsil etmektedir. Yüzeyde bulunan bu yapılar kaliteli grafen sentezine imkan vermemektedir, yüzeyde bulunan mevcut kirlilikleri gidermek amacıyla nitrik asitle ön temizleme işlemi, hidroflorik asitle ön temizleme işlemi, standart ön temizleme ve RCA 1 yöntemiyle ön temizleme işlemleri uygulanmış en iyi sonucun elde edildiği temizleme yöntemleri ortaya konmuştur.

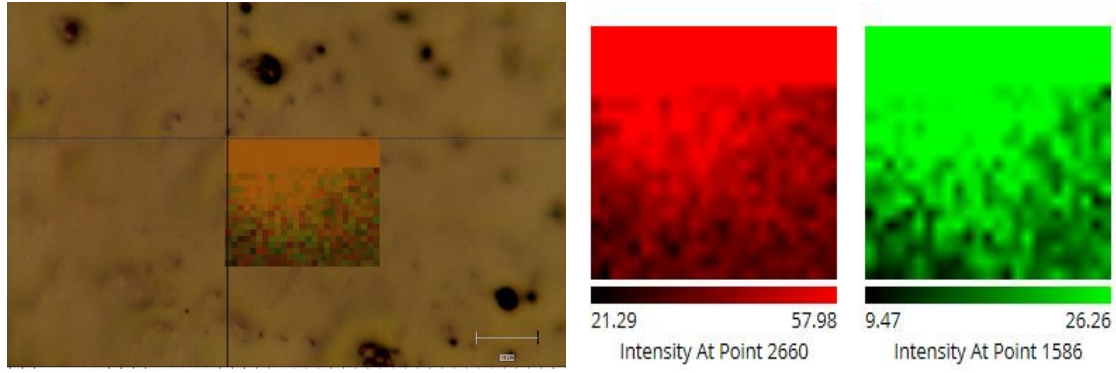


Şekil 1. Büyütme sonrası bakır yüzeyinde elde edilen SEM görüntüsü.

**3.1. Nitrik Asitle Ön Temizleme İşlemi**

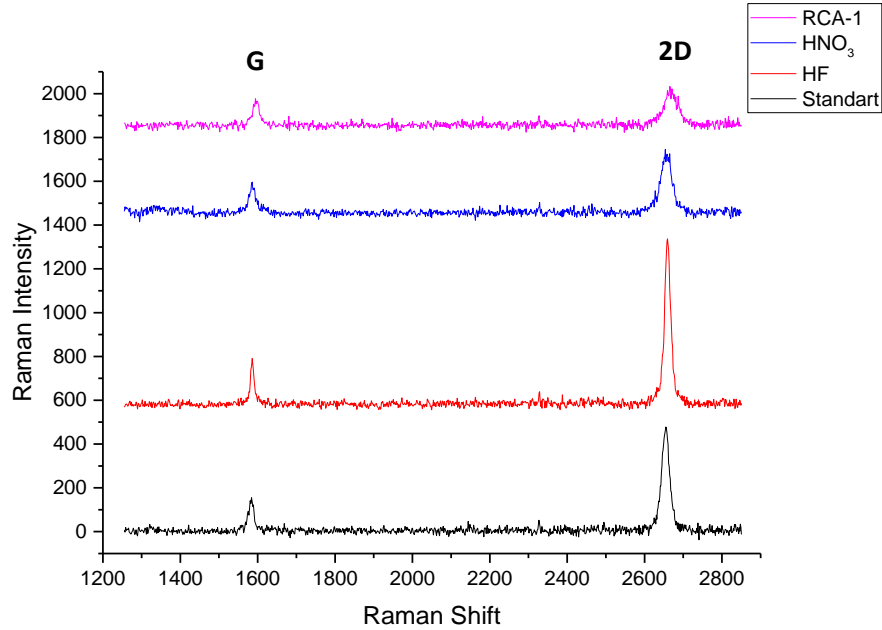
Nitrik asitle ön temizleme işlemi için literatürde yapılan işlemlerden faydalanılmıştır ve buna göre kullanılacak nitrik asit saflığı %5,4 olarak belirlenmiştir [5]. Bakır alt-taşa büyütme öncesinde 30 saniye boyunca %5,4 lük  $\text{HNO}_3$  ile temizleme işlemi uygulanmıştır. Nitrik asitle yapılan temizleme işlemlerinin en önemli adımlarından biri bakır alt-taşın nitrik asit içerisinde tutulacağı süredir; nitrik asit içerisinde bekletilen bakır alt-taş özellikle 2 dakikadan sonra zarar görmeye başlamaktadır. Yapılan temizleme işlemi sonrasında önemli ölçüde kirliliğin giderildiği gözlemlenmesine rağmen nitrik asitle yapılan temizleme sonrası yüzeyin ciddi oranda zarar gördüğü gözlemlenmiş ve bu durum grafen kalitesini de önemli ölçüde etkilemiştir.

Şekil 2'de gösterilen ve G piki için  $1586 \text{ cm}^{-1}$  ve 2D piki için  $2660 \text{ cm}^{-1}$  pozisyonlarına göre yapılan Raman haritalaması (kırmızı-2D, yeşil-G piki haritası) sonuçlarına göre bakır yüzeyinde homojen grafen yapısı oluşmadığı ve bazı yerlerde grafenin hiç büyümediği gözlemlenmiştir.



**Şekil 2.** HNO<sub>3</sub> ile yapılan ön temizleme işlemi ardından bakır üzerinde gerçekleştirilen büyütme işlemine ait Raman haritalaması

Şekil 3’de HNO<sub>3</sub> ile yapılan ön temizleme işleminin ardından gerçekleştirilen büyütme işlemine ait Raman spektroskopisi sonucuna bakıldığında HF ve standart ön temizleme adı verilen temizleme işlemlerinden elde edilen grafiklere kıyasla daha geniş pikler elde edildiği görülmektedir. Bu grafikte yer alan piklerin sayısal değerlerini içeren Tablo 1’de görüldüğü gibi I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> oranı 2,62 olarak belirlenmiştir, tabloda verilen diğer temizleme işlemleri ile kıyaslandığında ise bu değer daha düşük olduğu gözlenmiş olup, FWHM değerinin (33 cm<sup>-1</sup>) büyüklüğünden dolayı tek katmanlı yapının mevcut olmadığı anlaşılmıştır.



**Şekil 3.** HNO<sub>3</sub>, Standart ve HF ile yapılan ön temizleme işleminde sonra gerçekleştirilen grafen sentezine ait Raman pikleri

**Tablo 1.** Ön temizleme işlemi sonrası yapılan büyütme işlemlerine ait Raman değerleri

Ön Temizleme	Pik Pozisyonu	I <sub>2D</sub> /I <sub>G</sub>	FWHM
HNO <sub>3</sub>	2656 cm <sup>-1</sup>	2,62	33 cm <sup>-1</sup>
HF	2659 cm <sup>-1</sup>	3,55	18 cm <sup>-1</sup>
Standart	2654 cm <sup>-1</sup>	3,26	24 cm <sup>-1</sup>
RCA 1	2667 cm <sup>-1</sup>	1,35	40 cm <sup>-1</sup>

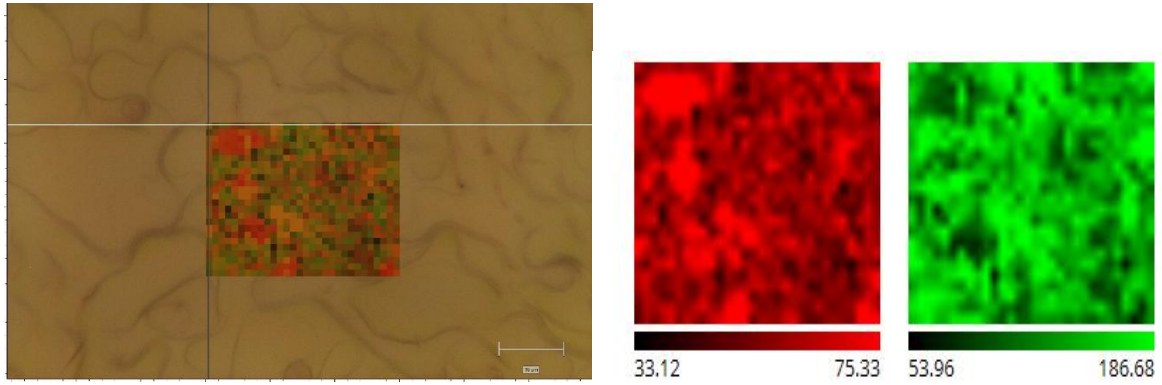
## GRAFEN SENTEZİ İÇİN ALT-TAŞ TEMİZLEME YAKLAŞIMLARI

## 3.2. Hidroflorik Asitle Ön Temizleme İşlemi

Hidroflorik asitle yapılan ön temizleme işlemi için %1' lik HF kullanılmıştır, nitrik asit temizliğine benzer şekilde asidin etki ettiği süre önemlidir. Bu anlamda 30 saniye boyunca bakır alt-taş HF içerisine daldırılarak ön temizleme işlemi uygulanmıştır belirlenen parametreler için literatürden yararlanılmıştır [5]. Kullanılan HF'in %1 saflıkta tutulmasının ana nedenlerinden biri yüzeye vereceği tahribatı minimum düzeyde tutmaktır. Bakır üzerinde mevcut kirlilikler arındırılırken bakır yüzeyinin kalitesinin de aynı ölçüde korunması gerekmektedir. HF ile yapılan ön temizleme sonrası gerçekleştirilen büyütme işlemi sonrasında yüzey üzerinde mevcut kirlilikler minimum düzeye indirilmiştir bu durum grafen kalitesine de doğrudan yansımıştır bu sonuç elde edilen Raman haritalaması ve Raman pikleriyle de desteklenmiştir. Tablo 1'de verilen HF ile temizleme işlemine ait  $I_{2D}/I_G$  oranı 3,55 ve FWHM değeri ise  $18\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlenmiştir, her iki değerle tek katlı grafen yapısının mevcut olduğu belirlenmiştir.

Şekil 2'de verilen Raman haritalaması (yeşil-G piki, kırmızı-2D piki) sonuçlarına göre bakır yüzeyinde homojen bir yapı elde edilmesine rağmen yer yer tek katlı grafen yapısından uzaklaşılmasına karşın çoğunlukla homojen tek katlı grafen yapısı elde edilmiştir.

Şekil 4 ve Tablo 1 de verilen Raman sonuçlarına göre HF ile yapılan ön temizleme ile standart ön temizleme işlemi sonrası bakır üzerinde büyütülen grafen pikleri kalitesi hemen hemen birbirine yakın olduğu anlaşılmıştır. Buna rağmen asitlerle yapılan ön temizlemenin en önemli dezavantajı yüzeyde bulunan kirliliği gidermesine karşın minimum düzeyde de olsa yüzeyi aşındırmasıdır bu durum grafen kalitesini doğrudan etkilemektedir.



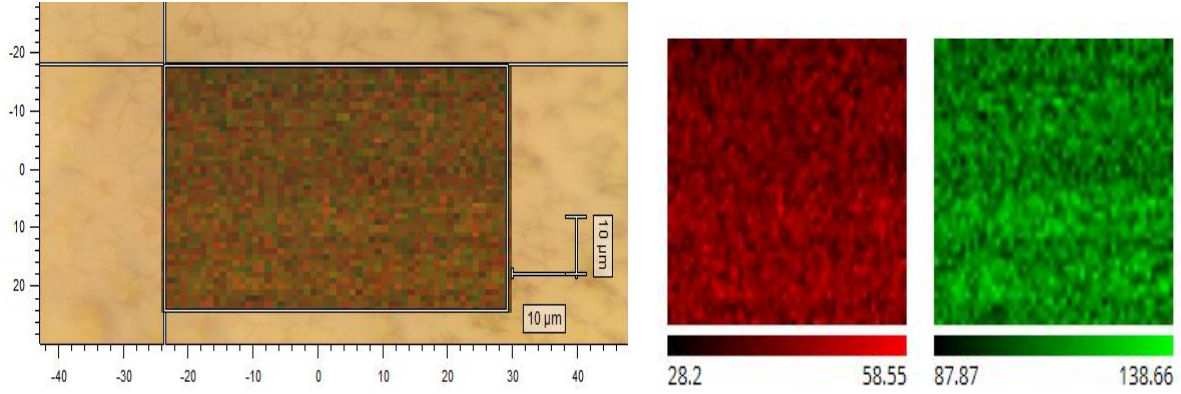
Şekil 4. HF ile yapılan ön temizleme işlemi ardından bakır üzerinde gerçekleştirilen büyütme işlemine ait Raman haritalaması

## 3.3. Standart Ön Temizleme

Bakır yüzeyinde bulunan kirlilikleri gidermek amacıyla bakır yüzey yapısını minimum düzeyde ve neredeyse hiç etkilemeyecek bir diğer yöntem ise standart ön temizleme adı verilen aseton, isopropanol ve saf su ile yapılan temizleme işlemidir.

Bu işlem için bakır alt-taş sırasıyla aseton, isopropanol ve saf su içerisinde 5'er dakika bekletilerek temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir [6]. Yapılan bu temizlikle genellikle yüzeyde bulunan organik kirlilikler giderilebilmektedir, ancak yüzeyde olması muhtemel metal, metal oksit vb. kontaminantlara etkisi olmamaktadır.

Standart ön temizleme işlemi ile yapılan büyütme işlemi sonrasında Tablo 1'de verilen  $I_{2D}/I_G$  oranı 3,26 FWHM değeri ise  $24\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlenmiş ve bu değerlere göre tek katmanlı homojen grafen yapısı elde edilmiştir ve diğer temizleme metotları içinde ön plana çıkan değerler arasındadır. Standart ön temizleme işlemi sırasında kullanılan kimyasallar bakıra minimum düzeyde zarar verebilecek kimyasallardır, bundan dolayı bakır yüzeyinde optik görüntüler temelinde herhangi bir tahribat meydana getirmediği anlaşılmıştır. Standart ön temizleme işlemi ile yüzeyde bulunan kirlilikler büyük ölçüde giderilmiş olup, bu durum sentezlenen grafen kalitesini de aynı oranda arttırmıştır. Şekil 5'de verilen Raman haritalamasında daha önce verilen pik pozisyonlarına göre haritalama yapılmış buna göre bakır yüzeyinde homojen tek katmanlı grafen yapısı elde edilmiştir.

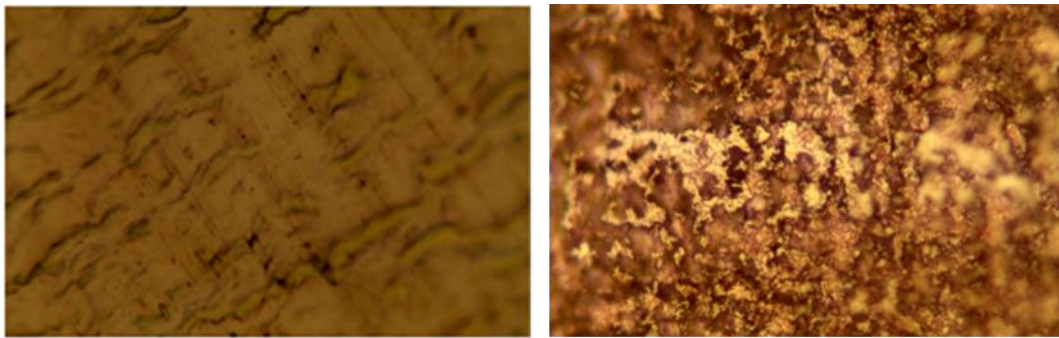


Şekil 5. Standart temizleme ile yapılan ön temizleme işlemi ardından bakır üzerinde gerçekleştirilen büyütme işlemine ait Raman haritalaması

### 3.4. RCA 1 Yöntemiyle Ön Temizleme

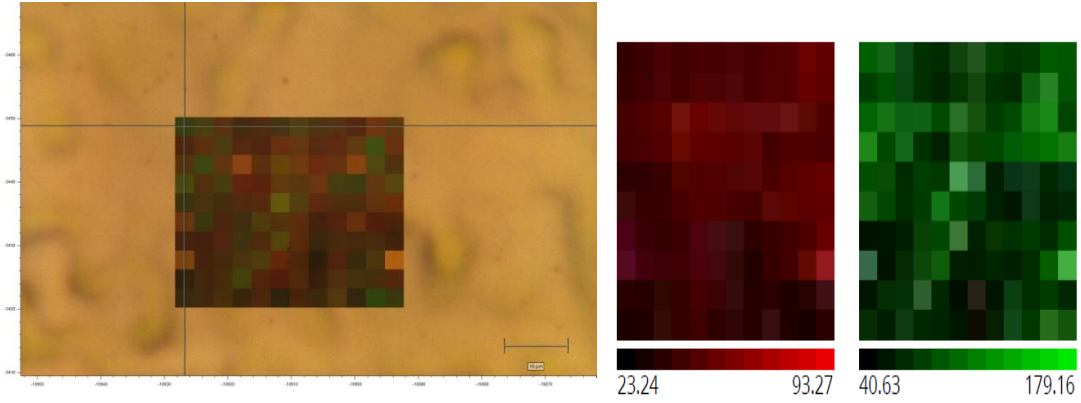
RCA 1 yöntemi adı verilen yöntem genellikle silikon alt-taş yüzeyinde bulunan organik kalıntıları temizlemek amacıyla kullanılmaktadır yöntem ismini ise araştırmacının Radio Corporation of America laboratuvarında geliştirmesinden almaktadır ve yaygın olarak bu isimle anılmasının yanı sıra “Standart Cleaning (SC1)” ismiyle de bilinmektedir. Bu temizleme yönteminde 325 ml saf su, %27 saflıkta 65 ml amonyum hidroksit ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ve %30 saflıkta 65 ml hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) kullanılmıştır. 325 ml saf suya 65 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  eklenerek  $70^\circ\text{C}$ ’ye ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ) kadar ısıtılmış ardından bu karışım ısıtıcı üzerinden alınarak üzerine 65 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  eklenmiştir. Daha sonra karışım içerisine bakır alt-taş bırakılmadan önce karışımın baloncukların oluşması için beklenmiş ve sonrasında 15 dakika boyunca karışım içerisinde bekletilmiştir. Son olarak bakır alt-taş saf su içine aktarılmış ve saf su birkaç defa değiştirilerek temizleme işlemi tamamlanmıştır [10]. Şekil 6’da büyüme öncesi uygulanan RCA 1 ile yapılan temizleme işleminden önceki bakır yüzeyi ve RCA 1 ile yapılan temizleme işleminden sonraki bakır yüzeyi optik mikroskop (100x) görüntüleri verilmiştir. Elde edilen görüntüden de anlaşıldığı gibi RCA 1 ile yapılan temizleme işlemi bakır yüzeyine büyük ölçüde zarar verdiği görülmüştür. Önceki uygulamalarda temizleme öncesi ve sonrası bakır yüzeylerin optik resimlerinde optik mikroskop ile tespit edilecek bir değişim gözlenemediğinden dolayı yer verilmemiştir.

RCA 1 yöntemiyle yapılan temizleme işlemi sonrasında yapılan büyütme işlemi ile elde edilen grafen filmlerin kalitesinin olumsuz yönde etkilendiği gözlemlenmiştir. Diğer temizleme yöntemlerinde olduğu gibi aynı şartlar altında yapılan büyütme işlemi sonrasında tek katlı grafen sentezi mümkün olmamıştır. Tablo 1’de gösterilen  $I_{2D}/I_G$  oranı 1,35 FWHM değeri ise  $40\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlenmiştir ve bu değerler çok katlı grafen yapısını göstermektedir.



Şekil 6. RCA 1 ile yapılan temizleme işleminden önce bakır yüzeyi RCA 1 ile yapılan temizleme işleminden sonraki bakır yüzeyi optik mikroskop görüntüleri (100x)

Şekil 7’de Raman haritalama sonuçlarına göre homojen yapının mevcut olmadığı anlaşılmaktadır. Homojen yapının ve tek katlı grafen sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleşmemesinin başlıca nedeni ise kullanılan temizleme yönteminin bakır yüzeyine yoğun bir şekilde zarar vermesi olarak değerlendirilmiştir.

**GRAFEN SENTEZİ İÇİN ALT-TAŞ TEMİZLEME YAKLAŞIMLARI**

**Şekil 7.** RCA 1 ile yapılan ön temizleme işlemi ardından bakır üzerinde gerçekleştirilen büyütme işlemine ait Raman haritalaması

Bu çalışma kapsamında, ön temizleme işlemlerinin tamamlanmasından sonra her bir ön temizleme işleminin grafen sentezine olan etkisine incelendiğinde HF ve standart ön temizleme işlemi ön plana çıkmaktadır. Literatürde asitlerle yapılan ön temizleme işlemlerinde asit yoğunluğunun düşük oranda tutulması durumunda bile kullanılan alt-taşı aşındırarak alt-taşa zarar verebileceği öngörülmüştür. HNO<sub>3</sub> ve HF gibi asitlerle ön temizleme yapılan durumlar için kullanılan alt-taşın asit içinde tutulacağı sürenin de önemli bir parametre olduğu yine literatürde belirtilmiştir. Bu kapsamda asitlerle yapılacak ön temizleme işleminin temizlenmesi güç olan kirliliklerin (inorganik) temizliğinde kullanılmasının daha uygun olacağı anlaşılmıştır [3, 11]. Bu kapsamda, ön plana çıkan temizleme işlemleri ile yüzeydeki olası kirlilikler giderilmiş ve bu durum grafen kalitesini doğrudan arttırmıştır. Yüzeyde bulunan olası kirlilik grafen kalitesini ciddi oranda etkilediğinden dolayı, ön temizleme işlemi grafen kalitesini arttırmada önemli ve anlamlı bir adımı oluşturmaktadır.

#### 4. SONUÇLAR

Yapılan tüm ön temizleme işlemlerinin ardından HF ve standart ön temizleme işlemi ön plana çıktığı ifade edilebilir. Tablo 1'de de görüldüğü gibi standart ve HF ile yapılan ön temizleme sonrasında yapılan büyütme ile elde edilen grafen filmlerin Raman pik değerlerine bakıldığı zaman daha başarılı sonuçlar elde edildiği görülmektedir. RCA 1 yöntemi ile yapılan temizleme işlemi ardından tek katlı grafen sentezi homojen bir şekilde sağlanamamıştır ayrıca bakır yüzeyi ciddi oranda zarar görmüştür, bu durum grafen kalitesine de yansımıştır; fakat bakır yüzeyinde bulunan kirliliklerin büyük ölçüde temizlendiği gözlemlenmiştir. Nitrik asitle yapılan ön temizleme ardından yapılan grafen sentezi sonrasında RCA 1 ile yapılan temizleme işlemine benzer şekilde bakır yüzeyi tahriş olmuş ve bu durumda grafen kalitesini olumsuz bir şekilde etkilemiştir.

Şekil 3'te verilen Raman spektrumları ile HF ve standart ön temizleme işlemi sonrası elde edilen piklerin birbirine yakın olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Tablo 1'de verilen I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> oranları ile FWHM değerlerinden de yola çıkılarak en iyi değerlerin yine bu iki temizleme yöntemine ait olduğu anlaşılmaktadır. Bu veriler ışığında, çalışma kapsamında öne çıktığı ifade edilen temizleme işlemlerinden HF ve standart ön temizleme kendi aralarında kıyaslandıklarında organik kirlilikleri gidermek için standart ön temizleme işlemi ön plana çıkmaktadır. Bunun başlıca nedeni HF ile yapılan ön temizleme işleminde minimum düzeyde de olsa bakır yüzeyi aşındırma ihtimalinin bulunması ve bu durumun grafen kalitesini doğrudan düşürmesi şeklinde ifade edilebilir. Bunun yanı sıra, bu tercihin bir başka sebebi de iş sağlığı ve güvenliği kapsamında standart temizliğin daha uygun olmasıdır. Ancak, bakır yüzey üzerinde mevcut kirlilikler ağırlıklı olarak inorganik temelli ise HF ile temizlenmesi daha uygun olacaktır, aksi durumda bu kirlilikleri gidermesi mümkün olmayan standart temizlik işleminin uygulanması yeterli olmayacaktır.

#### TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 117M401 nolu proje ile desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] GEIM A.K., NOVOSELOV K.S., The rise of graphene, *Nature materials*, 6, 183, 2007.
- [2] AGO H., OGAWA Y., TSUJİ M., MIZUNO S., HİBİNO H., Catalytic growth of graphene: toward large-area single-crystalline graphene, *The journal of physical chemistry letters*, 3, 2228-2236, 2012.
- [3] Lİ X., CAI W., AN J., KIM S., NAH J., YANG D., PİNER R., VELAMAKANNI A., JUNG I., TUTUC E., Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, *Science*, 324, 1312-1314, 2009.
- [4] LIANG X., SPERLING B.A., CALİZO I., CHENG G., HACKER C.A., ZHANG Q., OBENG Y., YAN K., PENG H., LI Q., Toward clean and crackless transfer of graphene, *ACS nano*, 5, 9144-9153, 2011.
- [5] KIM S.M., HSU A., LEE Y.-H., DRESSELHAUS M., PALACIOS T., KIM K.K., KONG J., The effect of copper pre-cleaning on graphene synthesis, *Nanotechnology*, 24, 365602, 2013.
- [6] İBRAHİM A., NADHREEN G., AKHTAR S., KAFİAHF M., LAOUİ T., Study of the impact of chemical etching on Cu surface morphology, graphene growth and transfer on SiO<sub>2</sub>/Si substrate, *Carbon*, 123, 402-414, 2017.
- [7] FERRARI A.C., MEYER J., SCARDACI V., CASİRAGHI C., LAZZERI M., MAURI F., PISCANEC S., JIANG D., NOVOSELOV K., ROTH S., Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Physical review letters*, 97, 187401, 2006.
- [8] HAO Y., WANG Y., WANG L., NI Z., WANG Z., WANG R., KOO C.K., Z. SHEN, J.T. THONG, Probing layer number and stacking order of few- layer graphene by Raman spectroscopy, *small*, 6, 195-200, 2010.
- [9] CAPASSO A., DİKONİMOS T., SARTO F., TAMBURRANO A., DE BELLIS G., SARTO M.S., FAGGIO G., MALARA A., MESSİNA G., LISI N., Nitrogen-doped graphene films from chemical vapor deposition of pyridine: influence of process parameters on the electrical and optical properties, *Beilstein journal of nanotechnology*, 6, 2028, 2015.
- [10] <https://www.inrf.uci.edu/wordpress/wp-content/uploads/sop-wet-silicon-rca-1.pdf>
- [11] MAGNUSON C.W., KONG X., JI H., TAN C., LI H., PİNER R., VENTRICE C.A., RUOFF R.S., Copper oxide as a “self-cleaning” substrate for graphene growth, *Journal of Materials Research*, 29, 403-409 2014.