

CVD VE PECVD TEKNİĞİ KULLANILARAK BAKIR FOLYOLAR ÜZERİNDE GRAFEN NANOYAPILARIN ELDE EDİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Özkan BAYRAM¹(ORCID: 0000-0002-0741-3129) *
Erdal İĞMAN² (ORCID: 0000-0002-6837-8865)
Önder ŞİMŞEK³ (ORCID: 0000-0002-9285-1755)

¹Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bayburt Üniversitesi, Bayburt, Türkiye

²Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bayburt Üniversitesi, Bayburt, Türkiye

³Fizik Eğitimi Bölümü, Kazım Karabekir Eğitimi Fakültesi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Geliş / Received: 12.11.2018

Kabul / Accepted: 17.01.2019

ÖZ

Bu çalışmada, CH₄ gazı kullanılarak bakır folyolar üzerinde grafen ince filmlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. İnce filmlerin elde edilebilmesi için plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi kullanılmıştır. Bakır alt-taşlar, standart ön temizlik yapıldıktan sonra kuvars camdan yapılmış reaktöre yerleştirilmiştir. Vakum odasının taban basıncı 5-10 mTorr'a düşürüldükten ve hidrojen gazı ile tavlama işlemi yapıldıktan sonra, CH₄ gazı ortama gaz akış kontrol ünitesi yardımıyla gönderilmiştir. PECVD sisteminde; RF güç kaynağı (13,56 MHz), kontrol ünitesi vasıtasıyla aktif hale getirilerek, üretilen enerji ortama gönderilmiştir. İşlem basıncı 100 mTorr, sıcaklık 600 °C, RF gücü 50 W ve kaplama süresi ise 20 dakika olarak ayarlanmıştır. CVD tekniğinde ise, RF gücü ortadan kaldırılmış ve büyütme sıcaklığı 1000 °C olarak belirlenmiştir. Elde edilen Grafen nano yapıların karakterizasyonu için Raman, SEM ve TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Raman sonuçlarına göre, CVD yöntemiyle elde edilen yapılar, tek tabaka grafen yapısını doğrulamıştır. Bununla beraber PECVD tekniği ile tek tabaka grafen nano yapılarından ziyade çok tabakalı yapı elde edildi.

Anahtar kelimeler: PECVD, CVD, grafen, ince film

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE NANOSTRUCTURE ON COPPER FOILS USING CVD AND PECVD TECHNIQUE

ABSTRACT

In this study, it was aimed to synthesize graphene thin films on copper foils using CH₄ gas. Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) and chemical vapor deposition (CVD) method were used to obtain thin films. Copper foils were placed in quartz reactor chamber after standard pre-cleaning. Then, the base pressure of the vacuum chamber was lowered to 5-10 mTorr. The foils was annealed with hydrogen gas and CH₄ gas was sent to the chamber by means of gas flow controller. In PECVD system; RF power supply (13.56 MHz) was activated by the control unit and the plasma was be formed with generated energy. The deposition pressure was set to 100 mTorr, substrate temperature was 600 °C, RF power was 50 W and deposition time was 20 minutes. In the CVD technique, the RF power was eliminated and the deposition temperature was determined as 1000 °C. Raman, SEM and TEM analysis were performed for the characterization of the obtained graphene

*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.: +90 (458) 211 1152; e-mail / e-posta: obayram@bayburt.edu.tr

O. BAYRAM, E. İĞMAN, Ö. ŞİMŞEK

nanostructures. According to the results of Raman, the thin film obtained by the CVD method confirmed the single-layer graphene. However, single-layer graphene could not be obtained by PECVD technique.

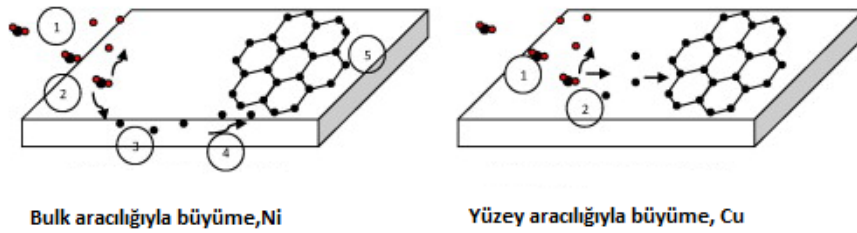
Keywords: PECVD, CVD, graphene, thin film

1. GİRİŞ

Grafen iki boyutlu; mükemmel bir bal peteği örgüsüne sahip karbon atomlarının oluşturduğu tek tabakalı bir yapıdır. Grafen, hegzagonal örgü yapısı sp^2 hibrit orbitallerine sahip karbon atomlarından oluşmaktadır. Grafen tabakalarının birçoğunun istiflenmesi ile birlikte karbonun diğer bir allotropu olan grafit oluşmaktadır [1]. Grafen; yüksek yük taşıyıcı yoğunluğu [2], yüksek mobilite [3], oda sıcaklığında bir mikrona kadar olan bir balistik taşınım [4], yarı-tamsayı kuantum Hall etkisi [4] ve görünür bölgede yüksek optik geçirgenlik [5] gibi olağanüstü özelliklere sahip yarı metal olarak bilinmektedir.

Grafen sentez yöntemlerinden en çok kullanılanları; mekanik ayırma yöntemi, kimyasal ayırma yöntemi, SiC bileşiğinin yüksek sıcaklıkta bozunması ve metal alt-taş üzerine kimyasal buhar biriktirmedir [6]. Mekanik ayırma yöntemi ile kusursuz grafen sentezi, sağlamış olsa da geniş alana sahip grafen sentezi mümkün değildir. Bu yöntemle elde edilen grafen mikrometre boyutundadır [7]. Grafenin kimyasal ayırma yöntemi ile elde edilirken grafen oksitin (GO), saf grafene indirgenmesi çok zordur ve indirgenme işlemi grafende yapısal kusurlara neden olmaktadır. SiC bileşiğinin yüksek sıcaklıkta bozunması ile Si atomları süblimleşerek karbon atomları hegzagonal yapıyı oluşturmaktadır. Kaliteli, geniş alana sahip grafen elde etmek mümkün olmasına rağmen yüksek vakum ve sıcaklık bu yöntemi kısıtlamaktadır [8]. CVD yöntemi ile metal alt-taşlar üzerine $1000\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta yüksek kalitede, geniş alana sahip grafen elde etmek mümkündür [9]. CVD yöntemi ile grafen elde edilirken; PECVD yönteminde, plazmanın sağlayacağı katalitik etki ile sentez sıcaklıkları azaltılabilmektedir. Genel olarak CVD ile katalizör yüzey üzerine grafen büyümesi iki mekanizma ile açıklanmaktadır; 1) Karbon atomlarının yüzey göçü: Parçalanmış karbon atomları yüksek sıcaklıkta tavlama aşamasında katalizör (örn., Ni) yığını içine difüze olmaktadır. Soğutma süresi boyunca karbon atomları tekrar katalizör yüzeyine çıkarak grafen filmi oluşturur. Pt, Ru ve Ir gibi geçiş metallere de bu mekanizma ile grafen büyümesi görülmektedir. Karbon atomları yüzeyde depozisyonu: Burada karbon atomları yüzey göçü olmaksızın katalizör (örn., Bakır) yüzeyine doğrudan çöker ve bir grafen tabakası oluşturur [10].

Metal yüzeyinde kimyasal olarak adsorbe olan hidrokarbon (Şekil 1. aşama 1) dehidrojenasyon yoluyla ayrışır (aşama 2) ve ayrışan kristal yüzeye tutunmuş karbon atomları yığın (bulk) metal içine difüze olur (aşama 3). Kimyasal absorpsiyon, elektron alıcı (akseptör) olarak kullanılmaya hazır olan geçiş metallere boş d-kabuğu ile gerçekleşir. Katı (bulk) metal içindeki karbon yeralan atom konsantrasyonu, çekirdeklenme eşiğine ulaştığı zaman veya soğutma işlemi sırasında ki bu esnada metaldeki karbon çözünürlüğü azalır ve ayrışma (segregasyon) işlemi başlar. Fazla seyreltilmiş karbon yeralan atomları yüzeye difüze olur (aşama 4) ve daha sonra grafen oluşumu başlar (aşama 5) [11].



Şekil 1. Ni ve Cu üzerine grafen oluşumunun aşamaları [11].

Karbonun Cu içindeki çözünürlüğü çok düşüktür. Böylece, kimyasal adsorpsiyon/çökeltme veya yüzey büyüme mekanizması, grafen oluşum mekanizmasını daha iyi açıklar. Grafenin büyümesi, hidrokarbonun ayrışmasından hemen sonra başlayacak ve hidrokarbon arzı kesildiğinde hemen duracaktır (Şekil 1'deki 1 ve 2 basamakları). Cu üzerinde grafenin büyümesi yüzey yoluyla ve karbonun Cu yığına sınırlı difüzyonu sayesinde gerçekleşmektedir. Genellikle; grafenin oluşumu, karbon öncülüne maruz kalma ile ilk anında çekirdeklenme ile başlar ve karbon öncülüne maruz kalma süresi ile adaların sayısı artar. Karbon yeralan atomlarının çoğunlukla

CVD VE PECVD TEKNİĞİ KULLANILARAK BAKIR FOLYOLAR ÜZERİNDE GRAFEN NANOYAPILARIN ELDE EDİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Cu'daki serbest elektron benzeri yüzey durumlarıyla etkileşime girmekte ve Cu yüzeyi üzerinde zayıf bir yüzey difüzyon bariyeri oluşturmaktadır [12].

Polikristal Cu altlık üzerine grafen elde edilmesi literatürde görülmektedir. Hem tek-kristal grafen hem de polikristal grafen; polikristal Cu üzerinde oluştuğunu görmek mümkündür. Polikristal Cu çok sayıda atomik basamaklara (steps) ve tane sınırlarını içermektedir ve bu alanlar her zaman hidrokarbon ayrışması için daha yüksek bir kimyasal aktivasyon enerjisine sahiptirler ve grafen çekirdeklenme için aktif bölgeler olarak görev yaparlar. Wang ve arkadaşları [13], Radyo frekansı (RF) PECVD yöntemi ile polikristal kobalt film üzerine 15 saniye gibi kısa sürede grafen büyütmişlerdir. Bu çalışmada Ar, H₂ ve CH₄ gazları kullanılarak 800 °C nispeten düşük sıcaklıkta çok tabakalı grafen elde etmişlerdir.

Kim ve arkadaşları [14] düşük sıcaklıkta (300-400 °C) geniş alana sahip (23x20 cm) yüzey dalga plazma CVD tekniği ile grafen temelli şeffaf iletken filmler üretmişlerdir. Polikristal Cu (30 µm kalınlıkta) ve Al (12 µm kalınlıkta) folyolar kullanarak CVD işleminden önce, 5 Pa basınçta 20 dakika Ar/H₂ plazma ile ön işleme tabi tutulmuştur. CH₄/H₂ ve/veya Ar gaz karışımı ile 1 mTorr basınçta, mikrodalga (MW) güç kaynağı (3-4.5 kW) ile oluşturulan plazma vasıtasıyla grafen filmler oluşturulmuştur. Ancak bu şekilde elde edilen filmlerin elektriksel iletkenliği ve optik geçirgenlik değerleri literatürde CVD ile elde edilen grafen filmlerden daha düşük değerlere sahiptir. Kato ve Hatakeyama [15] hızlı ısıtma CVD (RHCVD) yöntemi ile tek tabaka grafeni, Ni film üzerine büyüttüklerini ifade etmişlerdir. Fırın istenen sıcaklığa ulaştıktan sonra Si/SiO₂ alt-taş üzerine Ni film dışardan kuvars tüpün merkezine yerleştirilmiştir. Alt-taş istenen sıcaklığa (600-950 °C) ulaştıktan sonra 13,56 MHz radyo frekansına sahip RF güç kaynağı ile 9:1 oranında metan ve hidrojen gaz karışımı ile plazma oluşturulmuştur. Büyüme işleminin sonunda RF güç kaynağı ve fırın kapatılarak oda sıcaklığına soğutulmuştur. Plazma CxHy iyon ve radikallerini oluşturarak; soğuma işleminde karbon atomları Ni film ve SiO₂ ara yüzeyinde tek tabaka grafeni oluşturmuştur. Daha sonra Ni film, FeCl₃ veya HCl çözeltisi ile kimyasal aşındırma işlemi ile kaldırılmıştır. Literatürde yapılan bir başka çalışmada, 25 µm kalınlığa sahip Cu folyo üzerine RF-PECVD sistemi ile 5 aşamada tek tabaka grafen elde edilmiştir. Polikristal Cu folyo üzerine ön temizlik işlemi olmadan 700-830 °C sıcaklıkta grafen elde edilmiştir. Bu sıcaklığa ulaşıldıktan sonra 40 sccm akış oranıyla H₂ gazı reaktöre verilmiştir. 50 W RF gücü ile oluşturulan plazma ile 2 dakikada oksit tabakası kaldırılmaya çalışılmıştır. Daha sonra argon gazı 100 sccm sabit akış oranı ile reaktöre 2 dakika boyunca verilmiştir. Büyüme aşamasında bu üç gaz farklı RF gücü ve sürelerle grafen elde edilmiştir. Cu altlık üzerine elde edilen grafen filmler silikon alt-taş üzerine aktarılmadan önce polimetilmetakrilat (PMMA) ile kaplanmış ve 150 °C sıcaklıkta 3 dakika pişirilmiştir. Cu folyo FeCl₃ sulu çözeltisi ile aşındırılmıştır. PMMA/grafen yığını deiyonize su (DI) ile yıkandıktan sonra alt-taş üzerine yerleştirilmiş ve PMMA film aseton ile kaldırılmıştır [16]. Pekdemir ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada [17] Si/SiO₂ alt-taş üzerine 50 nm kalınlıkta Cu film termal buharlaştırma yöntemi ile büyütülmüştür. 10⁻⁷ Torr gibi yüksek vakumda 250 °C sıcaklıkta 1 saat tavlama yapılan Cu ince film daha sonra ICP-PECVD sisteminde 50 W RF gücü ile oluşturulan H₂ plazma oluşturularak yüzey temizlenmiştir. 300 °C gibi oldukça düşük sıcaklıkta farklı RF gücü (20,40 ve 50 W) ve Ar/H₂/CH₄ gaz karışımı ile yapılan deneylerde iki tabakadan oluşan grafen ince filmler elde etmiştir.

Bu çalışmada, başlatıcı gaz olarak CH₄ kullanılmasıyla bakır folyolar üzerinde grafen ince filmlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. İnce filmlerin elde edilebilmesi için, PECVD ve CVD yöntemleri kullanılmıştır. Bizim bilgimize göre ilk kez bu parametreler altında, karşılaştırmalı olarak PECVD sistemi kullanılarak bakır alt-taşlar üzerinde grafen nano yapılar bu çalışma ile araştırılmıştır. Literatürde yüksek sıcaklıklarda, bakır folyolar üzerinde grafen tek tabakaların elde edildiği açıkça görülmektedir. Çalışmada, CVD tekniği için belirlenen gaz akış oranı ve kaplama süresi kullanılarak nispeten daha düşük sıcaklıklarda PECVD yöntemiyle de grafen yapıların elde edilmesi amaçlanmıştır. Her iki teknik ile elde edilen yapılar, SEM, TEM ve Raman spektroskopisi ile analiz edilmiş ve tek tabaka grafen elde edilebilmesi açısından yöntemlerin karşılaştırılması yapılmıştır.

2. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada, hidrokarbon kaynağı olarak yüksek saflıkta metan (CH₄), indirgeyici gaz olarak yüksek saflıkta hidrojen (H₂), taşıyıcı gaz olarak Argon (Ar) ve katalizör görevi görecek olan 0,025 mm kalınlığa sahip bakır (Cu) folyo (Alfa Aesar; 13382 Copper foil, %99,8) kullanılmıştır.

2.1 Alt-Taşların Hazırlanması ve Temizlenmesi

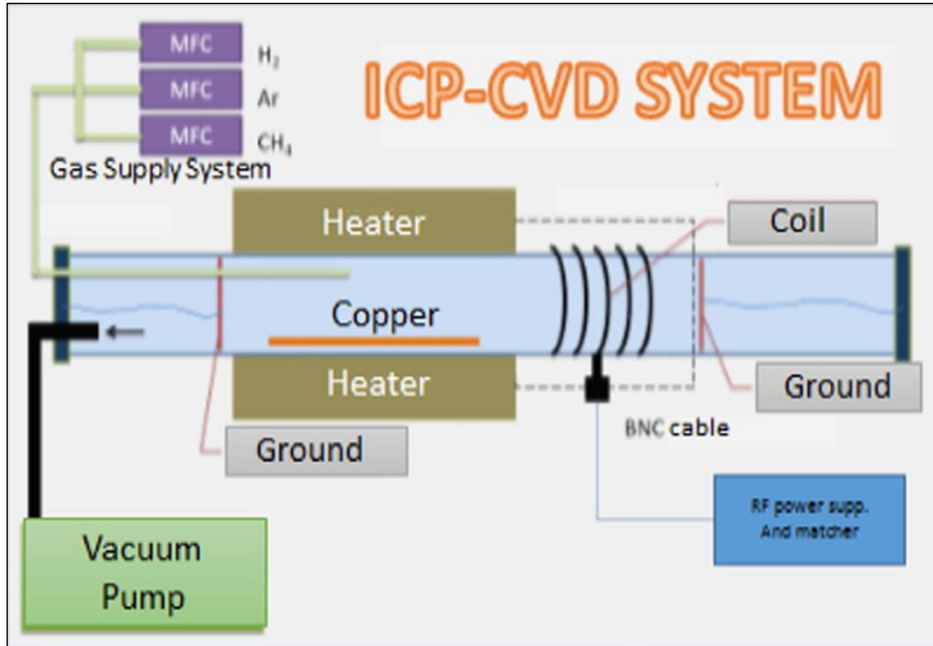
Bakır alt-taşlar, öncelikle PECVD sistemindeki alt-taş bölmesine uygun boyutlarda (2x2 cm) kesilmiştir. Kaplama işlemine geçilmeden önce kullanılacak bakır folyoların temizlenmesi, elde edilecek grafen ince filmlerin kimyasal olarak kararlı ve fiziksel olarak da homojen ve pürüzsüz bir yapıya sahip olabilmesi açısından

O. BAYRAM, E. İĞMAN, Ö. ŞİMŞEK

oldukça önemlidir. Alt-taş temizlik aşaması şu şekilde özetlenmektedir. Her bir bakır folyo 5 dakika süreyle sırasıyla, aseton-ultrasonik banyo, izopropanol-ultrasonik banyo ve saf su-ultrasonik banyo şeklinde ön temizlik yapılmıştır. Saf sudan çıkarılan bakır folyolar, azot gazı kullanılarak atmosferik ortamda kurutulmuştur. Islak temizleme (alkol-su) işlemi tamamlanan bakır folyolar kuvars camdan yapılmış vakum odasına yerleştirilmiştir. Ayrıca tüm alt-taşlar kaplama öncesi vakum odasına gönderilen argon gazı ile de temizlenmiştir.

2.2 Grafen İnce Filmlerin Elde Edilmesi

PECVD sisteminde ince filmlerin elde edilmesi için; sıcaklık, RF gücü ve büyüme süresi kontrol edilebilen parametrelerdir. Bu çalışmada, vakum haznesi içerisine yerleştirilen bakır folyolar, önce 1000 °C'de H₂/Ar gazı kullanılarak tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Tavlama işlemi bakır yüzeylerde grafen nanoyapıların tek tabaka olarak büyüebilmesi için oldukça önemlidir. H₂/Ar gaz akış oranları sırasıyla 20 sccm ve 10 sccm olarak tespit edilmiştir. Literatürde PECVD tekniği kullanılarak çeşitli RF güçlerinde grafen yapıların elde edildiği vurgulanmaktadır. Tavlama işlemi üzerinde bu teknik kullanılarak 30 dakika boyunca 600 °C 'de H₂, Ar ve başlatıcı monomer olarak CH₄ gazının kullanılmasıyla grafen nanoyapıların büyüme işlemi gerçekleştirilmiştir. Büyütme işleminde; H₂, Ar ve CH₄ gazlarının akış oranları sırasıyla 20 sccm, 10 sccm ve 20 sccm olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde PECVD tekniği ile büyütülen nanoyapılar aynı parametreler kullanılarak CVD tekniği ile büyütülmüştür. CVD tekniğinde sadece büyüme sıcaklığı farklı olarak 1000 °C'ye ayarlanmıştır. Bakır folyolar üzerinde elde edilen ince filmlerin Raman spektroskopisi ile grafen ince filmlerin tespiti gerçekleştirilmiştir. Elde edilen filmlerin yüzey morfolojisi SEM ve TEM analizi ile incelenmiştir.



Şekil 2. PECVD ve CVD sisteminin şematik gösterimi [17] (NANOVAK, ANKARA)

3. BULGULAR

Bakır folyo üzerine grafen ince filmlerin karakterizasyonu için aşağıdaki analizler yapılmıştır.

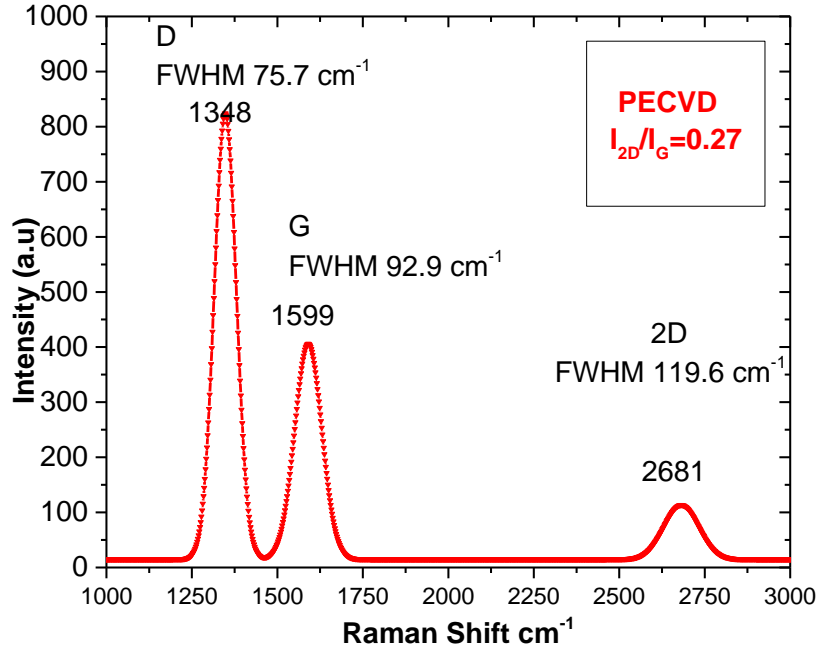
3.1 Raman Spektroskopi Analizleri

Farklı kaplama parametreleri kullanılarak elde edilen grafen ince filmlerin, 532 nm dalga boylu lazer kaynağı kullanılarak incelenmiştir. Raman spektroskopisi, grafenin niteleyici analizi için en iyi tekniklerden biridir. Grafen ince film için Raman spektrumunda üç temel bant bulunmaktadır. Belirli dalga sayısına karşılık gelen bu bantlar: G, D ve 2D'dir. Bu bantlar Raman spektrumunda sırasıyla; yaklaşık 1560, 1360 ve 2700 cm⁻¹ dalga sayısına karşılık gelmektedir. Bu bantların şiddeti ve oranı grafenin kalitesi ve tabaka sayısı hakkında bilgi verir.

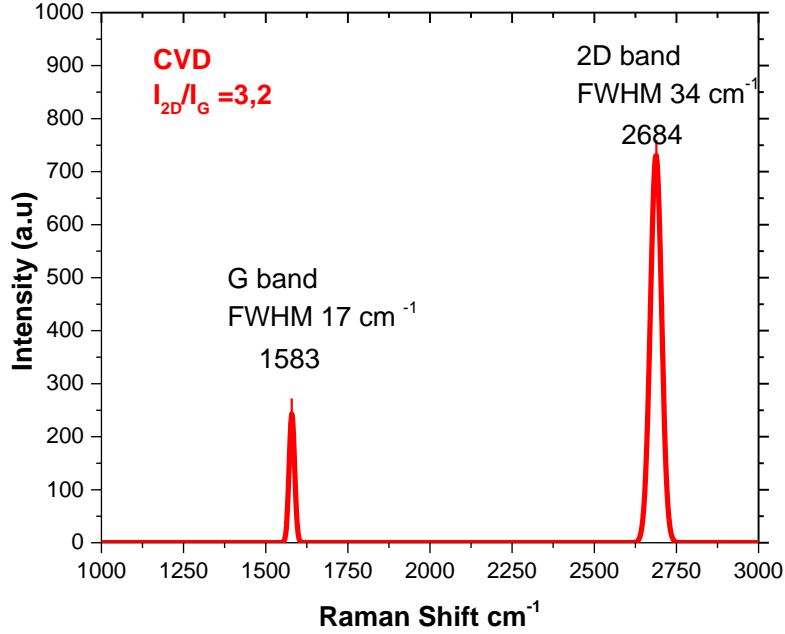
CVD VE PECVD TEKNİĞİ KULLANILARAK BAKIR FOLYOLAR ÜZERİNDE GRAFEN NANOYAPILARIN ELDE EDİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Tabaka sayısının artması ile birlikte G bandının şiddeti artarken 2D bandının şiddeti azalmaktadır. Bununla birlikte G bandının şekli de değişmekte ve daha keskin bir hal almaktadır. 2D bandının şekli ise tam tersine daha da genişlemektedir. D bandının neredeyse kaybolması kusursuz tek tabaka grafen ince filmi göstermektedir. Grafen ve grafitte ait Raman spektrumları karşılaştırıldığında, her ikisinde kendine özgü farklı şiddetlere sahip D, G ve 2D piklerine sahip olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, grafen kalitesi 2D ve G piklerinin şiddetlerinin oranı (I_{2D}/I_G) Raman spektrumundan hesaplanarak değerlendirilmektedir. I_{2D}/I_G oranının yüksek olması ve D pikinin şiddetinin ise az olması, iyi kalitede grafenin sentezlendiğine işaret etmektedir [18]. Şekil 3. ve Şekil 4. sırasıyla PECVD ve CVD yöntemi ile elde edilen ince filmlerin Raman spektrumunu göstermektedir.

Çalışma kapsamında ince filmlere ait Raman spektrumları incelendiğinde; PECVD tekniği kullanılarak, 50 W RF gücü ve 600 °C sıcaklıkta elde edilen ince filmlerin spektrumunda bu üç bant görülmektedir. Ancak kusurların neden olduğu D bandının varlığı ve tabaka sayısının artması ile G bandının şiddeti artarken 2D bandının şiddetinin azalması elde edilen grafen ince filmlerin çok tabakalı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Raman spektrumunda; dalga sayısı 1348 cm^{-1} D bandını, 1599 cm^{-1} G bandını ve 2681 cm^{-1} 2D bandını göstermektedir. Bu teknik kullanılarak elde edilen ince filmin Raman spektrumundan yararlanılarak, I_{2D}/I_G oranı 0,266 olarak belirlenmiştir. Burada I_{2D} ve I_G , sırasıyla 2D ve G piklerinin Raman spektrumundaki şiddetlerine karşılık gelmektedir. Bu oran, PECVD tekniği ile elde edilen ince filmin çok tabakalı grafen yapısına atfedilmektedir. Diğer taraftan, CVD tekniği ile elde edilen ince filmin Raman spektrumunda, G ve 2D bantları tespit edilmiştir. Bu film için D bandı gözlenmemiş ve dolayısıyla kusursuz grafen yapısının elde edildiği düşünülmektedir. G ve 2D bantları sırasıyla 1583 cm^{-1} ve 2684 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. I_{2D}/I_G oranı ise 3,20 olarak yine bu grafik yardımıyla belirlenmiştir. Bu oranın 3,20 olması tek tabaka grafen yapısına atfedilmektedir. Ayrıca D pikinin olmaması arzu edilen kusursuz yapıyı işaret etmektedir.



Şekil 3. PECVD tekniği ile elde edilen ince filmin Raman spektrumu



Şekil 4. CVD tekniği ile elde edilen ince filmin Raman spektrumu

Grafen ince filmlere ait karakteristik değerlerden bir diğeri de D, G ve 2D piklerinin FWHM değerleridir. Bu değerler ve ince filmlere ait diğ I_{2D}/I_G oranları Tablo 1’de sunulmuştur. Tek tabaka grafen için tespit edilen FWHM değerleri G ve 2D için sırasıyla yaklaşık $17,1 \text{ cm}^{-1}$ ve $34,2 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değerler tek tabaka grafen yapısını desteklemektedir [9, 19]. PECVD tekniği ile elde edilen çok tabakalı grafen yapısı için bu değerler sırasıyla $92,9 \text{ cm}^{-1}$ ve $119,6 \text{ cm}^{-1}$ olarak belirlenmiş ve bunun yanında bu film için D pikinin FWHM değeri $75,7 \text{ cm}^{-1}$ ’dir.

Tablo 1. İnce filmlerin elde edilmesinde kullanılan optimum kaplama değerleri

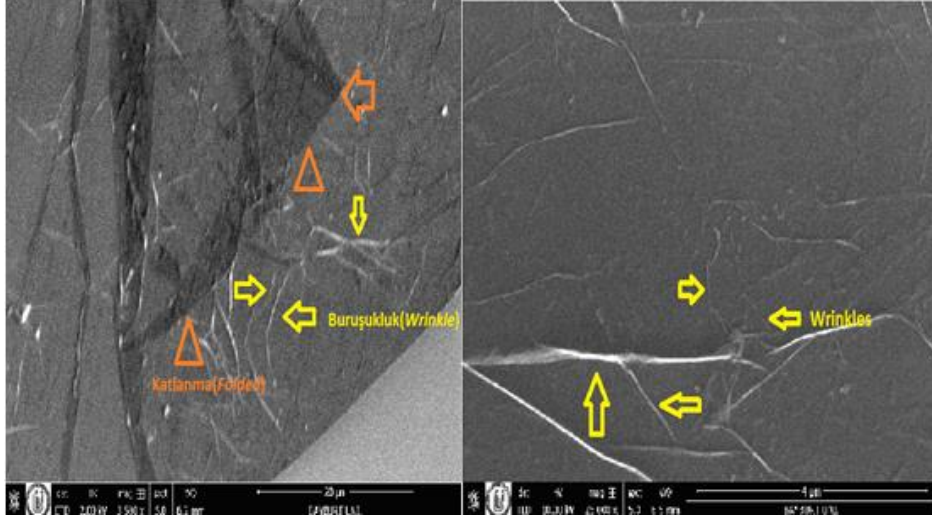
YÖNTEM	I_D	I_G	I_{2D}	FWHM (cm^{-1})			I_{2D}/I_G
				D	G	2D	
CVD	-	238,1	761,7	-	17,1	34,2	3,20
PECVD	948,3	464,7	123,8	75,7	92,9	119,6	0,265

3.2 Taramalı ve Geçirimli Elektron Mikroskobu Analizleri

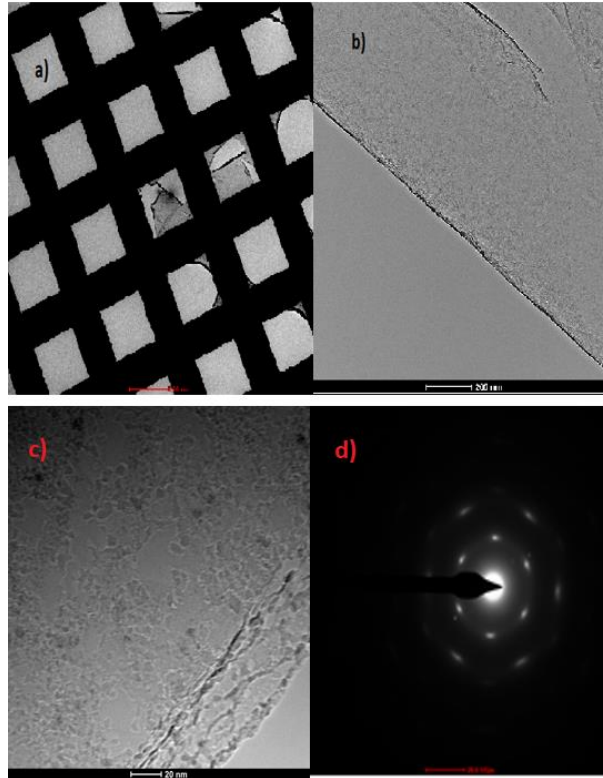
Farklı ince film parametreleri ile elde edilen grafen ince filmlerin yüzey morfoloji analizleri FEI Nova NanoSEM 450 marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Tek tabakadan oluşan grafen ince filmin kenarlarından katlandığını (kırmızı işaretler) ve buruşukluklar (sarı işaretler) (Şekil 5.) olduğu görülmektedir. Grafen tabakasına tutunmuş, karboksil gruplar (-COOH) ve hidroksil gruplar (-OH) gibi oksijen içeren fonksiyonel grupların kalıntıları [20] veya transfer aşamasında cam alt-taş ile grafen arasında kalan boşluklar kırıksıklıkların varlığının nedeni olabilir. Ayrıca soğutma sırasında bakır folyo üzerinde sentezlenen grafen film arasındaki termal genişleme farkından dolayı yüksek yoğunlukta kırıksıklıklar oluşmuş olabilir [21]. TEM (FEI TALOS F200S TEM 200 kV) görüntüleme cihazı ile düşük ve yüksek çözünürlükte görüntüler ve

CVD VE PECVD TEKNİĞİ KULLANILARAK BAKIR FOLYOLAR ÜZERİNDE GRAFEN NANOYAPILARIN ELDE EDİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

SAED (selected area electron diffraction) örneği alınmıştır. Şekil 6'de elde edilen grafenin TEM altlık (grid) üzerindeki görüntüsünü göstermektedir. Şekil 6. (b) ve (c)'de grafen tabakalarının kenarlarından katlanması düşük ve yüksek çözünürlükte TEM görüntülerinde açık bir şekilde görülmektedir. Yine bu görüntülerde bakır folyodan cam altlıklara transferi sırasında oluşan organik kalıntılar da görülmektedir. Şekil 6. (d) ise alınan SAED örneği ile grafenin hekzagonal kristal yapısını net bir şekilde ortaya koymaktadır.



Şekil 5. Tek tabaka grafene ait SEM görüntüsü



Şekil 6. CVD tekniği ile elde edilen grafenin a) TEM grid üzerindeki, b) Düşük Çözünürlükteki, c)Yüksek çözünürlükteki ve d) SAED görüntüsü

4. SONUÇ

Bu çalışmada, PECVD ve CVD tekniği kullanılarak bakır folyolar üzerinde grafen ince filmler başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Grafen ince filmlerin karakterizasyonu için Raman Spektroskopisi, Taramalı ve Geçirimli Elektron Mikroskopları kullanılmıştır. Bu analiz sonuçlarına göre, bakır folyolar üzerinde CVD tekniği ile tek tabaka grafen ince filmler elde edilirken PECVD tekniği ile elde edilen filmlerde bu yapı elde edilememiştir. Raman spektroskopisi ile elde edilen ince filmlerin I_{2D}/I_G oranı CVD için 3,20 iken bu oran PECVD tekniği için 0,266 olarak belirlendi. Ayrıca PECVD tekniği kullanılarak elde edilen ince filmde, D piki tespit edildi. CVD tekniği ile elde edilen ince filmde D pikine rastlanılmamıştır. CVD tekniği ile elde edilen tek tabaka ince film için G ve 2D piklerinin FWHM değerleri, sırasıyla $17,1 \text{ cm}^{-1}$ ve $34,2 \text{ cm}^{-1}$ olarak belirlendi. Tek tabaka grafen ince film için alınan TEM görüntüleri hegzagonal yapıyı teyit etti. PECVD ile tek veya birkaç tabaka grafen yapısının elde edilebilmesi, gaz akış oranlarının ve RF gücünün ayarlanmasıyla mümkün olabileceği düşünülmektedir. Bununla beraber alt-taş temizliğinde uygulanabilecek yeni yaklaşımların, film kalitesini etkileyebileceği öngörülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri kapsamında 2016-176 ID numarası ile desteklenmiştir.

KAYNAKÇA

- [1] ALLEN, M. J., TUNG, V. C., KANER, R. B., "Honeycomb carbon: a review of graphene", Chemical Reviews, 110, 132-145, 2009.
- [2] NETO, A.C., GUINEA, F., PERES, N.M., NOVOSELOV, K.S., GEIM, A.K., "The electronic properties of graphene", Reviews of Modern Physics, 81, 109-116, 2009.
- [3] CHEN, J.H., JANG, S., XIAO, M., ISHIGAMI, M.S., Fuhrer, "Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂", Nature Nanotechnology, 3, 206-213, 2006.
- [4] DU, X., SKACHKO, I., DUERR, F., LUICAN, A., ANDREI E.Y., "Fractional quantum Hall effect and insulating phase of Dirac electrons in graphene", Nature, 462, 192, 2009.
- [5] NAIR, R.R., BLAKE, P., GRIGORENKO, A.N., NOVOSELOV, K.S., BOOTH, T.J., STAUBER, T., PERES, N.M., GEIM, A.K., "Fine structure constant defines visual transparency of graphene", Science, 320, 1308-1308, 2008.
- [6] BHUYAN, M. S. A., UDDIN, M. N., ISLAM, M. M., BIPASHA, F. A., HOSSAIN, S. S., "Synthesis of graphene ", International Nano Letters, 6, 65-83, 2016.
- [7] NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S. V., GRIGORIEVA, I. V., FIRSOV, A. A., "Electric field effect in atomically thin carbon films", Science, 306, 666-669, 2004.
- [8] LEE, H. C., LIU, W. W., CHAI, S. P., MOHAMED, A. R., AZIZ, A., KHE, C. S., HIDAYAH, N. M. S., HASHIM, U., "Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene", RSC Advances, 7, 15644-15693, 2017.
- [9] LI, X., CAI, W., AN, J., KIM, S., NAH, J., YANG, D., PINER, 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.
- [10] LOGINOVA, E., BARTELT, N., FEIBELMAN, P., MCCARTY, K., "Factors influencing graphene growth on metal surfaces", New Journal of Physics, 11, 063046, 2009.
- [11] LOSURDO, M., GIANGREGORIO, M.M., CAPEZZUTO, P., BRUNO, G., "Graphene CVD growth on copper and nickel: role of hydrogen in kinetics and structure", Physical Chemistry Chemical Physics, 13, 20836-20843, 2011.
- [12] CHEN, H., ZHU, W., ZHANG, Z., "Contrasting behavior of carbon nucleation in the initial stages of graphene epitaxial growth on stepped metal surfaces", Physical Review Letters, 104, 186101, 2010.
- [13] WANG, S., QIAO, L., ZHAO, C., ZHANG, X., CHEN, J., TIAN, H., ZHENG, W., HAN, Z., "A growth mechanism for graphene deposited on polycrystalline Co film by plasma enhanced chemical vapor deposition", New Journal of Chemistry, 37, 1616-1622, 2013.

CVD VE PECVD TEKNİĞİ KULLANILARAK BAKIR FOLYOLAR ÜZERİNDE GRAFEN NANOYAPILARIN ELDE EDİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

- [14] KIM, J., ISHIHARA, M., KOGA, Y., TSUGAWA, K., HASEGAWA, M., IJIMA, S., "Low-temperature synthesis of large-area graphene-based transparent conductive films using surface wave plasma chemical vapor deposition", *Applied Physics Letters*, 98, 091502, 2011.
- [15] KATO, T., HATAKEYAMA, R., "Direct growth of doping-density-controlled hexagonal graphene on SiO₂ substrate by rapid-heating plasma CVD", *Acs Nano*, 6, 8508-8515, 2012.
- [16] KIM, Y.S., LEE, J.H., KIM, Y.D., JERNG, S.K., JOO, K., KIM, E., JUNG, J., YOON, E., PARK, Y.D., SEO, S., "Methane as an effective hydrogen source for single-layer graphene synthesis on Cu foil by plasma enhanced chemical vapor deposition", *Nanoscale*, 5, 1221-1226, 2013.
- [17] PEKDEMİR, S., ONSES, M.S., HANCER, M., "Low temperature growth of graphene using inductively-coupled plasma chemical vapor deposition", *Surface and Coatings Technology*, 309, 814-819, 2017.
- [18] COSTA, S.D., RIGHI, A., FANTINI, C., HAO, Y., MAGNUSON, C., COLOMBO, L., RUOFF, R.S., PIMENTA, M.A., "Resonant Raman spectroscopy of graphene grown on copper substrates", *Solid State Communications*, 152, 1317-1320, 2012.
- [19] KALITA, G., WAKITA, K., UMENO, M., "Monolayer graphene from a green solid precursor", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 43, 1490-1493, 2011.
- [20] VAN KHAI, T., KWAK, D. S., KWON, Y. J., CHO, H. Y., HUAN, T. N., CHUNG, H., HAM, H., LEE, C., VAN DAN, N., NGO, T. T., KIM, H. W., "Direct production of highly conductive graphene with a low oxygen content by a microwave-assisted solvothermal method", *Chemical Engineering Journal*, 232, 346-355, 2013.
- [21] LISI, N., BUONOCORE, F., DIKONIMOS, T., LEONI, E., FAGGIO, G., MESSINA, G., MORANDI, V., ORTOLANI, L., CAPASSO, A., "Rapid and highly efficient growth of graphene on copper by chemical vapor deposition of ethanol", *Thin Solid Films*, 571, 139-144, 2014.