

TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SİLİSYUM KARBÜR TEK KRİSTALLİ ALTTAŞIN
TERMAL DEKOMPOZİSYON İLE YÜZEY GRAFİTİZASYONUNDA
DEMİRİN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elif MERCAN

Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Z. Gökür BÜKE

AĞUSTOS, 2017

Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

.....
Prof. Dr. Osman EROĞUL
Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans/Doktora derecesinin tüm gereksinimlerini sağladığını onaylarım.

.....
Prof. Dr. Hamza KURT
Anabilimdalı Başkan V.

TOBB ETÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 131611016 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Elif MERCAN**'ın ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**SİLİSYUM KARBÜR TEK KRİSTALLİ ALTTAŞIN TERMAL DEKOMPOZİSYON İLE YÜZEY GRAFİTİZASYONUNDA DEMİRİN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**" başlıklı tezi **09.08.2017** tarihinde aşağıda imzaları olan jüri tarafından kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Z. Göknur BÜKE**
TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Yrd. Doç. Dr. Ersin Emre ÖREN (Başkan)**
TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

Doç. Dr. Ziya ESEN
Çankaya Üniversitesi

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, alıntı yapılan kaynaklara eksiksiz atıf yapıldığını, referansların tam olarak belirtildiğini ve ayrıca bu tezin TOBB ETÜ Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

Elif MERCAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SİLİSYUM KARBÜR TEK KRİSTALLİ ALTTAŞIN TERMAL DEKOMPOZİSYON İLE YÜZEY GRAFİTİZASYONUNDA DEMİRİN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Elif MERCAN

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Z. Göknur BÜKE

Tarih: Ağustos 2017

Bu çalışmada, tek kristalli silisyum karbür (SiC) alttaşın düşük sıcaklıklarda (1100°C) yüzey grafitizasyonu için bir metot sunulmuştur. SiC'in dekompozisyon sıcaklığını düşürmek için farklı kalınlıklarda Fe ince film elektron demeti yöntemiyle, farklı molaritelerdeki Fe solüsyonları solüsyon tekniğiyle SiC alttaş üzerine uygulanmıştır. Daha sonra numuneler önce hidrojen ortamında, sonrasında vakumda tavlama tabi tutulmuştur. Numunelerin, işlem öncesi ve sonrası, yüzey karakterizasyonu, SEM, EDX, XRD, XPS, Raman spektroskopisi gibi çeşitli görüntüleme ve spektroskopi teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Katalizör uygulama metodunun ve katalizör kalınlığının etkileri sistematik olarak incelenmiştir. Sonuçlar, Fe'nin düşük sıcaklıklarda SiC yüzey dekompozisyonu için etkili olarak, grafitik yapı oluşumuna imkan sağladığını göstermektedir. Sunulan yaklaşım, özellikle yarı iletken prosesleri için kritik olan grafenin sentez sıcaklığını düşürme konusunda fayda sağlayabilir.

Anahtar kelimeler: Silisyum karbür, Dekompozisyon, Grafitizasyon, Demir.

ABSTRACT

Master of Science

THE EFFECT OF IRON ON THE SURFACE GRAPHITIZATION OF SINGLE CRYSTALLINE SILICON CARBIDE WAFER THROUGH THERMAL DECOMPOSITION

Elif MERCAN

TOBB University of Economics and Technology
Institute of Natural and Applied Sciences
Micro and Nanotechnology Science Programme

Supervisor: Assoc. Prof. Z. Göknur BÜKE

Date: August 2017

In this study, a method for low temperature (1100°C) surface graphitization of single crystalline silicon carbide (SiC) is developed. In order to decrease the decomposition temperature of SiC, Fe solutions in different molarities and Fe thin films with various thicknesses were applied on SiC substrate by solution technique and electron beam deposition, respectively. After that, samples were first hydrogen and then vacuum annealed. Samples before and after annealing were characterized using various imaging and spectroscopic techniques such as SEM, EDX, XRD, XPS and Raman Spectroscopy. The effects of catalyst application method and the catalyst thicknesses were investigated systematically. The results showed that Fe can be effectively used to extract the silicon atoms from SiC at lower temperatures, resulting in graphitic structure formation. The presented approach may be useful for decreasing the graphene synthesis temperature which is very critical for semiconductor processing.

Keywords: Silicon carbide, Decomposition, Graphitization, Iron.

TEŞEKKÜR

Bu tez, benim için bir araştırmanın sonucu olmasının yanında, bir seneyi aşkın süredir gerçekleşen her olayın anısı niteliğindedir.

Öncelikle danışman hocam Doç. Dr. Z. Göknur Büke'ye, hayallerimi gerçekleştirme imkanı verdiği ve yalnız danışmanım olmakla kalmayıp gücüm, cesaretim olduğu ve her adımda güven verdiği için teşekkür ederim. İyi bir araştırmacı, iyi bir insan olmayı öğrettiği ve her zor anımda desteğini hissettirdiği için kendisine hep minnettar olacağım.

Var olduğum andan bu yana maddi ve manevi hiçbir desteğini esirgemeyen, bugünlere gelmemi sağlayan, koşulsuz sevmeyi öğreten annem Gülser Mercan ve babam Zeki Mercan'a teşekkürü borç bilirim.

Günlerimin tanığı, elim, kolum olan yoldaşım ve kardeşim Gözde Odabaş'a,

Bana güzel bir eğitim ortamı, burs ve bilimsel olanaklar sağladığı için TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi'ne,

213M481 kodlu 1001 projesi ile tezimi destekleyen TUBİTAK'a,

Laboratuvarımızı evime eş kılan, yüksek lisansı birlikte adımladığımız Emre Kayalı'ya,

Malzeme bilimine dair hiçbir sorumu yanıtsız bırakmayan Mustafacan Kutsal'a, sanat dolu günlerin hayalini birlikte kurduğumuz Müge Özcan'a, desteğini esirgemeyen Vahide Begüm Koçan ve Egemen Deniz Eren'e

Doğukan Şenyıldız ve Ömer Çaylan başta olmak üzere ailem olan tüm TOBB ETÜ Nano Malzemeler Grubu (NMG) üyelerine,

Doğanın nefesini birlikte aldığımız Kırsal Çevre ve Ormancılık Sorunları Araştırma Derneği'nin tüm güzel insanlarına,

Son olarak, "Zorluk ve hüznün varlığınızda ne kadar büyük oyuk açarsa sevince o denli yer açılır." diyen Halil Cibran başta olmak üzere farkındalık yaratan, güç veren tüm felsefecilere,

Çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 Grafen.....	3
2.2 Grafen Sentez Teknikleri.....	5
2.2.1 Mekanik eksfoliasyon	6
2.2.2 Kimyasal eksfoliasyon	6
2.2.3 Kimyasal buhardan çöktürme	7
2.2.4 SiC tabanlı epitaksiyel büyütme	8
2.3 SiC'in Termal Dekompozisyonu.....	8
2.3.1 SiC'in yapısı ve özellikleri.....	8
2.3.2 Tarihçe	9
2.3.3 SiC'den grafen oluşum mekanizması	11
2.3.4 SiC dekompozisyonunu düşürmek için yapılan çalışmalar	12
2.4 Özet ve Amaç	17
3. GEREÇ VE YÖNTEM	19
3.1 Kullanılan Malzemeler ve Ekipman.....	19
3.1.1 SiC tek kristal alttaşı	19
3.2 Deneysel Çalışmalar.....	19
3.2.1 SiC alttaşı yüzeyinin hazırlanması	20
3.2.2 Katalizör uygulanması	20
3.2.2.1 Elektron demeti buharlaştırma ile katalizör ince film oluşturulması	20
3.2.2.2 Solüsyon tekniği ile katalizör uygulanması	20
3.2.3 Ön ısıtma işlemi	21
3.2.4 Vakum dekompozisyonu ile karbon nanoyapı sentezi.....	23
3.2.5 Deneysel parametreler.....	23
3.2.6 Malzeme karakterizasyon yöntemleri	24
3.2.6.1 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX)	24
3.2.6.2 Raman Spektroskopisi.....	25
3.2.6.3 X-ışını difraksiyonu (XRD)	25
3.2.6.4 X-ışını Foto-Elektron Spektroskopisi (XPS)	25
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	27
4.1 Solüsyon Tabanlı Katalizör Uygulamaları ile Elde Edilen Sonuçlar.....	27
4.1.1 Metal ısıtıcılı fırında tavlama çalışmaları	27
4.1.1.1 Solüsyon konsantrasyonu etkisi	27

4.1.1.2 Birincil ısıtım işlem: redükleme (düşük sıcaklıkta hidrojen tavlama)....	27
4.1.1.3 İkincil ısıtım işlem: grafitizasyon (yüksek sıcaklıkta vakum tavlama) ..	29
4.1.2 Kuvarz tüplü fırın kullanılarak yapılan tavlama çalışmaları	33
4.2 E-demeti Kullanılarak Yüzeve Demir Uygulamaları ile Elde Edilen Sonuçlar	33
4.2.1 Birincil ısıtım işlem: redükleme (düşük sıcaklıkta hidrojen tavlama).....	33
4.2.2 İkincil ısıtım işlem: grafitizasyon (yüksek sıcaklıkta vakum tavlama)	36
4.2.2.1 SiC alttaşın silisyum yüzeyindeki değişimler	37
4.2.2.2 SiC alttaşın karbon yüzeyindeki değişimler	39
4.2.3 Tek basamaklı ısıtım işlem: hidrojende yüksek sıcaklık tavlaması.....	40
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	45
KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ.....	51



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Karbon allotropları ([1]'den uyarlanmıştır).	3
Şekil 2.2: Grafitin kristal yapısı [3].	4
Şekil 2.3: Grafenin (a) altıgen omurga yapısı ve (b) bağları [7].	4
Şekil 2.4: Grafenin farklı boyutlardaki karbon yapılarına döndürülmesi [8].	5
Şekil 2.5: Grafen üretim yöntemleri ([13]'ten uyarlanmıştır).	6
Şekil 2.6: Kimyasal eksfoliasyon yöntemi ile grafen eldesi ([15]'ten uyarlanmıştır).	7
Şekil 2.7: (a) SiC'in tetrahedron yapısı ve (b) Si-C çift katmanı [27].	8
Şekil 2.8: 3C, 4H ve 6H silisyum karbür politipleri ([27]'den uyarlanmıştır).	9
Şekil 2.9: (a) 1350°C'de yarım saat ısıtılmış Si yüzeyin ve (b) 1700°C'de yarım saat ısıtılmış Si yüzeyin enine kesitinin HRTEM görüntüsü ([31,32]'den uyarlanmıştır).	10
Şekil 2.10: SiC iğnecikler üzerinde elde edilen çok katmanlı grafenin (a) SEM görüntüsü ve (b) Raman spektrası ([34]'ten uyarlanmıştır).	10
Şekil 2.11: (a) Si-C bağlarının kırılması ve (b) Si atomlarının yüzeyden uzaklaşması.	12
Şekil 2.12: (a) 750°C'ye hızlıca ısıtılmış numune yüzeyinin SEM görüntüsü, (b) SEM görüntüsünde kırmızı kare içine alınmış alanın A ve B ile gösterilen bölgelerinden alınan Raman spektroskopisi verileri ve (c) grafen ve karbon nanofilmlerin yavaş ısıtma ve hızlı ısıtma ile oluşumunun şematik olarak gösterimi ([40]'tan uyarlanmıştır).	13
Şekil 2.13: Elde edilen katmanların yüzey morfolojisi: (a) Optik mikroskop görüntüsü, örneğin (b) yan kesitinden ve (c) yüzeyinden alınan SEM görüntüleri. Yüzeyde oluşan çok katmanlı grafenin AFM ile alınan (d) faz kontrast, (e) topografi ve (f) bir grafen hücresinin yakın görüntüleri [41].	14
Şekil 2.14: 800°C'de 15 dk tavlama uygulanan ve farklı kalınlıklarda karbon kaynağı kalınlığı içeren (Si / SiO ₂ / a:SiCH / 100 nm Ni) istifinin SEM görüntüleri: (a) 20 nm a:SiCH, (b) 40 nm a:SiCH ve (c) 80 nm a:SiCH ile hazırlanmış istifler [42].	15
Şekil 2.15: (80 nm a:SiCH/50 nm Ni) istifi ile elde edilen grafen: (a) 700°C 'de 3 dk tavlama uygulanmış numunenin SEM görüntüsü, (b) 300 nm SiO ₂ üzerine transfer edilmiş grafen film (c) çok katmanlı (6 katman) grafeni gösteren TEM görüntüsü ve (d) SiO ₂ üzerindeki grafenin Raman spektrumu ([42]'den uyarlanmıştır).	15
Şekil 2.16: (80 nm a:SiCH / 200 nm Ni) istifi ile elde edilen grafen: (a) 700°C'de 3 dk tavlama uygulanmış ve 300 nm SiO ₂ üzerine transfer edilmiş grafen filmin SEM görüntüsü ve (b) Raman spektrumu [42].	16
Şekil 2.17: (a) Ni ve Cu 3C-SiC üzerine kaplandıktan sonra (b) 1100°C'de tavllanmış numune ve (c) ara metal katmanı asit ile temizlenmiş numunenin şematik çizimi [43].	16
Şekil 2.18: Grafen / 3C-SiC örneğinin TEM yandan kesitinin görüntüsü: Amorf katman grafenin altında görülmektedir [43].	17

Şekil 3.1: İşlem görmemiş SiC'in (a) Si yüzeyinin, (b) C yüzeyinin SEM görüntüsü ve (c) Raman spektrasi.....	19
Şekil 3.2: Deneysel çalışmaların şematik gösterimi.....	20
Şekil 3.3: (a) Kapaklı PP kap içindeki Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O-etanol solüsyonunun 600 rpm devirde manyetik balıkla karıştırılırken ve (b) alüminyum folyo ile sarıldıktan sonra sıcaklığı 40°C'ye ayarlanmış ısıtıcı plaka üzerine yerleştirilmiş SiC alttaşına mikropipetle 1 µL solüsyon uygulanırken çekilmiş fotoğraflar.....	21
Şekil 3.4: Metal plaka ısıtıcılı fırının (a) fotoğrafı, (b) sistemin şematik gösterimi ve (c) plaka ısıtıcı kısmının şematik gösterimi.....	22
Şekil 3.5: Kuvars tüplü fırının (a) sisteminin şematik gösterimi ve (b) fotoğrafı.....	22
Şekil 3.6: Katalizör uygulanmasının ardından kuvars kayık üzerine yerleştirilmiş ve kuvars tüp fırının içine sürülen numunelerin yandan çekilmiş fotoğrafı...	23
Şekil 3.7: Deneysel akış şeması.....	24
Şekil 4.1: Solüsyon tekniği ile kaplanmış numunelerde solüsyon konsantrasyonunun etkisi: SiC numunenin Si termine yüzeyine (a) 5 mM (b) 10 mM (c) 20 mM Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O-etanol solüsyonu uygulanarak hazırlanmış, 625°C'de 20 dk ön ısıl işlem uygulanmasının ardından 1100°C'de 30 dk vakum tavlama yapılmış numunelerin SEM görüntüleri ve (d) Raman spektroskopisi.	28
Şekil 4.2: Solüsyon tekniği ile 5 mM kaplanmış numunede birincil ısıl işlemin etkisi: (a) SiC numunenin Si termine yüzeyinin solüsyon uygulanmamış ve işlem görmemiş yüzeyinin ve (b) 5 mM Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O-etanol solüsyonu uygulandıktan sonra 625°C sıcaklıkta 20 dk H ₂ /Ar (10:50 sccm) birincil ısıl işleme maruz bırakılan yüzeyinin SEM görüntüsü, (c) Raman spektroskopisi ile (d) XRD spektrasi.	30
Şekil 4.3: Solüsyon ile kaplanmış numunelerde ikincil ısıl işlemin etkisi: (a) 5 mM Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O-etanol solüsyonu ile kaplanmış SiC numunenin Si termine yüzeyine 625°C'de 20 dk birincil ısıl işlem uygulanmasının ardından 30 dk (a) 800°C, (b) 875°C ve (c) 1100°C'de vakum tavlama yapılmış SEM görüntüleri ve (d) Raman spektroskopisi sonuçları.....	31
Şekil 4.4: Solüsyon tekniği ile 5 mM kaplanmış, 625°C'de 20 dk birincil ısıl işlem uygulanmasının ardından 1100°C'de 30 dk vakum tavlama yapılmış numunenin XRD analizi.	32
Şekil 4.5: (a) SiC tek kristal alttaşın işlem öncesi halinin C 1s, (b) solüsyon tekniği ile 5 mM kaplanmış numunenin birincil ve ısıl işlem sonrası C 1s, (c) W 4f, (d) Si 2p yüksek çözünürlük XPS spektrumu.	32
Şekil 4.6: Solüsyon tekniği ile kaplanmış numunelerde karbon yapının oluşumu: (a), (b) Si yüzeyine (c), (d) C yüzeyine 5 mM Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O-etanol solüsyonu uygulandıktan sonra 625°C sıcaklıkta 20 dk H ₂ /Ar (10:50 sccm) ve 1100°C sıcaklıkta 30 dk vakum tavlama uygulanan numunelerin SEM görüntüleri ve (e) Si yüzeyin Raman spektroskopisi sonuçları.....	34
Şekil 4.7: Elektron demeti metodu ile kaplanmış numunede birincil ısıl işlemin etkisi:(a) 2nm (b) 6nm (c) 12 nm kalınlıklarda Fe ile kaplanan C termine yüzeylerinin 625°C'de 20 dk hidrojen tavlama sonrasında yüzeylerinin SEM görüntüleri ve (d) Raman spektroskopisi sonuçları.	35
Şekil 4.8: Elektron demeti metodu ile kaplanmış numunede birincil ısıl işlemin etkisi: 12 nm Fe ile kaplanan numunenin 625°C'de 20 dk hidrojen tavlama sonrasında yüzeyinden alınan XRD spektrumu ve spektrumun pik şiddetleri büyütülerek yaklaşılmış hali.	36

Şekil 4.9: SiC'in Si ve C termine yüzeylerinde e-demeti yöntemi ile farklı kalınlıklarda Fe uygulanması.	36
Şekil 4.10:Elektron demeti yöntemiyle Si termine yüzeyleri kaplanmış numunelerde ikincil ısıtılmanın etkisi: (a) 2 nm (b) 6 nm (c) 12 nm kalınlıklarda Fe ile kaplanan Si termine yüzeylerinin ikincil ısıtılma sonrası SEM görüntüleri ve (d) Raman spektroskopisi sonuçları.	37
Şekil 4.11:Elektron demeti yöntemiyle Si termine yüzeyleri kaplanmış numunelerde asit dağlamasının etkisi: (a) 12 nm Fe kaplandıktan sonra birincil ve ikincil ısıtılma tabii tutulan numunenin (b) asit dağlama sonrası SEM görüntüsü ve (c) Raman spektroskopisi sonucu.	38
Şekil 4.12:Elektron demeti yöntemiyle C termine yüzeyleri kaplanmış numunelerde ikincil ısıtılmanın etkisi: (a) 2 nm (b) 6 nm (c) 12 nm kalınlıklarda Fe ile kaplanan C termine yüzeylerinin ikincil ısıtılma sonrası SEM görüntüleri ve (d) Raman spektroskopisi sonuçları.	39
Şekil 4.13:Elektron demeti yöntemiyle C termine yüzeyleri kaplanmış numunelerde asit dağlamasının etkisi: (a) 12 nm Fe kaplandıktan sonra birincil ve ikincil ısıtılma tabii tutulan numunenin (b) asit dağlama sonrası SEM görüntüsü ve (c) Raman spektroskopisi sonucu.	40
Şekil 4.14:(a) 2 nm (b) 6 nm (c) 12 nm kalınlıklarda Fe ile kaplanan C termine yüzeylerinin 1100°C'de 30 dk hidrojen ısıtılması (H ₂ /Ar (15:50 sccm)) sonrası SEM görüntüleri ve (d) Raman spektroskopisi sonucu.	41
Şekil 4.15:Elektron demeti yöntemiyle kaplandıktan sonra yüksek sıcaklıkta hidrojen uygulanmış numunelerde asit dağlamasının etkisi: (a) C termine yüzeyi 12 nm Fe kaplandıktan sonra 1100°C'de 30 dk hidrojen altında tavlama numunenin (b) asit dağlama sonrası SEM görüntüsü, (c) asit dağlama öncesi yüzeyden ve (d) beyaz toprak üzerinden alınan EDX sonuçları, (e) dağlama sonrası yüzeyden ve (f) beyaz toprak üzerinden alınan EDX sonuçları.	42
Şekil 4.16:Elektron demeti yöntemiyle kaplandıktan sonra yüksek sıcaklıkta hidrojen uygulanmış numunelerde asit dağlamasının etkisi: Asit dağlama sonrası yüzey ve toprak üzerinden alınan Raman spektroskopisi sonuçları.	43

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1: Raman spektroskopisi kayma değerleri. 29



KISALTMALAR

EDX	: Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
HRTEM	: Yüksek Çözünürlük Geçirimli Elektron Mikroskopyu
KNT	: Karbon Nanotüp
PP	: Polipropilen
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopyu
SiC	: Silisyum Karbür
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopyu
XPS	: X-ışını Foto-elektron Spektroskopisi
XRD	: X-ışını Difraksiyonu

1. GİRİŞ

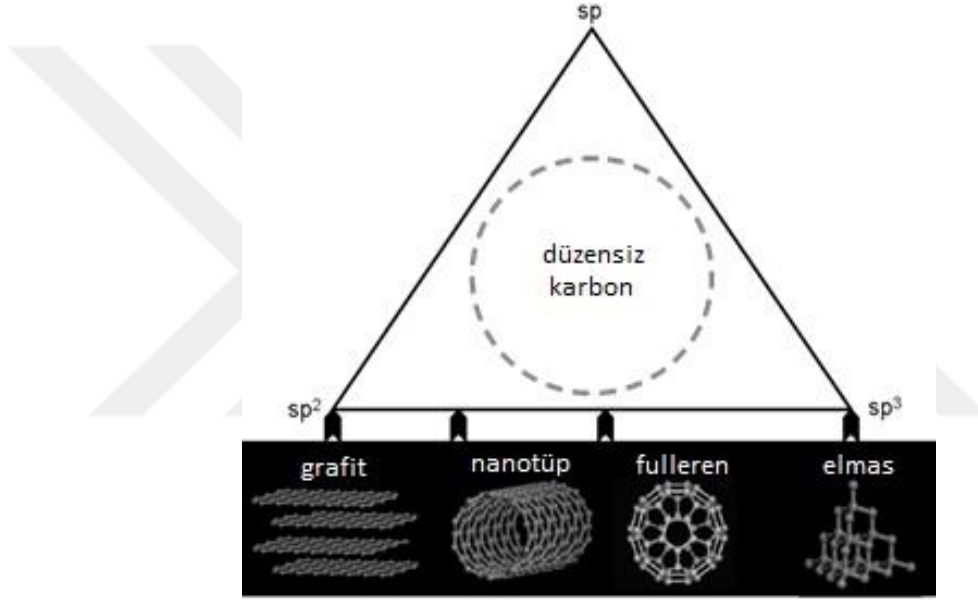
Grafen, karbon atomlarından oluşan, iki boyutlu malzemelerin öncüsü olarak bilinmektedir. Üstün elektriksel ve ısı iletkenliği, mekanik dayanımı, esnek yapısı ve optik olarak şeffaf olması bu malzemeyi günümüz teknolojisinde birçok uygulama alanında iyileştirme için önemli bir aday yapmaktadır. Bu önemli alanlardan biri de ileri elektroniklerdir. Elektronik uygulamalara yönelik grafen üretimi için en dikkat çeken yöntem SiC alttaş dekompozisyonudur. Ancak bu yöntem yüksek işlem sıcaklığı ($>1300^{\circ}\text{C}$) ve yüksek vakum koşulları ($<10^{-7}$ Torr) gerektirdiğinden, hem yüksek maliyetlidir, hem de yarıiletken süreçlerine uygun değildir. Bu sebeple son yıllarda, oldukça yeni olarak, işlem sıcaklığın düşürülmesi için katalizör kullanımı literatürde yer bulmuştur. Oldukça az sayıda olan bu çalışmalarda katalizör olarak Ni kullanılmıştır. Bu tez kapsamında yapılan çalışmadaki amaç ise, katalizör olarak demirin SiC dekompozisyonuna etkisinin araştırılmasıdır. Bu bağlamda demir, solüsyon tekniği ve elektron demeti olmak üzere iki farklı katalizör uygulama metoduyla SiC alttaş üzerine uygulanmış ve tavlama süreçleri sonrası yüzeyde oluşan grafitik yapılar çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Çalışmalar, Fe'nin düşük sıcaklıklarda SiC yüzey dekompozisyonu için etkili olduğunu ve yüzeyde grafitik yapı oluşumuna imkan sağladığını göstermiştir. Bu bağlamda önerilen yaklaşımın, özellikle yarıiletken prosesleri için kritik olan grafenin sentez sıcaklığını düşürme konusunda fayda sağlayabileceği düşünülmektedir.



2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Grafen

Elemental karbon sp hibritleşmesi yaparak karbini, sp² ile grafit ve grafeni, sp³ ile de elmas allotroplarını oluşturur [1]. Karbon allotroplarını kimyasal bağlarına göre sınıflandıran şema Şekil 2.1’de gösterilmiştir.

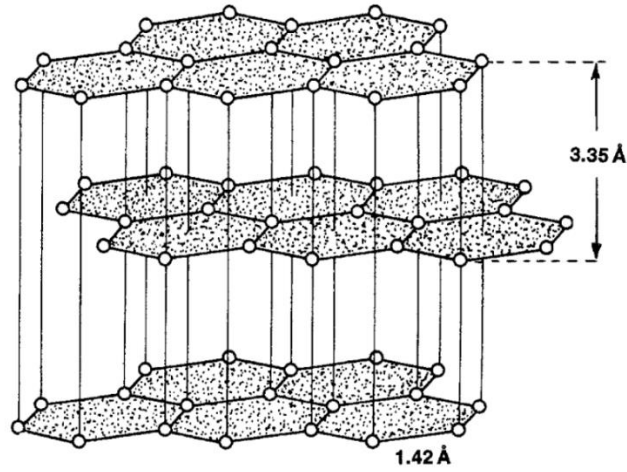


Şekil 2.1: Karbon allotropları ([1]’den uyarlanmıştır).

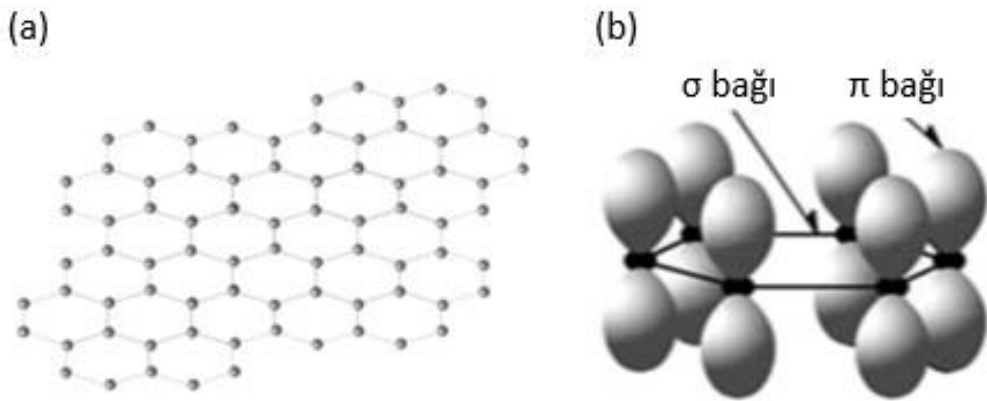
Grafit, Van der Waals bağları ile birbirine bağlanmış grafen tabakalarının bir araya gelmiş hali olarak tanımlanmaktadır [2]. Grafen tabakaları arası uzaklık $c/2=3.35\text{Å}$ ’dur. Grafen tabakalarının –ABABAB- dizilimiyle bir araya gelmesiyle oluşan iskelet grafitin en sık rastlanan kristal yapısıdır (Şekil 2.2) [3].

Grafen, bir atom kalınlığında, karbon atomlarının bal peteği örgüsünde bir arada durduğu iki boyutlu yapıdır (Şekil 2.3 (a)). İki boyutlu grafen, üç boyutlu olan grafitin, bir boyutlu nanotüpün ve sıfır boyutlu fullerenin yapı kökeni olarak düşünülür (Şekil 2.4) [4]. Grafen düzlemi üzerindeki karbon atomları birbirlerine kuvvetli kovalent bağlarla bağlıdır ve bu karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu 0,142 nm’dir [5]. Hibritleşmiş sp² bağına sahip grafen, yüzey üzerinde 3 σ bağı ve yüzeye dik π bağı gösterir. Güçlü σ bağı yaparak birbirine tutunan karbon atomları

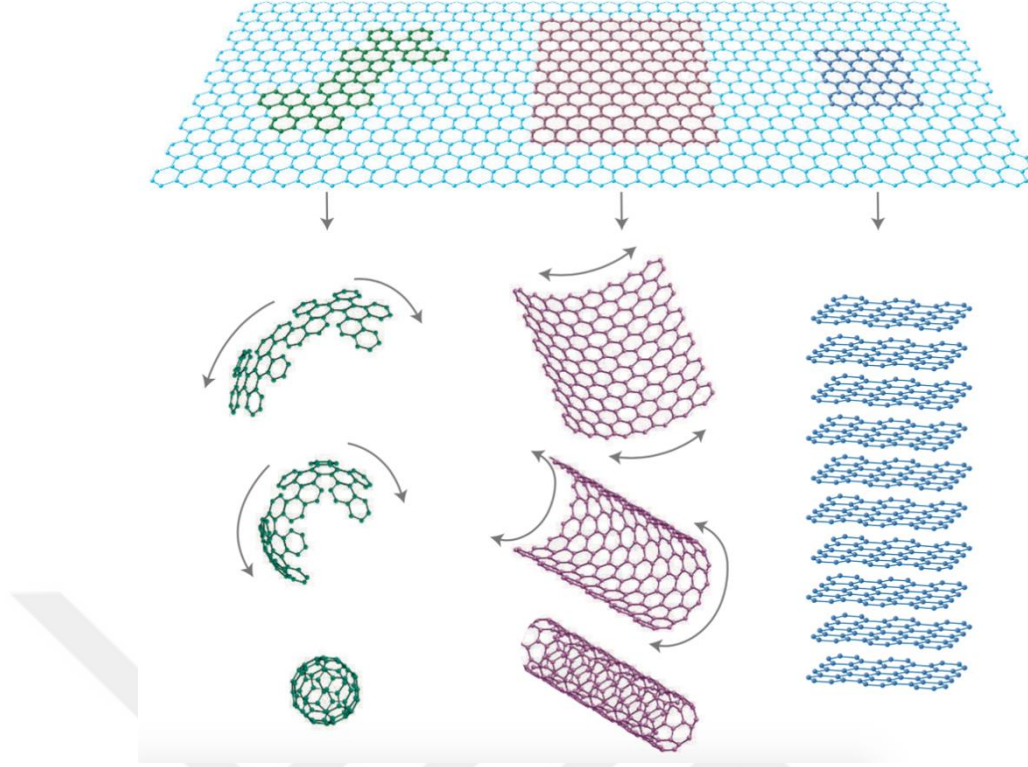
altıgen omurga yapıyı oluştururken, π bağı farklı grafen katmanlarını bir arada tutar (Şekil 2.3 (b)). Grafende bulunan her bir karbonun son yörüngesinde bulunan 4 valans elektronundan 3 tanesinin bağ oluşumunda kullanılması sonucu serbest kalan 1 elektron kristal boyunca hareket ederek iletkenliği sağlar. Grafenin iletkenlik özelliklerinin geliştirilmesi için yapılan çalışmalarda grafenin katman sayısının önemli olduğu gözlemlenmiştir. Tek ve iki katmanlı grafen sıfır bant boşlukludur ve yarı iletken özelliği gösterir. 3 katmandan 10 katmana kadar olan aralıkta ise valans ve iletim bantlarının üst üste binmesi sebebiyle elektronik spektrum karmaşık hale gelerek iletim özelliğinin değişmesine sebep olur [6]. Grafen 10 katmana kadar iki boyutlu kabul edilir ve daha çok tabaka içeren yapılar grafit adını alır.



Şekil 2.2: Grafitin kristal yapısı [3].



Şekil 2.3: Grafenin (a) altıgen omurga yapısı ve (b) bağları [7].



Şekil 2.4: Grafenin farklı boyutlardaki karbon yapılarına döndürülmesi [8].

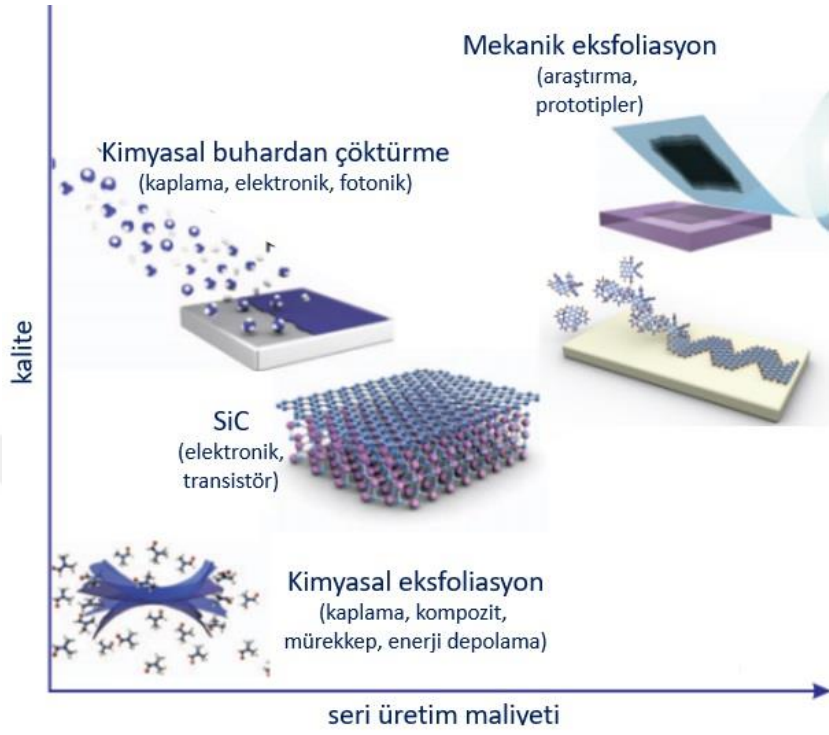
Grafenin iki boyutlu ilk malzeme olması, sahip olduğu geniş yüzey alanı, oda sıcaklığındaki yüksek elektron mobilitesi [9], yüksek ısıl iletkenliği, düşük öz direnci [10], esnek ve güçlü yapısı sayesinde farklı uygulama alanlarında karşımıza çıkmaktadır. Nanokompozitler, bataryalar, transistörler, sensörler, süper kapasitörler gibi birçok alanda bu malzeme önerilmektedir [7].

1940'lı yıllarda grafitin tek katmanının teorik olarak iletkenlik özelliklerinin incelenmesi, grafen adına ilk çalışmaların başlangıcı kabul edilir [11]. Grafenin kararsız yapısından dolayı düz bir tabaka halinde duramayacağı ileri sürülmüştür. Uzun yıllar boyu kabul edilen bu yaklaşım, 2004 yılında Novoselov ve arkadaşlarının çalışması ile yön değiştirmiştir [12]. Grafenin tek tabaka halinde olabileceğinin kanıtlanması sonrasında ise bu "mucize malzemenin" yeni üretim metotlarının geliştirilmesi için çalışmalar başlamıştır.

2.2 Grafen Sentez Teknikleri

Günümüzde, uygulama yapılacak alanın gerekliliklerine göre grafenin özellikleri belirlenerek sentezi yapılmaktadır. İhtiyaç ve özellikler göz önüne alınarak grafeni farklı şekil, boyut ve kalitede üretmek mümkündür. Grafen üretim metotları 4 ana

başlıkta özetlenebilir. Bu metotlar mekanik eksfoliasyon, kimyasal eksfoliasyon, kimyasal buhardan çöktürme ve SiC tabanlı epitaksiyel büyütme olarak karşımıza çıkmaktadır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: Grafen üretim yöntemleri ([13]'ten uyarlanmıştır).

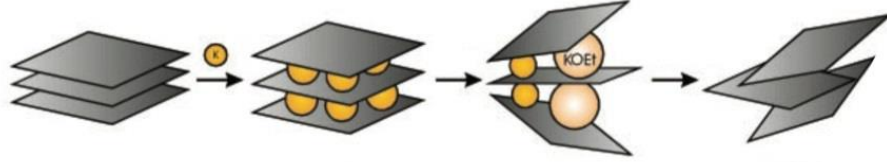
2.2.1 Mekanik eksfoliasyon

Grafit tabakalarını bir arada tutan zayıf Van der Waals bağlarını mekanik yöntemle kırmak ve tabakaları birbirinden ayırmak mümkündür. Bu metotta, grafit yapının üzerine bir bant yerleştirilerek yapışması sağlandıktan sonra geri çekilir. Bu soyma işlemi birkaç kez tekrarlandıktan sonra banda yapışan karbon yapı istenen bir altaşa transfer edilebilir [9]. Bu yöntem ile elde edilen grafen yanal olarak oldukça büyük parça grafen eldesini sağlasa da endüstriyel üretime entegrasyonu zor olduğundan, bu metot ile elde edilen grafen, bilimsel araştırmalar için kullanımla sınırlıdır.

2.2.2 Kimyasal eksfoliasyon

Kimyasal eksfoliasyon yöntemi 50 yılı aşkın bir geçmişe sahiptir [14]. Bu yöntem, alkali çözücünün grafit katmanlarının arasına girerek birbirinden ayırması esasına dayanır (Şekil 2.6) [15]. Bu sebeple grafit tozu çözücü içine konularak belirli bir sıcaklıkta işleme tabi tutulur. Grafit katmanları arasına giren atom veya molekül yapıları sıcaklığın da etkisi ile tabakalar arası boşluğu genişletir ve katmanları

birbirinden ayırır. Sonrasında sonikasyona tabi tutulan solüsyon içindeki tabakalar birbirinden tamamen ayrılır, işlem süresi uzatılarak da tüm katmanların ayrılması hedeflenir. Ardından yapılan santrifüj ise tabakaların pul gibi ayrışmasını sağlar.



Şekil 2.6: Kimyasal eksfoliasyon yöntemi ile grafen eldesi ([15]'ten uyarlanmıştır).

Bu işlemde verim %1'den daha düşük olabilmektedir [16]. Bu sebeple farklı çözücüler kullanarak ayrışmayı sağlama, termal şok uygulama [17], asit uygulama [18] gibi farklı metotlar denenerek kimyasal eksfoliasyon yöntemi çeşitlendirilmektedir. Bu işlemlerdeki amaç verimi artırmaktır fakat verim artışının yanında elde edilen grafen kalitesinde de metoda bağlı değişimler olabilmektedir. Buna en iyi örnek kimyasal eksfoliasyon yöntemi ile grafen oksit eldesidir [19]. Bu yöntemde oksitlenen grafit tozu yukarıda belirtilen işlemlere tabi tutulur [20]. İşlemler sonucu birbirinden ayrılmış katmanlarının boyutları kimyasal eksfoliasyon yöntemine göre daha geniştir fakat grafen oksitin elektriksel ve ısı iletkenliği grafene nazaran düşüktür. Bu durumun önüne geçmek için grafen oksit tabakaları çeşitli metotlarla indirgenir. Düşük maliyetli grafit tozunun başlangıç yapısı olarak kullanılması ve elde edilen grafitin hidrofilik özelliği sebebiyle stabil çözeltiler hazırlanmasına imkan tanınması bu metodun avantajları olarak düşünülebilir [21]. Diğer yandan da indirgenme işlemi sürecinde gerçekleşen deformasyonlar elde edilen grafen katmanlarının kalitesinin düşmesine sebep olur ve yöntemin işlem süresi haftalar bazında uzundur. Kaplama, enerji depolama, akıllı ekran, süperkapasitör, biyomalzeme üretimi gibi alanlarda bu yöntemin kullanımına rastlanır.

2.2.3 Kimyasal buhardan çöktürme

Bu yöntemde vakum fırınına ve kontrollü gaz akışı sağlayan bir sisteme ihtiyaç duyulmaktadır. Fırın sistemine yerleştirilen alttaş üzerinden metan gibi karbon kaynağı olan gaz geçirilerek, karbon içeren gazın uygun sıcaklıkta parçalanması sağlanır. Parçalanmış gazdan gelen karbon atomları alttaş yüzeyinde birikir ve grafeni oluşturur. Oluşan grafenin kalitesi ve boyutu deney parametrelerine (sıcaklık, basınç,

alttaşın çeşidi, katalizör kullanımı, gaz kompozisyonu, işlem süresi vb. bağlı olarak değişmektedir [22]. Bu metot verimli grafen eldesi sağladığından ve tekrarlanabilir oluşundan dolayı birçok uygulama için oldukça dikkat çekmektedir [23]. Bu yöntemle elde edilen grafen genelde kaplamalarda, fotonik ve elektronik uygulamalarda kullanılmaktadır.

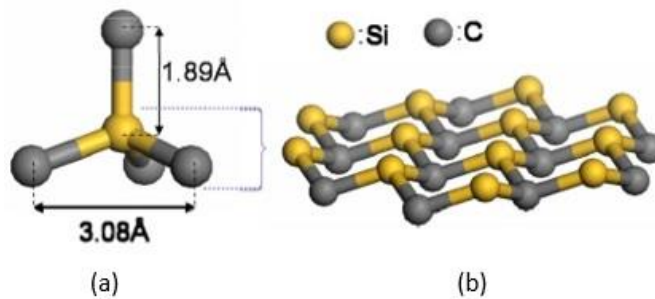
2.2.4 SiC tabanlı epitaksiyel büyüme

Bu metotta grafen oluşumu SiC tek kristal alttaş üzerinde gerçekleştirilir. SiC alttaş yüksek vakum (10^{-6} - 10^{-11} Torr) ve yüksek sıcaklık (1100°C - 2000°C) değerlerinde tavlama tabi tutulur. Si atomlarının kristal yüzeyinden ayrılması ile yüzeyde kalan C atomları bir araya gelerek grafeni oluştururlar [24]. Bu yöntemde grafeni oluşturan C atomlarının kaynağının tek kristalin kendisinin olması kaliteli grafen üretimi için avantaj oluşturmaktadır [25]. Bu yöntemle elde edilen grafen, elektronik ve optik uygulamalar için dikkat çekmektedir. Bu tez çalışması kapsamında bu yöntem temel alınacağından, sonraki bölümde, SiC alttaş ve süreç parametreleri ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

2.3 SiC'in Termal Dekompozisyonu

2.3.1 SiC'in yapısı ve özellikleri

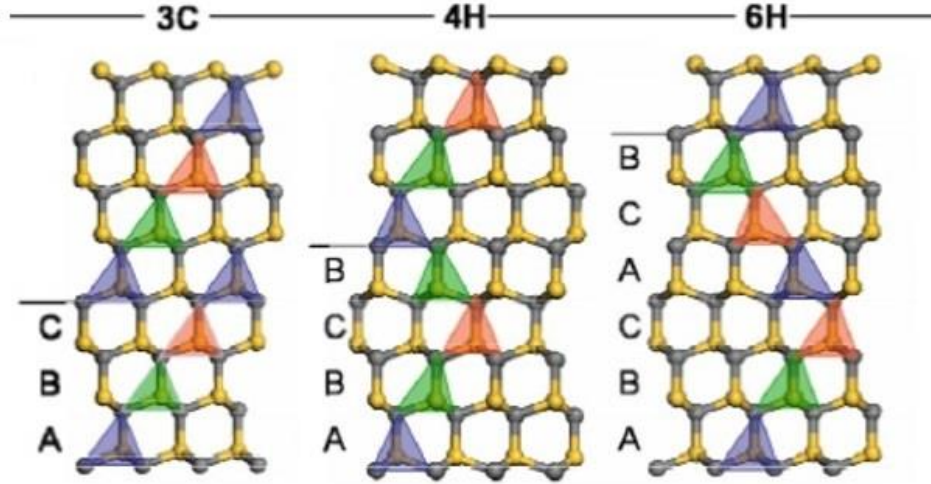
SiC'i oluşturan tetrahedron yapı Şekil 2.7 (a)'da verilmiştir [26]. Düzlemsel yapıdaki Si atomları yine düzlemsel dizilmiş C atomları ile eşlenmiştir (Şekil 2.7 (b)) [27]. Bu Si-C çifti katmanları A, B, C muhtemel konumlarında istiflenerek farklı SiC politiplerini oluştururlar.



Şekil 2.7: (a) SiC'in tetrahedron yapısı ve (b) Si-C çift katmanı [27].

En basit hegzagonal yapı 2H ABAB... şeklinde, kübik 3C ABCABC..., 4H ABCBABC..., 6H ise ABCACBABCACB... diziliminde bir araya gelerek oluşur

(Şekil 2.8). Gösterimdeki rakam tekrar eden dizilim katmanlarını, C kübik, H hegzagonal, R ise romboedrik kristal geometrisinde olduğunu ifade etmektedir.



Şekil 2.8: 3C, 4H ve 6H silisyum karbür politipleri ([27]'den uyarlanmıştır).

Üst üste sıralanan Si-C çift katmanlarına paralel bir kesme işlemi uygulanırsa Si atomları ile sonlanmış (0001) ve C atomları ile sonlanmış (000-1) iki yüzey elde edilir. SiC çok sert bir malzemedir ve 1800°C'nin üstünde süblimleşir. Geniş bant aralığı, yüksek termal iletkenlik, elektriksel alana dayanım gibi özellikler SiC'i önemli malzemeler arasına koymaktadır.

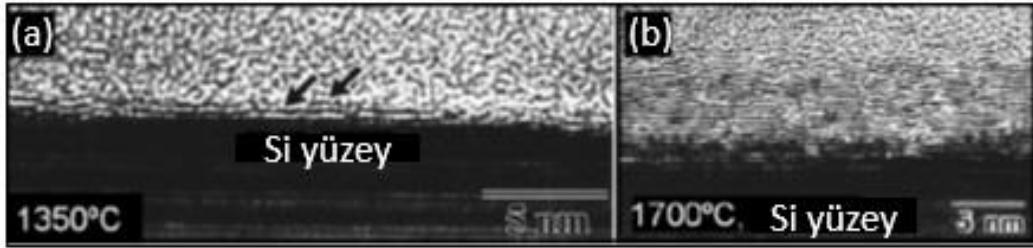
2.3.2 Tarihçe

Günümüzde grafen sentezinde oldukça ilgi çeken SiC'in dekompozisyonu yöntemi aslında oldukça eskiye dayanmaktadır. SiC alttaşı üzerinde 2000°C'ye varan sıcaklık değerlerinde vakum dekompozisyonuyla karbon oluşumu ilk olarak 1960 yılında yayımlanmıştır [28]. Sonrasında gelen birçok çalışma da silisyum karbürün dekompozisyonu ile karbon yapıların elde edilebileceğini ortaya koymuştur [29,30]. Bu çalışmalara göre, yüksek sıcaklık ve vakum değerlerinde SiC'in her iki yüzeyi de grafitize olmaya eğilimlidir.

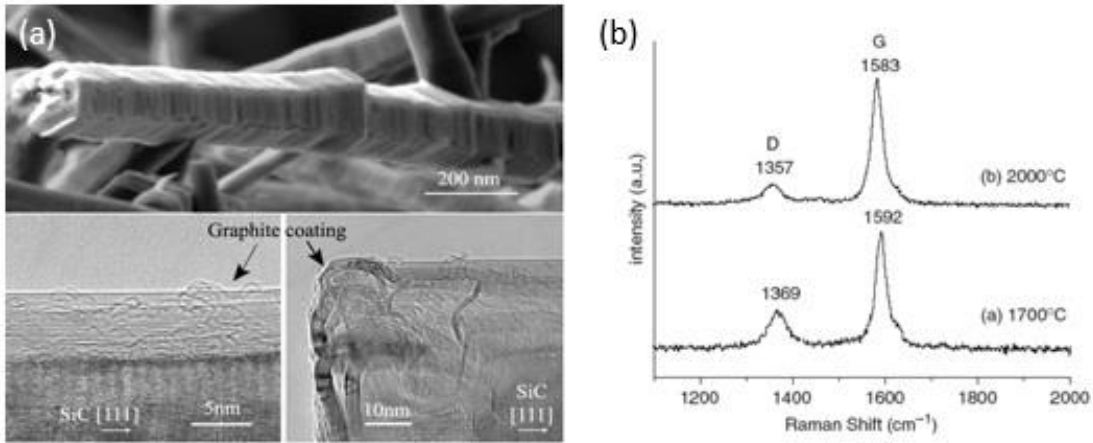
Kusunoki ve arkadaşlarının hegzagonal silisyum karbürün Si ile sonlandırılmış yüzeyinde yaptıkları çalışmalarda, iki farklı sıcaklıkta, SiC yüzeyine paralel oluşan farklı kalınlıklardaki grafen katmanları Şekil 2.9'da verilmiştir [31,32].

Watanabe ve arkadaşları 2001 yılında karbon nanoyapıların β -SiC (111) tek kristali üzerinde *in-situ* sentezini TEM içinde gerçekleştirmiştir. Si atomlarının yüzeyden salındığının kanıtı olan oyuklu amorf karbon katmanları yaklaşık 1360°C'de grafitik

tabakalara kristalize olmuştur [33]. Si ve C yüzeylerinde elde edilen farklı yapılar için deney parametrelerinin optimize edilmesinin ve SiC dekompozisyonunun atomik boyutta nasıl meydana geldiğini anlamının önemi grafenin elektriksel davranışının çalışılması ile önem kazanmıştır [9,24]. Sonrasında 2006 yılında Cambaz ve arkadaşları 1700°C’de SiC iğneciklerinin yüzeyinde bu yöntem ile çok katmanlı grafen oluşumunu incelemiştir (Şekil 2.10) [34].



Şekil 2.9: (a) 1350°C’de yarım saat ısıtılmış Si yüzeyin ve (b) 1700°C’de yarım saat ısıtılmış Si yüzeyin enine kesitinin HRTEM görüntüsü ([31,32]’den uyarlanmıştır).



Şekil 2.10: SiC iğnecikler üzerinde elde edilen çok katmanlı grafenin (a) SEM görüntüsü ve (b) Raman spektrası ([34]’ten uyarlanmıştır).

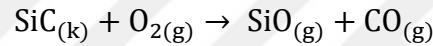
2008 yılındaki çalışmalarında ise grafenin SiC’in her iki yüzeyinde de elde edilebileceğini ve grafenin yüzey morfolojisi ile büyüme koşullarına bağlı davranışını açıklamışlardır [25]. Genel olarak, C termine yüzeylerde oluşan karbon yapılar çok katmanlı iken, Si termine yüzeylerde az katmanlı grafen elde edildiği literatürde bildirilmiştir [35]. Si termine yüzeyde grafen eldesinin daha kontrollü oluşu çalışmaların çoğunlukla bu yüzde yapılması eğilimindedir.

SiC’in yapısı, işlemin yapıldığı alttaş yüzeyi, yüzeydeki oksit tabakası, sıcaklık, basınç, ısıl işlem süresi ve kullanılan gaz kombinasyonu, alttaşın konulduğu kayıkçığın çeşidi elde edilen yapıları belirlemektedir.

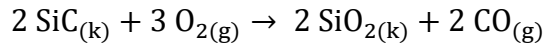
Daha sonraki yıllarda grafenin selobant yöntemi ile yüzeyden alınarak aktarımı ve elektriksel olarak üstün özellikler sergilemesinin gösterilmesi ile bu yöntemlere olan ilgi çok büyümüştür [36].

2.3.3 SiC'den grafen oluşum mekanizması

SiC, normal şartlarda doğal bir oksit tabakasına sahiptir. SiC dekompozisyonu için öncelikle alttaş üzerinde oluşan doğal oluşan oksit tabakasının kaldırılması gerekmektedir. Bu oksit tabakasının kaldırılması için Çok Yüksek Vakum değerleri gereklidir. Eğer alttaş işlem basamakları arasında havaya maruz bırakılırsa, oksit tabakası yeniden yüzeyde oluşmaktadır [37]. Kısmi O₂ basıncı 1 bar'dan düşük olduğunda ve yüksek sıcaklıkta aktif oksidasyon gerçekleşir. Bu durumda SiO ve CO gazları oluşarak sistemden uzaklaşır ve kütle kaybı oluşur [38]. Aktif oksidasyon denklemi şu şekilde gerçekleşmektedir [39]:



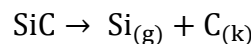
Yüksek O₂ basıncı ve düşük sıcaklık değerlerinde alttaş yüzeyinde pasif oksidasyon gerçekleşir. Bu durumda alttaş yüzeyi boyunca SiO₂ tabakası oluşur. Bu katman, sıcaklık artırıldığında SiO katastrofik oksidasyonunun gerçekleşmesini engeller ve net kütle artışına sebep olur [38]. Bu oksidasyonda gerçekleşen tepkime şöyledir [39]:



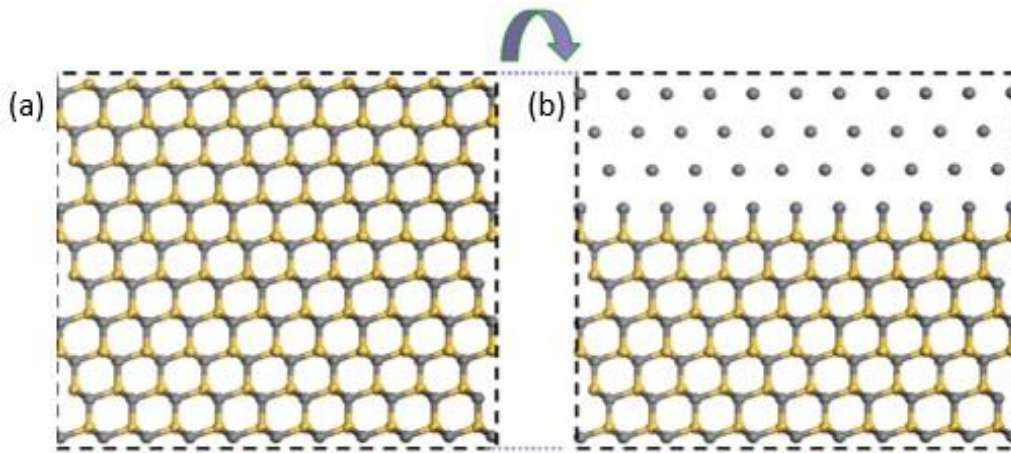
Yüzeydeki oksit tabakası uzaklaştırıldıktan sonra yüksek sıcaklıkta vakum dekompozisyonu ile SiC'teki siliyum atomları uzaklaştırılarak yüzeydeki karbonların serbest kalması sağlanır (Şekil 2.11). Karbonlar yeniden organize olarak grafen tabakası oluştururlar. Tavlama süresi ve sıcaklığı artırıldığında yüzeyden koparak buharlaşan Si atomu sayısı fazla olacağından, daha çok grafen tabakası oluşumu sağlanır ve grafitizasyon gerçekleşir.

SiC vakum altında ısıtıldığında gerçekleşen olaylar şöyle özetlenebilir:

1. SiC yüzeyindeki oksit tabakasının ayrılması
2. Si-C bağlarının kırılması (SiC dekompozisyonu) (Şekil 2.11 (a)).
Dekompozisyon şu denkleme göre gerçekleşmektedir:



3. Si atomlarının yüzeyden uzaklaşması (Şekil 2.11 (b))
4. C atomlarının difüzyonu ile karbon nano yapı çekirdeklenmesi ve büyümesi



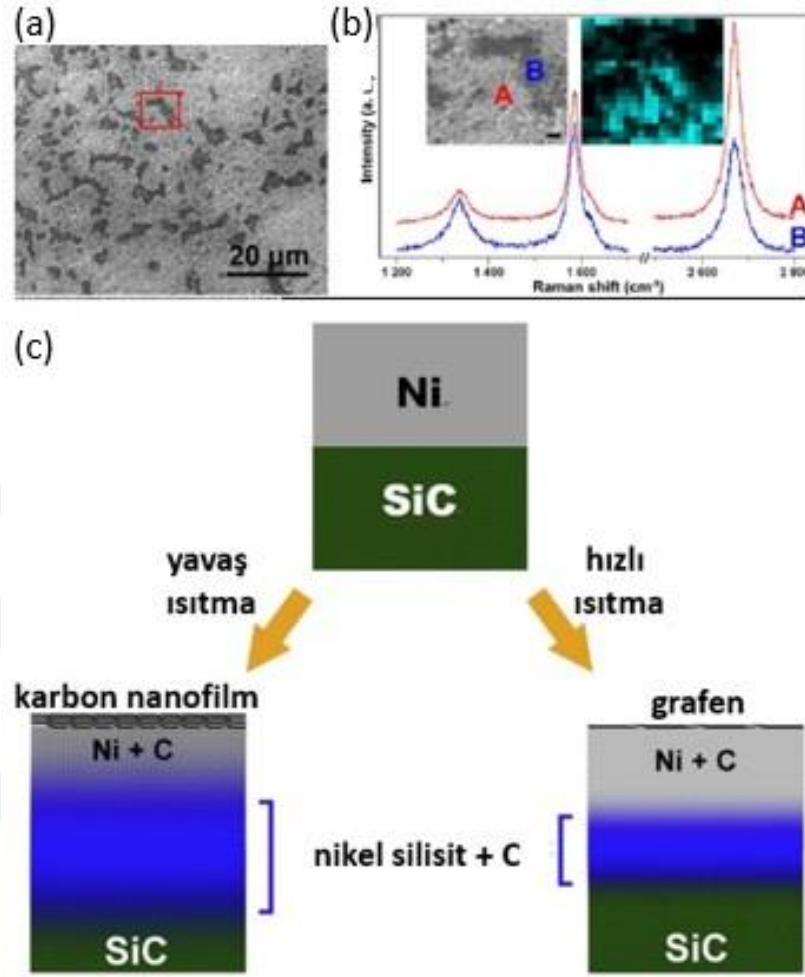
Şekil 2.11: (a) Si-C bağlarının kırılması ve (b) Si atomlarının yüzeyden uzaklaşması.

2.3.4 SiC dekompozisyonunu düşürmek için yapılan çalışmalar

Yukarıda anlatıldığı gibi SiC dekompozisyon tekniğinin en önemli kısıtları SiC dekompozisyonu için yüksek sıcaklık ($>1300^{\circ}\text{C}$) ve yüksek vakum gerektirmesidir. Bu durum üretimi oldukça maliyetli yapmakta ve yöntemin özellikle yarıiletken endüstrisine uygulanmasını kısıtlamaktadır. Grafen sentezine farklı bir yaklaşım 2009 yılında Juang ve arkadaşları tarafından getirilmiştir. Bu çalışmada 200 nm Ni ince film SiC alttaşı yüzeyine e-demeti metodu ile kaplandıktan sonra numuneler vakum altında ($\sim 10^{-7}$ mbar) hızlıca 750°C 'ye ısıtılmış ve hemen oda sıcaklığına soğutulmuştur [40]. Isıtma işlemi süresince hem Si hem C nikel içinde çözülmüş; atomik karbon bakımından doymuş nikel silisit oluşmuştur. Soğutma süresince karbon, nikel/nikel silisit film yüzeyinden ayrılarak tek ve birden fazla katmanlı grafeni oluşturmuştur (Şekil 2.12).

Bu çalışmadan bir sene sonra Hofrichter ve arkadaşları tarafından benzer bir çalışma yayımlanmıştır [41]. Bu çalışmada, karbon kaynağı olarak, tek kristal SiC alttaş ya da çok kristal SiC film yerine, termal olarak oksitlenmiş Si alttaş üzerine kaplanmış amorf SiC ince film kullanılmıştır. SiC üzerine kaplanmış Ni ince film içindeki karbon konsantrasyonunu düşürmek adına, ince SiC katmanı (50 nm) ve kalın Ni film (500 nm) kullanılmıştır. Numuneye hızlı ısıtma uygulanarak ortam basıncı altında grafen film elde edilmiştir. SiC katmanının Ni içinde tamamen çözünmesi için işlem süresi boyunca 1100°C sıcaklık gerekmektedir. Bu durum, Ni içinde

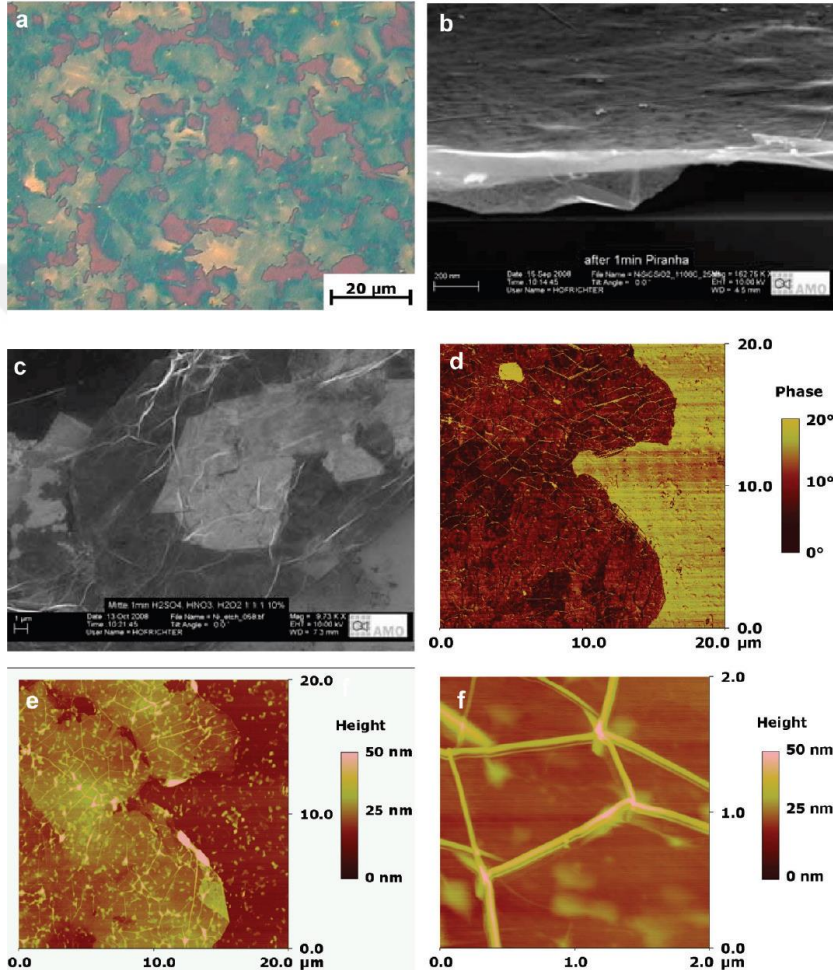
çözünen karbon oranının kontrol edilmesi için önemlidir. Şekil 2.13'te görüldüğü üzere, bu çalışma sonucunda çoklu grafen katmanları elde edilmiştir.



Şekil 2.12: (a) 750°C'ye hızlıca ısıtılmış numune yüzeyinin SEM görüntüsü, (b) SEM görüntüsünde kırmızı kare içine alınmış alanın A ve B ile gösterilen bölgelerinden alınan Raman spektroskopi verileri ve (c) grafen ve karbon nanofilmlerin yavaş ısıtma ve hızlı ısıtma ile oluşumunun şematik olarak gösterimi ([40]'tan uyarlanmıştır).

Daha sonra 2014 yılında Delamoreanu ve arkadaşları tarafından yapılan benzer çalışmada, SiC kalınlığının ve Ni katman kalınlığının oluşan grafen yapılarına etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada karbon kaynağının etkisi, karbon miktarının kontrolü ile gerçekleştirilmiştir. Karbon miktarı, farklı a:SiCH kalınlıkları kullanılarak hazırlanmış, sırasıyla Si / 300 nm SiO₂ / a:SiCH / 100 nm Ni katmanlarından oluşan numunelerle kontrol edilmiştir. Hazırlanan numuneler 15 dk boyunca 800°C'de ısıtıldıktan sonra soğutulmuştur. Şekil 2.14'te verilen SEM görüntülerinde, istif içindeki karbon miktarı artırıldığında, yüzeyde grafenin olduğu alanların genişlediği gözlemlenmiştir. Diğer bir deyişle, karbon akışı artırıldığında grafen

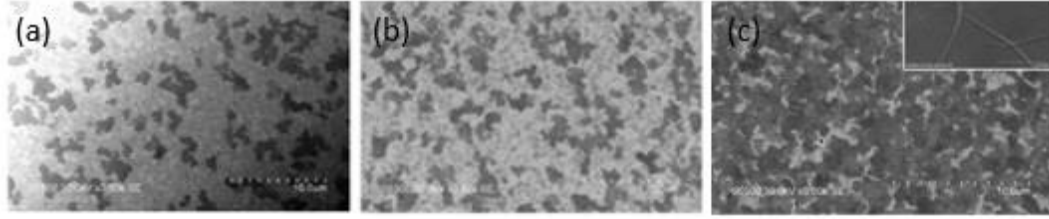
oluşan alanlar bir araya gelip birleşmekte ve böylece grafen numune yüzeyini kaplamaktadır. Yüzeyin tamamen grafen kaplanması için karbon kaynağı, karbon ayrışmasını artırmak için tavlama koşulları ve Ni kalınlığı arasındaki denge bulunmalıdır. Yapılan deneyler sonucunda 80 nm karbon kaynağı kalınlığı, 100 nm Ni kalınlığı ve 800°C'de 15 dk boyunca tavlama yüzeyin tamamen grafen kaplanması için en uygun değerler olarak bulunmuştur [42].



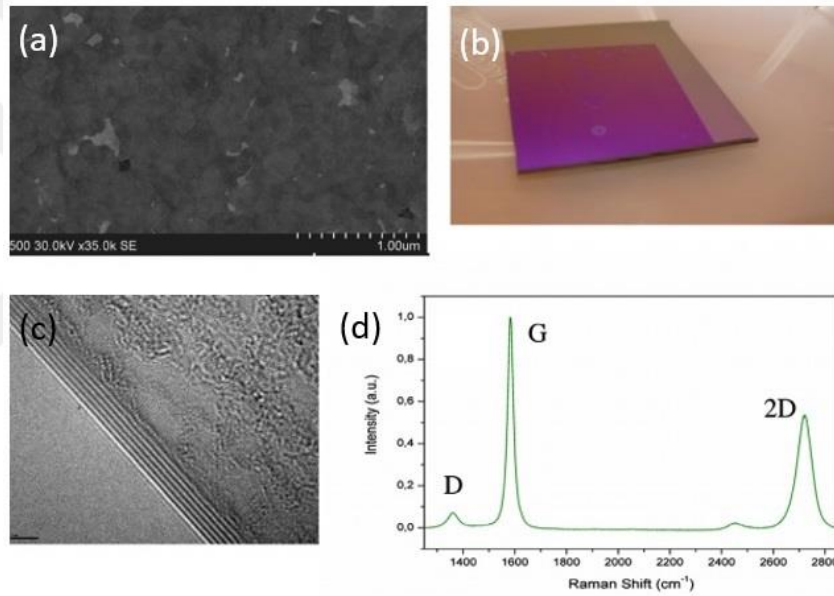
Şekil 2.13: Elde edilen katmanların yüzey morfolojisi: (a) Optik mikroskop görüntüsü, örneğin (b) yan kesitinden ve (c) yüzeyinden alınan SEM görüntüleri. Yüzeyde oluşan çok katmanlı grafenin AFM ile alınan (d) faz kontrast, (e) topografi ve (f) bir grafen hücresinin yakın görüntüleri [41].

Bu durumun sağlanabilmesi için, yüzeye yeterli miktarda karbonun ulaşmasına izin vermek adına Ni katmanı ince olmalı fakat metal topaklanmasının önüne geçmek içinse 20 nm'den kalın olmalıdır. Sistem için 50 nm kalınlığın ve 700°C tavlama sıcaklığının ideal olduğuna karar verilmiştir. Şekil 2.15'te 80 nm a:SiCH üzerine 50 nm Ni kaplanmış ve 700°C'de 3 dk tavlama uygulanmış numunenin SEM, TEM ve Raman spektroskopi sonuçları verilmiştir. SEM görüntüsünde grafitik yapılar

gözlemlenirken, Raman spektroskopisinde D, G ve 2D pikleri ile grafenin varlığı kanıtlanmıştır. Yüzeyden alınan TEM görüntüsünde grafenin 6 katmanlı olduğu görülmüştür (Şekil 2.15 (c)).

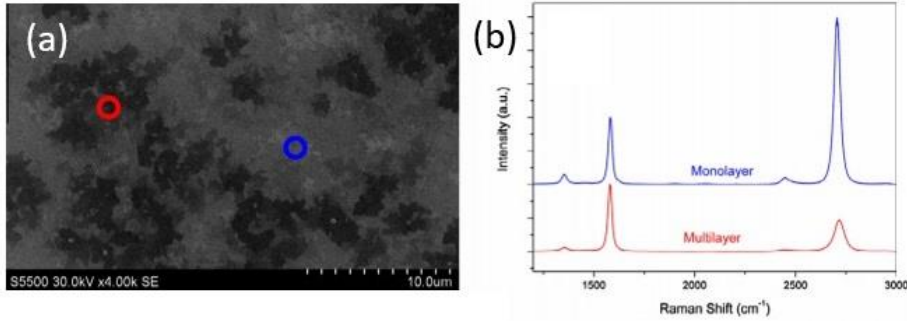


Şekil 2.14: 800°C’de 15 dk tavlama uygulanan ve farklı kalınlıklarda karbon kaynağı kalınlığı içeren (Si / SiO₂ / a:SiCH / 100 nm Ni) istifinin SEM görüntüleri: (a) 20 nm a:SiCH, (b) 40 nm a:SiCH ve (c) 80 nm a:SiCH ile hazırlanmış istifler [42].



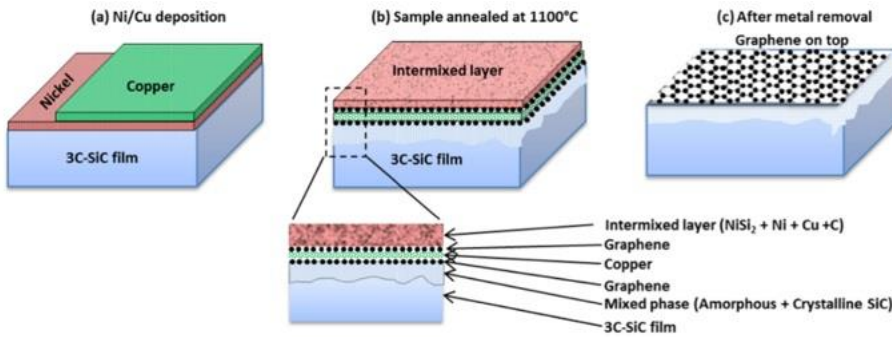
Şekil 2.15: (80 nm a:SiCH/50 nm Ni) istifi ile elde edilen grafen: (a) 700°C’de 3 dk tavlama uygulanmış numunenin SEM görüntüsü, (b) 300 nm SiO₂ üzerine transfer edilmiş grafen film (c) çok katmanlı (6 katman) grafeni gösteren TEM görüntüsü ve (d) SiO₂ üzerindeki grafenin Raman spektrumu ([42]’den uyarlanmıştır).

Bu çalışmaya göre, grafen katman sayısını kontrol etmek için Ni kalınlığı ayarlanabilir. Kalın Ni katmanı yüzeye ulaşan karbon miktarını düşürdüğü için daha ince grafen film elde etmek mümkündür. Şekil 2.16’da SEM görüntüsü ve Raman spektroskopi sonuçları verilen numuneye bakıldığında, kalın Ni tabakası (200 nm) tek katmanlı grafenin sentezlenmesini sağlamıştır. SEM görüntüsünde mavi daire ile gösterilen açık tondaki bölgeden alınan Raman spektroskopi sonucunda tek katmanlı, kırmızı daire ile gösterilen koyu tondaki bölgeden alınan spektroskopi sonucunda çok katmanlı grafen elde edildiği gösterilmiştir.



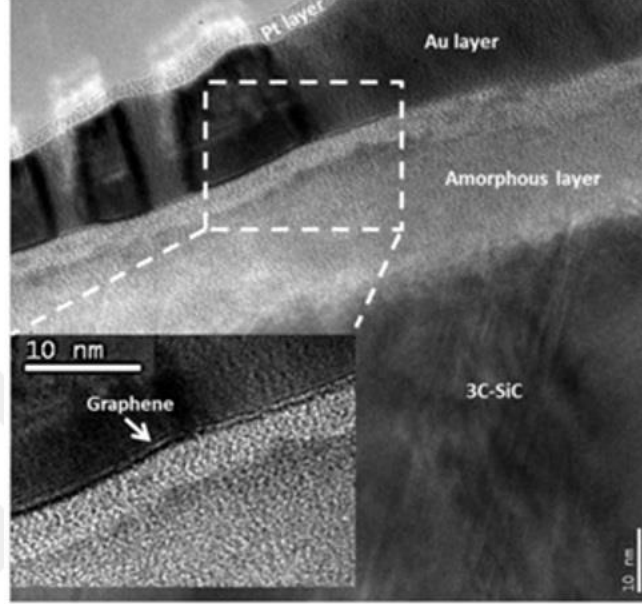
Şekil 2.16: (80 nm a:SiCH / 200 nm Ni) istifi ile elde edilen grafen: (a) 700°C'de 3 dk tavlama uygulanmış ve 300 nm SiO₂ üzerine transfer edilmiş grafen filmin SEM görüntüsü ve (b) Raman spektrumu [42].

Son olarak 2017 yılında Mishra ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada yalnızca Ni katmanı yerine Ni-Cu katmanlarının birlikte kullanımı çalışılmıştır [43]. Bu çalışmada yapılan fiziksel ve kimyasal analizler, grafitizasyon işleminin eriyik durumda meydana geldiği ve en az üç ara aşamadan oluştuğunu göstermektedir. Bu aşamalar (1) Ni katmanının oksidasyonu, (2) oksidasyon (ve buna bağlı karbon tükenmesi) ve SiC katmanının en üstteki birkaç on nm'lik katmanının amorfizasyonu (atomik karbonun bırakılması eşliğinde) ve (3) Cu tarafından sağlanan katalitik aktivite sonucu SiC katmanının yüzeyinde oluşan grafen şeklinde sıralanabilir. Bu yaklaşıma göre, Ni ve Cu ile kaplanmış numune 1100°C'de tavlama tabi tutulduğunda; grafitizasyonun gerçekleştiği sıcaklık olan 1100°C'de Cu erimiş halde bulunduğundan, sıvı haldeki Cu alttaki karışım fazına doğru difüzenir. Difüzenen Cu atomları bakır folyo gibi davranarak, eriyik içindeki karbon atomlarının her iki yüzeyde de grafen oluşturmasına yardım eder. Sonuç olarak, Cu metalinin varlığının daha düzgün ve kendi kendini sınırlayan grafen büyümesine yardım ettiği doğrulanmıştır.



Şekil 2.17: (a) Ni ve Cu 3C-SiC üzerine kaplandıktan sonra (b) 1100°C'de tavllanmış numune ve (c) ara metal katmanı asit ile temizlenmiş numunenin şematik çizimi [43].

Bu çalışmada oluşan ara metal katmanı ve reaksiyona girmemiş karbonlar asit dağlama ile yüzeyden temizlenerek grafenin yüzeyde en üstte kalması sağlanmış ve bu durum karakterizasyonu kolaylaştırmıştır. Bu çalışmanın mekanizması Şekil 2.17’de şematize edilmiştir. Şekil 2.18’de TEM görüntüsü verilen numunenin yüzeyinde oluşan grafen ve grafenin altındaki amorf katman görülmektedir.



Şekil 2.18: Grafen / 3C-SiC örneğinin TEM yandan kesitinin görüntüsü: Amorf katman grafenin altında görülmektedir [43].

2.4 Özet ve Amaç

Grafen, üstün özelliklerinden dolayı başta ileri elektronikler olmak üzere birçok uygulama alanı için büyük ilgi görmektedir. Çeşitli sentez teknikleri arasında, ileri elektronik uygulamalara yönelik grafen üretimi için en dikkat çeken yöntemlerden biri SiC alttaş dekompozisyonudur. Ancak bu yöntem yüksek işlem sıcaklığı ($>1300^{\circ}\text{C}$) ve yüksek vakum koşulları ($<10^{-7}$ Torr) gerektirdiğinden, hem yüksek maliyetlidir, hem de yarıiletken süreçlerine uygun değildir. Bu bağlamda bu tez kapsamında yapılan çalışmanın temel amacı SiC dekompozisyon sıcaklığını düşürmeye yönelik bir yöntem geliştirmektir. Bu amaçla, katalizör olarak demirin SiC dekompozisyonuna etkisinin araştırılmasına odaklanılmıştır. Demir, solüsyon tekniği ve elektron demeti olmak üzere iki farklı kaplama metoduyla silisyum karbür alttaş üzerine uygulanmış; tavlama sıcaklığı, katalizör kalınlığı gibi parametreler çalışılarak, proses parametrelerinin tavlama süreçleri sonrası yüzeyde oluşan yapılara etkilerinin anlaşılması hedeflenmiştir.

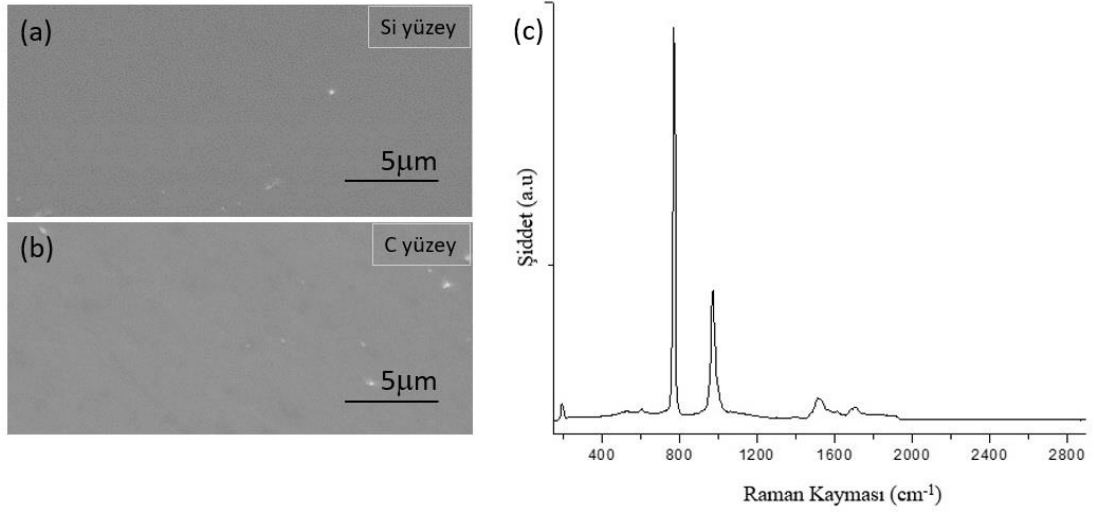


3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Malzemeler ve Ekipman

3.1.1 SiC tek kristal alttaş

Çalışmalar Cree Inc.'den alınan 6H-SiC tek kristal alttaş ile gerçekleştirilmiştir. SiC tek kristal alttaş 0,5 mm kalınlıktadır ve optik olarak parlatılmıştır. Kullanılan alttaşların karakterizasyonu SEM ve Raman spektroskopisi ile yapılmıştır. SEM görüntüleri ile alt ve st yüzeylerde morfolojik farklılığın olmadığı, Raman spektroskopisi analizi ile de alttaşın altıgen kristal geometrisine sahip olduğu gösterilmiştir (şekil 3.1).

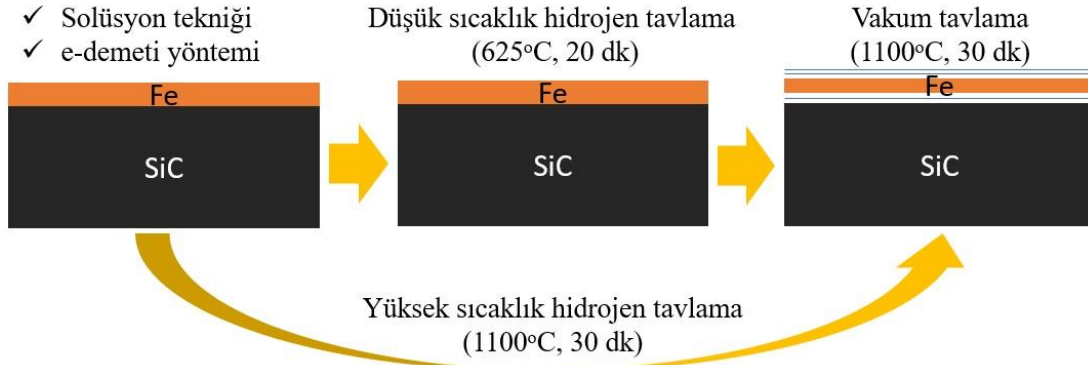


şekil 3.1: İşlem görmemiş SiC'in (a) Si yüzeyinin, (b) C yüzeyinin SEM görüntüsü ve (c) Raman spektrası.

3.2 Deneysel Çalışmalar

SiC tek kristal alttaş öncelikle etanol ile temizleme işleminden geçmiş ve sonrasında solüsyon tekniği ve elektron demeti yöntemi olmak üzere iki farklı metotla yüzeyine demir katalizörü uygulanmıştır. Katalizörle kaplanan alttaşlar, demir oksit bileşiklerini yüzeyden uzaklaştırmak için düşük sıcaklıkta hidrojenle tavlama, grafitizasyon için yüksek sıcaklıkta vakum tavlama tabi tutulmuştur. Ayrıca, hidrojenin yüksek sıcaklıkta yüzey morfolojisine etkisinin araştırılması amacıyla,

elektron demeti ile ince film uygulanmış alttaş yüksek sıcaklıkta hidrojen tavlama tabi tutulmuştur. Hazırlanan numunelerin ilerleyen kısımlarda ayrıntıları verilen çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılarak yüzey morfolojileri incelenmiştir. Aşağıdaki şekilde deneysel çalışmaların şematik gösterimi verilmiştir:



Şekil 3.2: Deneysel çalışmaların şematik gösterimi.

3.2.1 SiC alttaş yüzeyinin hazırlanması

Penset ile bir köşesinden tutulan SiC alttaşları içinde etanol ($\geq 99,8\%$, Sigma Aldrich) bulunan beherglasa batırılarak 30 sn tutulmuştur. Sonrasında numuneler deiyonize su ile durulanmış, peçete (KIMTECH Science, Kimwipes, Delicate Task Wipers) üzerine alınarak kurumaları sağlanmıştır.

3.2.2 Katalizör uygulanması

Temizleme işleminin ardından numune yüzeylerine solüsyon tekniği ve elektron demeti yöntemi olmak üzere iki farklı metotla demir katalizör olarak uygulanmıştır.

3.2.2.1 Elektron demeti buharlaştırma ile katalizör ince film oluşturulması

Elektron demeti metodu ile katalizör uygulama UNAM bünyesindeki VAKSİS MIDAS (PVD-VAPOR-4S-E-BEAM) elektron demeti buharlaştırma cihazı kullanılarak yapılmıştır.

3.2.2.2 Solüsyon tekniği ile katalizör uygulanması

5 mM, 10 mM ve 20 mM $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck) ve etanol ($\geq 99,8\%$, Sigma Aldrich) solüsyonu PP kaplar içinde hazırlanmıştır. Kapların içine manyetik balık koyulmuş ve ağızları kapatılmıştır. Manyetik karıştırıcıya alınan kaplar 24 saat boyunca 600 rpm devirde karıştırılmıştır (Şekil 3.3 (a)). Isıtıcı plaka üzerine alüminyum folyo sarılmış ve sıcaklık 40°C 'ye ayarlanmıştır. Sıcaklık dengeye

geldiğinde SiC alttaşlar plaka üzerine alınmıştır. Her molarite değeri için 1 μ L solüsyon mikropipet kullanılarak çekilmiş, ısıtıcı plaka üzerinde bekleyen farklı SiC numunelerin üzerine uygulanmıştır (Şekil 3.3 (b)).

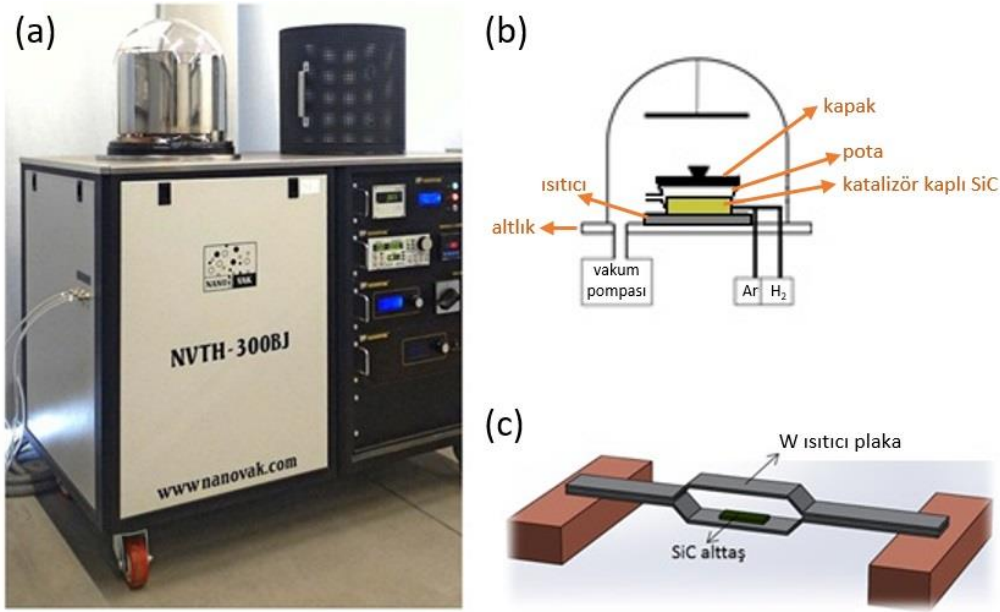


Şekil 3.3: (a) Kapaklı PP kap içindeki $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -etanol solüsyonunun 600 rpm devirde manyetik balıkla karıştırılırken ve (b) alüminyum folyo ile sarıldıktan sonra sıcaklığı 40°C 'ye ayarlanmış ısıtıcı plaka üzerine yerleştirilmiş SiC alttaşına mikropipetle 1 μ L solüsyon uygulanırken çekilmiş fotoğraflar.

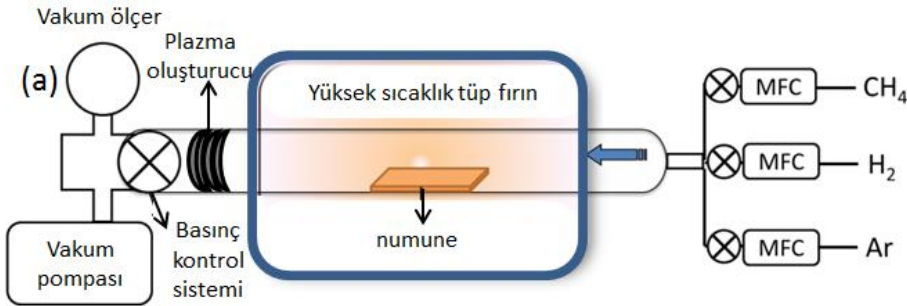
3.2.3 Ön ısıl işlem

Katalizör uygulanmış SiC alttaşların yüzeylerinde oluşan demir oksit bileşiklerini redüklemek için ön ısıl işlem uygulanmıştır. Bu işlem için metal plaka ısıtıcılı fırın ve kuvars tüplü fırın kullanılmıştır. Her iki sistemde de argon, hidrojen ve metan gazları için kütle-akış kontrol paneli bulunmaktadır. Bu panel yardımıyla sisteme 0,1 sccm hassasiyetinde gaz ve gaz karışımı verilebilmektedir. Şekil 3.4 (a)'da fotoğrafı verilen metal plaka ısıtıcılı fırında katalizör uygulanmış numuneler tungsten ısıtıcı plaka üzerine yerleştirilmiştir (Şekil 3.4 (c)). Isıtıcı plaka üzerinden akım geçirilerek tungsten plakaların ısınması sağlanmış, numunelerin sıcaklığı ise numunelerin

üzerine yerleştirilen ısı çift yardımı ile ölçülmüştür. Sistemin şematik gösterimi Şekil 3.4 (b)'de verilmiştir. Plaka ısıtıcılı fırın sisteme gaz verilmemesi durumunda 10^{-7} Torr basınçta vakum tutabilmektedir.

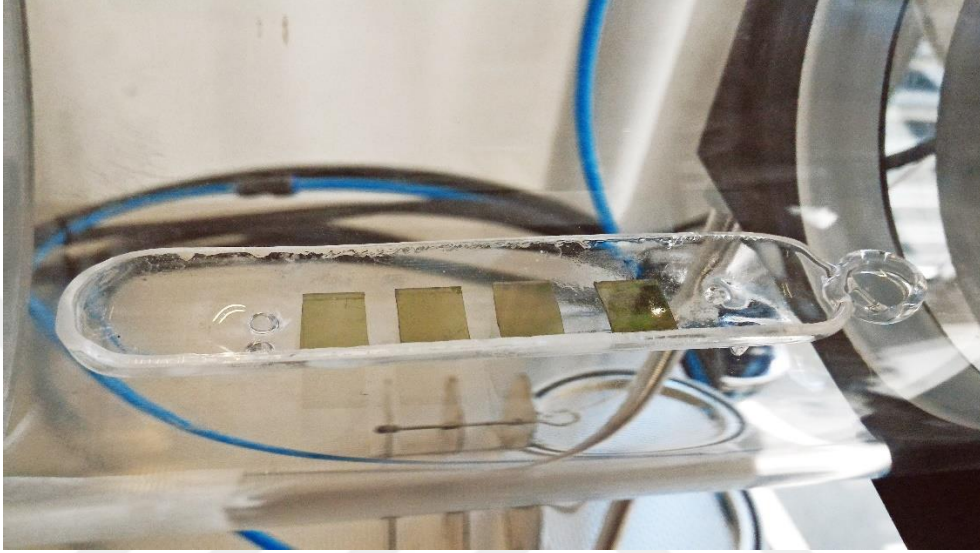


Şekil 3.4: Metal plaka ısıtıcılı fırının (a) fotoğrafı, (b) sistemin şematik gösterimi ve (c) plaka ısıtıcı kısmının şematik gösterimi.



Şekil 3.5: Kuvars tüplü fırının (a) sisteminin şematik gösterimi ve (b) fotoğrafı.

Şekil 3.5'te sistem şeması ve fotoğrafı verilen kuvars tüplü fırında işlem yapılan numuneler ise kuvars kayık üzerine konularak kuvars tüpün içine yerleştirilmiştir (Şekil 3.6). Kuvars fırın, sisteme gaz sağlanması durumunda 10^{-1} Torr basınçta vakum tutabilmektedir. Isıtmada kuvars fırın kullanıldığından, sistem en fazla 1100°C 'ye ısıtılabilir. Birincil ısıtma işlemi oksit bileşiklerini yüzeyden uzaklaştırmak için hidrojen ve argon gazı karışımı sistemlerden geçirilmiştir.



Şekil 3.6: Katalizör uygulanmasının ardından kuvars kayık üzerine yerleştirilmiş ve kuvars tüp fırının içine sürülen numunelerin yandan çekilmiş fotoğrafı.

3.2.4 Vakum dekompozisyonu ile karbon nanoyapı sentezi

Metal plaka ısıtıcı fırın ve kuvars tüplü fırın vakum dekompozisyonu (ikincil ısıtma işlemi) için kullanılmıştır. Metal plaka ısıtıcı fırın mekanik pompa ve turbo-moleküler pompa ile 10^{-7} Torr, kuvars tüplü fırın ise bir mekanik pompa ile 10^{-3} Torr basınçta vakum tutabilmektedir. Ön ısıtma işlemi sonrası numuneler, vakum altında dekompozisyon için belirlenen reaksiyon sıcaklıklarında belirlenen süre kadar bekletilmiştir. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra numuneler fırın içerisinde soğutulmuştur.

3.2.5 Deneysel parametreler

Yapılan deneylerde demir, SiC tek kristalli yüzeyine solüsyon tekniği ve elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile kaplanmış, numunelere birincil ve ikincil ısıtma işlemleri uygulanmıştır. Genel olarak, iki farklı katalizör kaplama yönteminde de birincil ısıtma işlemi sıcaklığı 625°C , işlem süresi 20 dk, sonrasında gelen ikincil ısıtma

işlem sıcaklığı 1100°C ve işlem süresi 30 dk olarak belirlenmiştir. Solüsyon tekniği ile katalizör uygulama yönteminde farklı molarite ve sıcaklık değerleri ile kullanılan fırının etkisi incelenmiştir. Elektron demeti ile ince film kaplama yönteminde farklı kaplama kalınlıklarının, ince filmin uygulandığı yüzeyin (C veya Si yüzeyi) etkisi araştırılmıştır. Bu katalizör uygulama metodunda ayrıca, tek basamakta, yüksek sıcaklıkta hidrojen tavlama ile oluşan yapılar da incelenmiştir.

Deneylerde genel olarak izlenen aşamalar aşağıdaki şemada özetlenmiştir:



Şekil 3.7: Deney akış şeması.

3.2.6 Malzeme karakterizasyon yöntemleri

Numunelerin, işlem öncesi ve sonrası yüzey karakterizasyonu SEM, EDX, XRD, XPS, Raman spektroskopisi gibi çeşitli görüntüleme ve spektroskopi teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

3.2.6.1 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX)

Numunelerin morfoloji analizi için, UNAM bünyesindeki Nova NanoSEM 430, FEI ve Nova NanoSEM 640, FEI SEM cihazları kullanılmıştır. Yüzeyde oluşan yapıların hassas bir şekilde incelenebilmesi için voltaj genel olarak 5 kV olarak seçilmiştir. EDX spektroskopisi içinse FEI SEM cihazının sistem ve programı kullanılmıştır.

3.2.6.2 Raman Spektroskopisi

Oluşan karbon yapıların Raman spektroskopisi analizi UNAM bünyesindeki WITec alpha 300 S cihazı ile yapılmıştır. Ölçümler 1 µm spot çapına sahip, Ar iyon lazeri (532 nm) ile gerçekleştirilmiştir. Alınan sonuçlar Origin Pro 9.0 programı ile düzenlenmiştir.

3.2.6.3 X-ışını difraksiyonu (XRD)

Yapıların XRD analizleri UNAM bünyesindeki PANalytical X'pert MPD cihazıyla yapılmış ve alınan sonuçlar Origin Pro 9.0 programı ile düzenlenmiştir.

3.2.6.4 X-ışını Foto-Elektron Spektroskopisi (XPS)

UNAM bünyesindeki K-alfa X-ışınına sahip Thermo Scientific XPS cihazı SiC alttaş üzerinde oluşan yapıların elemental analizi için kullanılmıştır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Solüsyon Tabanlı Katalizör Uygulamaları ile Elde Edilen Sonuçlar

4.1.1 Metal ısıtıcılı fırında tavlama çalışmaları

4.1.1.1 Solüsyon konsantrasyonu etkisi

5 mM, 10 mM ve 20 mM olarak hazırlanmış $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -etanol solüsyonu üç farklı örneğin Si ile sonlandırılmış yüzeylerine 1 μL uygulanmıştır. Numuneler, kaplama yapılan yüzey yukarıya bakacak şekilde tungsten ısıtıcı plakaya yerleştirilmiştir. Plakalar metal ısıtıcılı fırına konulduktan sonra H_2/Ar (10:50 sccm) gaz akışına tabi tutularak 625°C sıcaklıkta 20 dk boyunca hidrojende bekletilmiştir. Numuneler, birincil ısıl işlemde sonra 1100°C 'de 30 dk vakumda tutulmuştur. Bu işlemler sonrası elde edilen yüzeylerin SEM görüntüleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Yüzey homojenliğinin en iyi 5 mM ile hazırlanan numunede olduğu görülmüştür (Şekil 4.1 (a)).

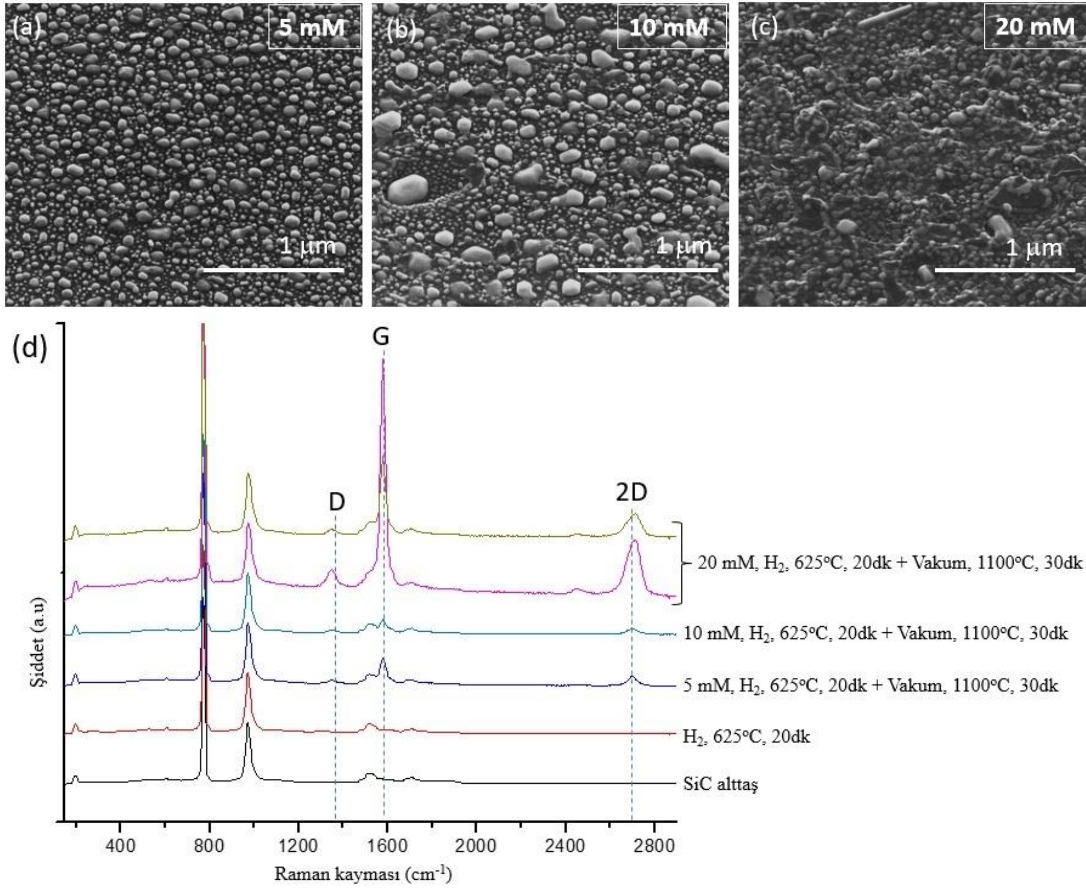
İşlemler sonrası yüzeyde karbon oluşumunu daha ayrıntılı şekilde incelemek amacıyla Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Raman spektroskopisinde elde edilen, farklı solüsyon konsantrasyonuna ait verilerin kıyas edilebilmesi için SiC alttaşından gelen 972 cm^{-1} 'deki pike göre normalizasyon yapılmıştır. 20 mM solüsyon kullanılarak hazırlanan örneğin farklı kısımlarından alınan Raman spektroskopi verilerinde karbon yapının yüzeyde farklı bölgelerde değişkenlik gösterdiği görülmüştür.

5 mM solüsyon kullanılarak hazırlanan örneğin yüzey homojenliğinin yüksek olması sebebiyle yüzeydeki oluşumları anlamak için sonraki çalışmalara bu molaritedeki solüsyon kullanılarak devam edilmesine karar verilmiştir.

4.1.1.2 Birincil ısıl işlem: redükleme (düşük sıcaklıkta hidrojen tavlama)

Numuneler işlemler için sisteme taşınırken havaya maruz kaldıkları için oluşan demir oksiti indirgemek amacıyla hidrojen tavlama gerekmektedir. 5 mM olarak hazırlanmış $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -etanol solüsyonu örneğin Si termine yüzeyine 1 μL

uygulanmıştır. Numune, katalizör uygulanan yüzey yukarıya bakacak şekilde tungsten plakaya yerleştirilmiştir. Numune plaka ısıtıcılı fırına yerleştirildikten sonra 625°C sıcaklıkta 20 dk H₂/Ar (10:50 sccm) gaz akışına tabi tutulmuştur. 625°C’de hidrojen tavlama işlemi sonrasında yüzeyden alınan SEM görüntülerinde yüzey morfolojisinin değiştiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.2 (b)). Raman verilerinin değerlendirilmesi için yüzeyde oluşabilecek olası bileşikler ve bunların Raman spektroskopisi kayma değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1: Solüsyon tekniği ile kaplanmış numunelerde solüsyon konsantrasyonunun etkisi: SiC numunenin Si termine yüzeyine (a) 5 mM (b) 10 mM (c) 20 mM Fe(NO₃)₃.9H₂O-etanol solüsyonu uygulanarak hazırlanmış, 625°C’de 20 dk ön ısıtım uygulanmasının ardından 1100°C’de 30 dk vakum tavlama yapılmış numunelerin SEM görüntüleri ve (d) Raman spektroskopisi.

Raman spektroskopisi çalışmalarında yaklaşık 247 cm⁻¹ ve 400 cm⁻¹ civarında da yeni pik oluşumları kaydedilmiştir (Şekil 4.2 (c)). Bu oluşumlar demir silisit ve demir oksit bileşiklerinin varlığına işaret etmektedir (Çizelge 4.1). Yapılan XRD analizinde SiC’ten gelen piklerin baskın olması sebebiyle, ilk etapta yeni pik oluşumu gözlemlenememiştir (Şekil 4.2 (d)). Bu yüzden XRD verilerinde SiC’ten gelen

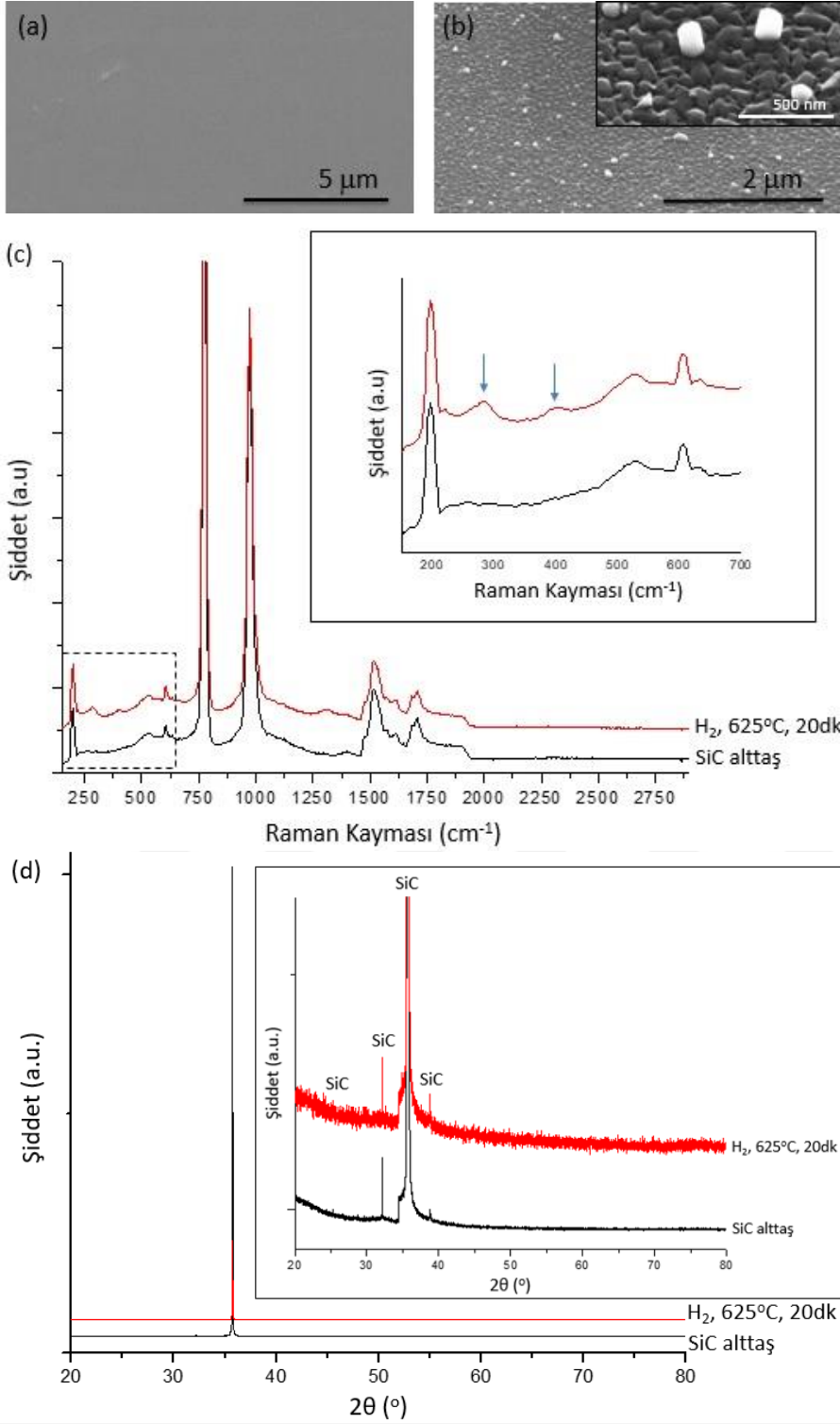
$2\theta=35^\circ$ 'deki pike göre normalizasyon yapılmış; piklere yaklaşarak, işlem yapılmamış SiC ile birincil ısıtma sonrası SiC numune üzerinden alınmış XRD sonuçları kıyas edilmiştir. Bu bileşik katmanlarının çok ince ya da yüzeyde homojen dağılmamış olması sebebiyle XRD analizinin yapıldığı bölgede bu bileşiklere rastlanmamıştır (Şekil 4.2 (d)).

4.1.1.3 İkincil ısıtma işlemi: grafitizasyon (yüksek sıcaklıkta vakum tavlama)

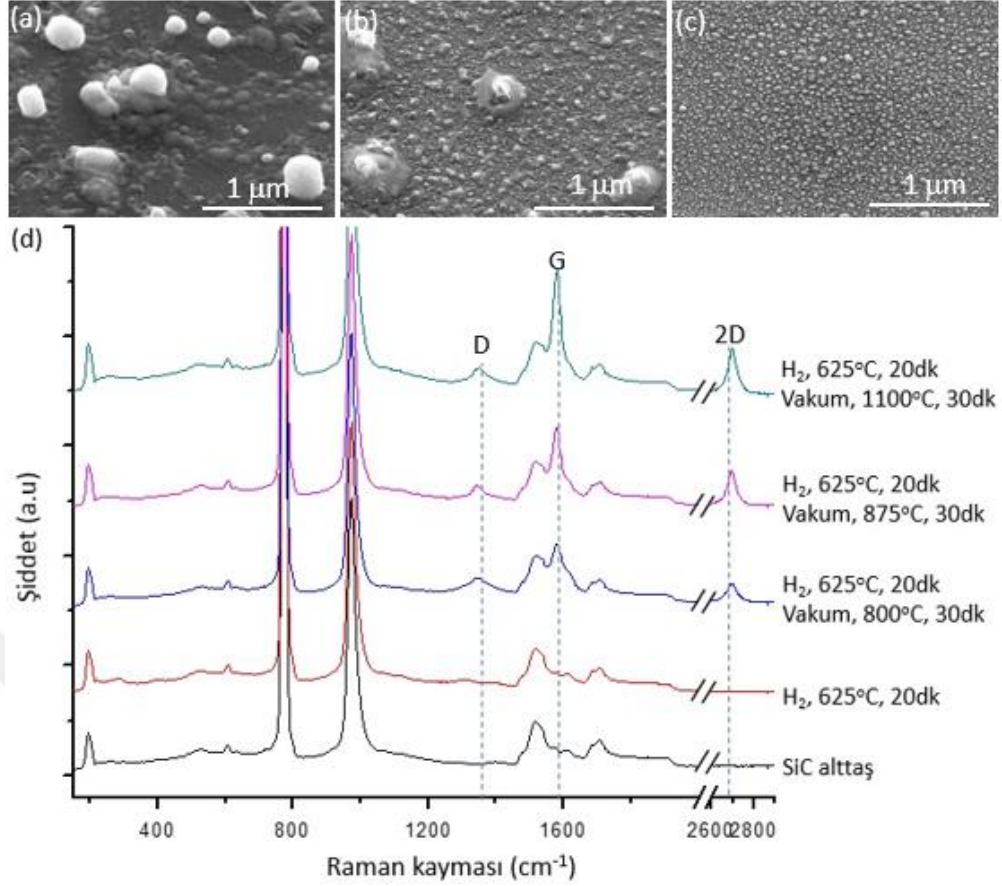
Redükleme işleminden sonra sıcaklığın etkisini çalışmak amacıyla, numuneler 800°C , 875°C ve 1100°C sıcaklıklarda 30 dk boyunca ikinci ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 4.3'te verilen SEM görüntülerinde 1100°C 'de vakum tavlama uygulanmış numunede yüzeyin homojen olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.3 (c)). Raman spektroskopisi sonuçlarında tavlama sıcaklığının artışıyla birlikte karbon yapı oluşumunun da arttığı gözlemlenmiştir. Oluşan karbon yapının düzenliliğini değerlendirmek amacıyla Raman spektroskopisi verilerinden, düzensizlik pikinin grafitik pik şiddetine oranı (I(D)/I(G)) ölçülmüştür. 1100°C 'de vakum tavlama uygulanmış numunenin I(D)/I(G) oranı 0,13 iken, 875°C 'de bu oran 0,17 ve 800°C 'de 0,27'dir. Bu orana göre, vakum tavlama sıcaklığı arttıkça düzensizlik derecesinin düştüğü ve oluşan karbon yapının daha düzenli olduğu anlaşılmıştır (Şekil 4.3 (d)).

Çizelge 4.1: Raman spektroskopisi kayma değerleri.

Bileşik	Raman Spektroskopisi Kayma Değerleri	Referans
Fe_xO_y	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: 225, 299, 412, 613 cm^{-1} (güçlü pik) [44] 247, 497 cm^{-1} (zayıf pik) [45] $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: 350, 500, 700 cm^{-1} [44] 365, 511, 700 cm^{-1} [45] Fe_3O_4 : 538, 668 cm^{-1} [44]	[44] [45]
Fe_xSi_y	$\beta\text{-FeSi}_2$: 171, 190, 199, 247 cm^{-1} [46] Fe_3Si, Fe_5Si_3 : 1360, 1580, 1620 cm^{-1} [47] FeSi : 177, 201, 7, 299, 304, 5 cm^{-1} (zayıf pik) [48] 194, 3, 248, 8 cm^{-1} (güçlü pik) [48]	[46] [47] [48]
Fe_xC_y	Fe_3C : 1350, 1580, 2710 cm^{-1} [49] 1375, 1580 cm^{-1} [50] $\text{Fe}_{x-1}\text{C}_x$, (x=0.21, 0.26, 0.45, 0.72): 1410, 1570 cm^{-1} [51]	[49] [50] [51]



Şekil 4.2: Solüsyon tekniği ile 5 mM kaplanmış numunede birincil ısı işlemin etkisi: (a) SiC numunenin Si termine yüzeyinin solüsyon uygulanmamış ve işlem görmemiş yüzeyinin ve (b) 5 mM Fe(NO₃)₃.9H₂O-etanol solüsyonu uygulandıktan sonra 625°C sıcaklıkta 20 dk H₂/Ar (10:50 sccm) birincil ısı işleme maruz bırakılan yüzeyinin SEM görüntüsü, (c) Raman spektroskopisi ile (d) XRD spektrası.



Şekil 4.3: Solüsyon ile kaplanmış numunelerde ikincil ısıtılmanın etkisi: (a) 5 mM $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -etanol solüsyonu ile kaplanmış SiC numunenin Si termine yüzeyine 625°C'de 20 dk birincil ısıtılma uygulanmasının ardından 30 dk (a) 800°C, (b) 875°C ve (c) 1100°C'de vakum tavlama yapılmış SEM görüntüleri ve (d) Raman spektroskopi sonuçları.

Proses esnasında yüzeyde oluşan yapıların ayrıntılı şekilde çalışılabilmesi için, 1100°C'de 20 dk vakum tavlama tabii tutulan numunenin XRD ve XPS analizleri de yapılmış, ve bu analizlerde yüzeyde WC ve W_2C bileşiklerine rastlanmıştır (Şekil 4.4, Şekil 4.5).

Şekil 4.5 (a)'da işlem öncesi yüzey üzerindeki oksit tabakasının ve SiC'in pikleri görülmektedir. Şekil 4.5 (a)'da verilen işlem öncesi C 1s spektrumu ile (b)'deki işlem sonrası C 1s spektrumu kıyas edildiğinde, 284.6 eV'de görülen sp^2 -C piki yüzeydeki grafen oluşumunu göstermektedir. İşlem öncesi ve sonrası Si 2p spektrumuna bakıldığında 101.5 eV'de görülen SiC pikinin ısıtılma sonrasında şiddetinin düştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 4.5 (d)). İşlem sonrası W 4f spektrumu da yüzeyde WO ve WC bileşiklerinin varlığını göstermektedir (Şekil 4.5 (c)). Tungstenin yüksek sıcaklıkta tungsten ısıtıcı plakadan geldiği düşünülmektedir.

Solüsyon tekniği ile plaka ısıtıcılı sistemde yapılan deneylerde yüzeyde karbon yapı oluşumunun yanı sıra ısıtıcı plakadan tungsten geldiği XRD ve XPS çalışmaları ile gösterilmiştir. Bu durumda yalnız demirin yüzeydeki etkisinin anlaşılması zor olacağından, tungsten kirliliğini engellemek için tavlama işleminin kuvars tüplü fırında yapılmasına karar verilmiştir.

4.1.2 Kuvarz tüplü fırın kullanılarak yapılan tavlama çalışmaları

5 mM Fe(NO₃)₃.9H₂O-etanol solüsyonu örneğin Si ve C termine yüzeylerine 1 µL uygulanmıştır. Numuneler 625°C sıcaklıkta 20 dk H₂/Ar (10:50 sccm) gaz akışına tabi tutulduktan sonra 1100°C sıcaklıkta 30 dk vakum tavlama uygulanmıştır.

Kuvars tüplü fırında yapılan çalışmaların SEM görüntülerinde elde edilen yapıların yüzey boyunca homojen olmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.6 (a)-(d)). C termine yüzeye göre nispeten daha homojen görünen Si termine yüzeyden alınan Raman spektroskopisi sonucunda da yüzeyde bir karbon oluşumu görülmemiştir (Şekil 4.6 (e)).

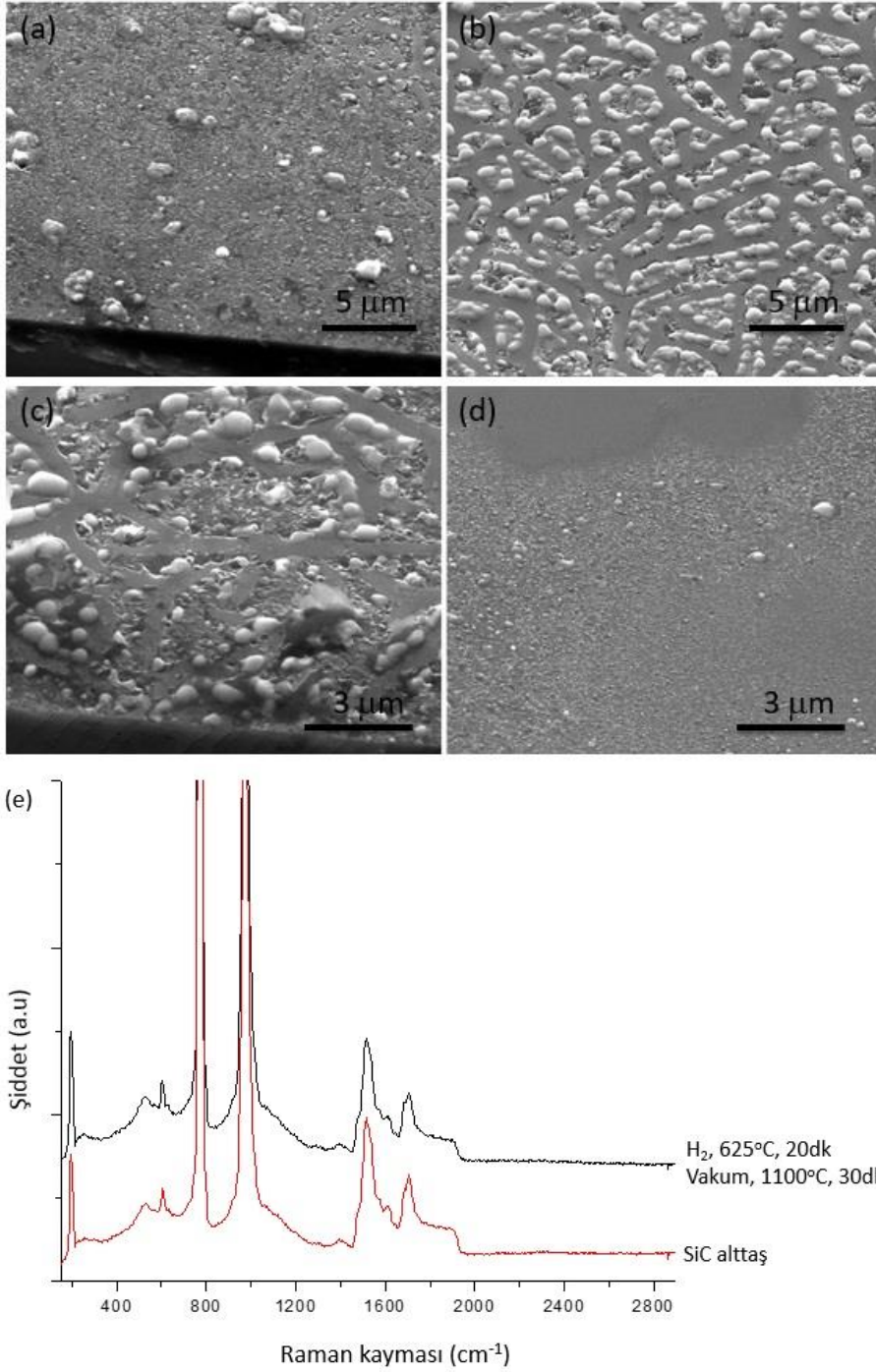
Solüsyon tekniği ile demir kaplama çalışmalarında kuvars tüplü fırın sisteminde homojenlik sağlanamaması sebebiyle, demirin SiC'in grafitizasyonuna etkisini inceleyebilmek için çalışmalara homojen kaplama sağlayacak elektron demeti yöntemi ile kuvars tüplü fırında devam edilmesine karar verilmiştir.

4.2 E-demeti Kullanılarak Yüzeye Demir Uygulamaları ile Elde Edilen Sonuçlar

4.2.1 Birincil ısıtma işlemi: redükleme (düşük sıcaklıkta hidrojen tavlama)

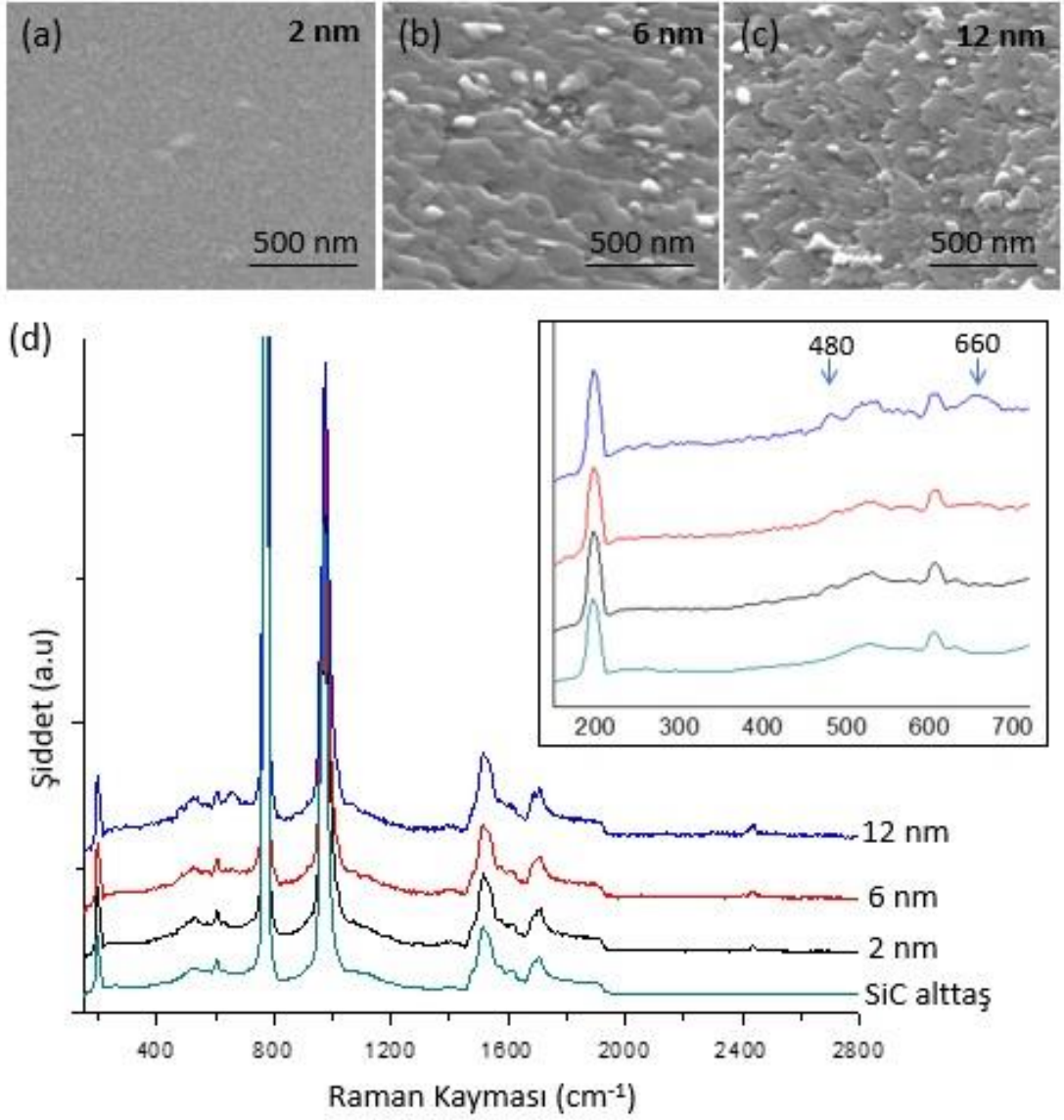
Kalınlık etkisini çalışmak amacıyla, SiC numunelerin yüzeyi elektron demeti yöntemi ile 2 nm, 6 nm ve 12 nm kalınlıklarda demir ile kaplanmıştır. Numuneler kuvars tüp fırına konularak birincil ısıtma işlemi (düşük sıcaklıkta hidrojen tavlama) yapılmıştır. Bu işlem, numuneler 625°C sıcaklıkta 20 dk boyunca 15 sccm hidrojen ve 50 sccm argon karışımına tabi tutularak gerçekleştirilmiştir. Belirtilen süre sonunda gaz akışı kesilmiş ve numuneler soğumaya bırakılmıştır. Farklı kalınlıklardaki numunelerin hidrojen tavlama sonrası oluşan yüzey morfolojileri Şekil 4.7 (a)-(c)'de verilmiştir. 12 nm ince film uygulanan numunenin yüzeyinde daha belirgin ve geometrik açılara sahip oluşumlar görülmektedir. Raman

spektroskopisinde görülen, 200 cm^{-1} ve 660 cm^{-1} aralığında oluşan küçük piklerin yüzeyde oluşan demir, oksijen ve silisyum bileşiklerinden geldiği düşünülmektedir.



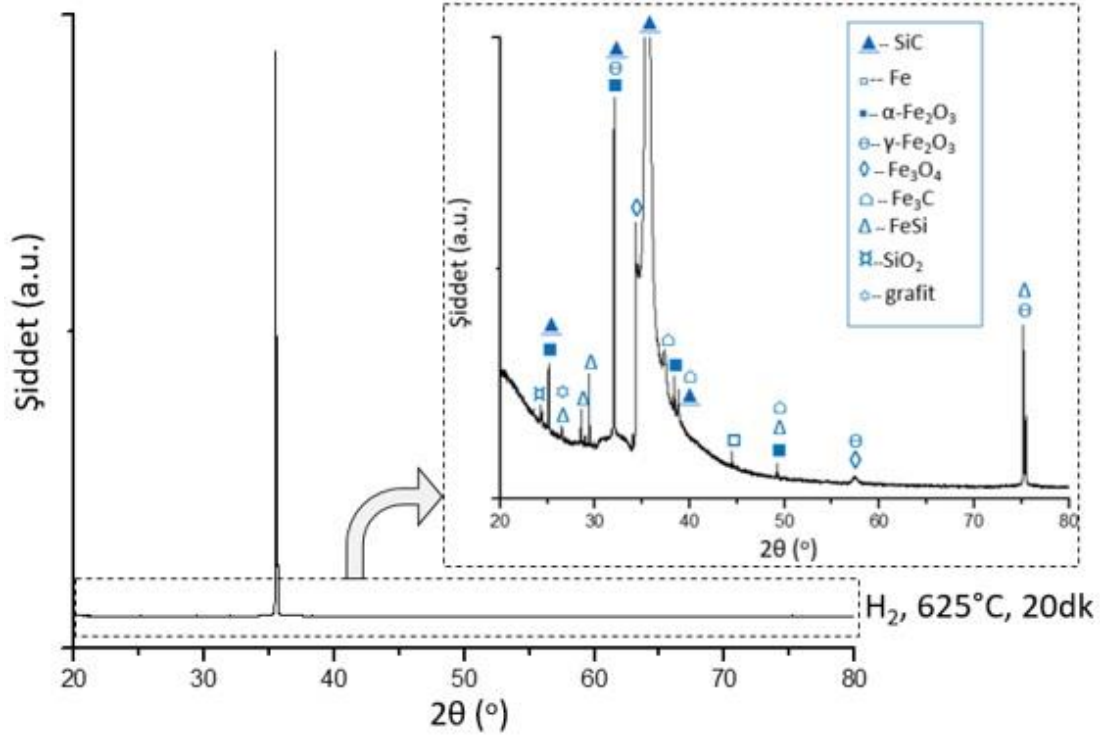
Şekil 4.6: Solüsyon tekniği ile kaplanmış numunelerde karbon yapı oluşumu: (a), (b) Si yüzeyine (c), (d) C yüzeyine 5 mM $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -etanol solüsyonu uygulandıktan sonra 625°C sıcaklıkta 20 dk H_2/Ar (10:50 sccm) ve 1100°C sıcaklıkta 30 dk vakum tavlama uygulanan numunelerin SEM görüntüleri ve (e) Si yüzeyin Raman spektroskopi sonuçları.

Bu bileşikler yüzeyde ince bir tabaka halinde oluştuğu için şiddetleri oldukça düşüktür ve en belirgin 12 nm demir kaplanmış numunede görülmektedir.



Şekil 4.7: Elektron demeti metodu ile kaplanmış numunede birincil ısıtma işleminin etkisi:(a) 2nm (b) 6nm (c) 12 nm kalınlıklarda Fe ile kaplanan C terminine yüzeylerinin 625°C’de 20 dk hidrojen tavlama sonrasında yüzeylerinin SEM görüntüleri ve (d) Raman spektroskopisi sonuçları.

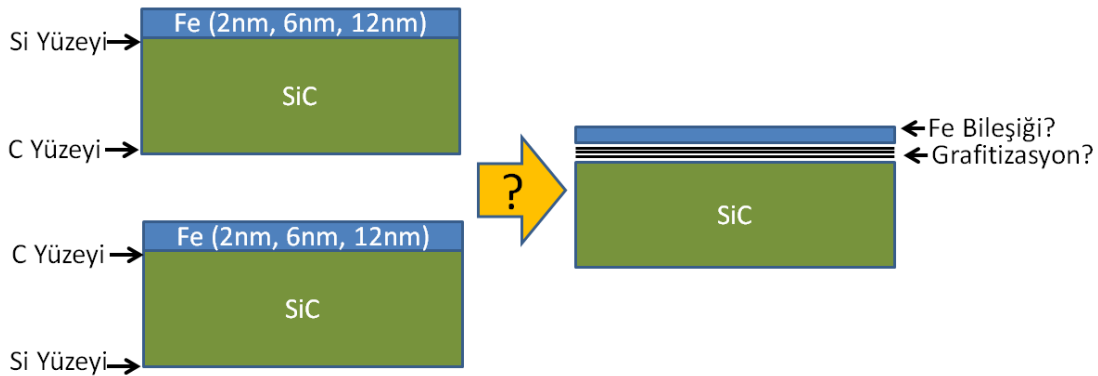
12 nm ince film kaplanmış numunede daha belirgin biçimde görülen bileşiklerin daha ayrıntılı analizi için XRD çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.8’de gösterildiği üzere elde edilen verilerde bileşiklerin pik şiddetlerinin SiC piklerinin şiddetinin yanında oldukça düşük olmasından dolayı spektrumun pik şiddetleri büyütülerek bu piklere yaklaşılmıştır. Bu sebeple $2\theta=35^\circ$ ’deki SiC pikinin bir kısmı kesik görünmektedir (Şekil 4.8). XRD analizinde yüzeyde demirin oksijen, karbon ve silisyum ile yaptığı bileşikler, SiO_2 ve grafit oluşumu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.8: Elektron demeti metodu ile kaplanmış numunede birincil ısıl işlemin etkisi: 12 nm Fe ile kaplanan numunenin 625°C’de 20 dk hidrojen tavlama sonrasında yüzeyinden alınan XRD spektrumu ve spektrumun pik şiddetleri büyütülerek yaklaşılmış hali.

4.2.2 İkincil ısıl işlem: grafitizasyon (yüksek sıcaklıkta vakum tavlama)

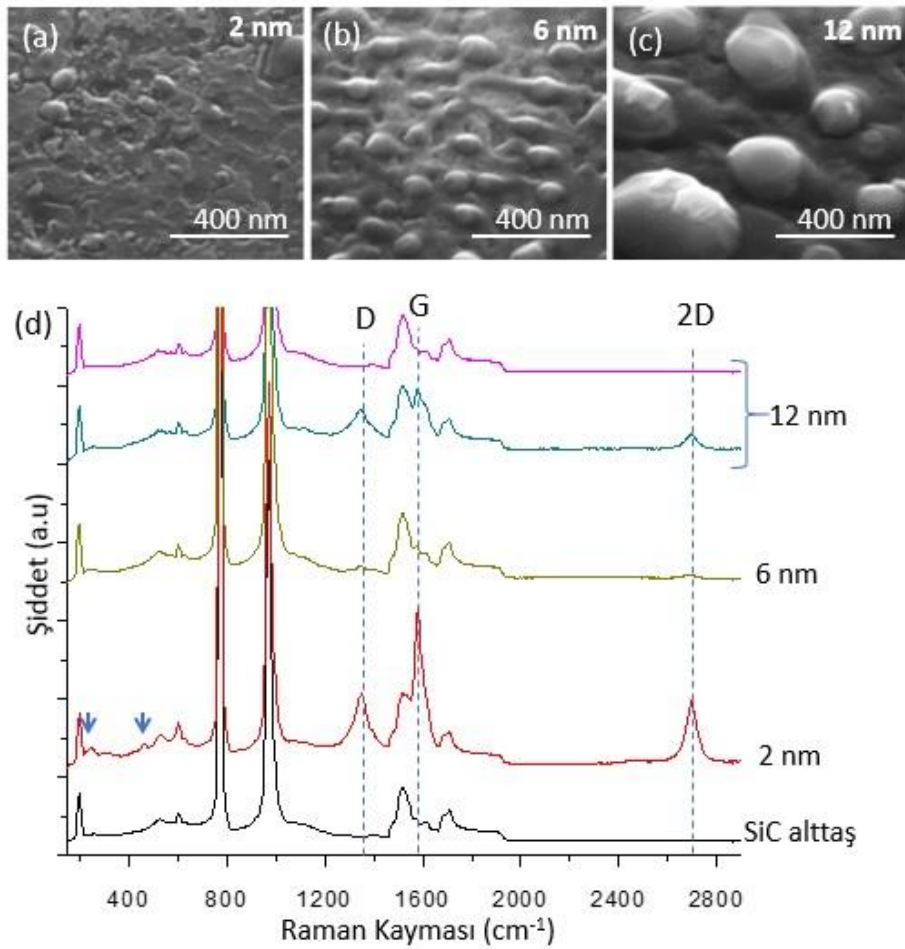
Demir ince filmlerin, vakum tavlama ile SiC dekompozisyonunda farklı katalizör kalınlıklarının ve yüzey terminasyonunun etkilerinin incelenmesi amacıyla çalışmalar Şekil 4.9’da verilen şekilde yapılmıştır. Yani SiC tek kristalli alttaşın hem Si termine hem de C termine yüzeyleri farklı kalınlıklarda Fe ile kaplanmıştır.



Şekil 4.9: SiC’in Si ve C termine yüzeylerinde e-demeti yöntemi ile farklı kalınlıklarda Fe uygulanması.

4.2.2.1 SiC alttaşın silisyum yüzeyindeki değişimler

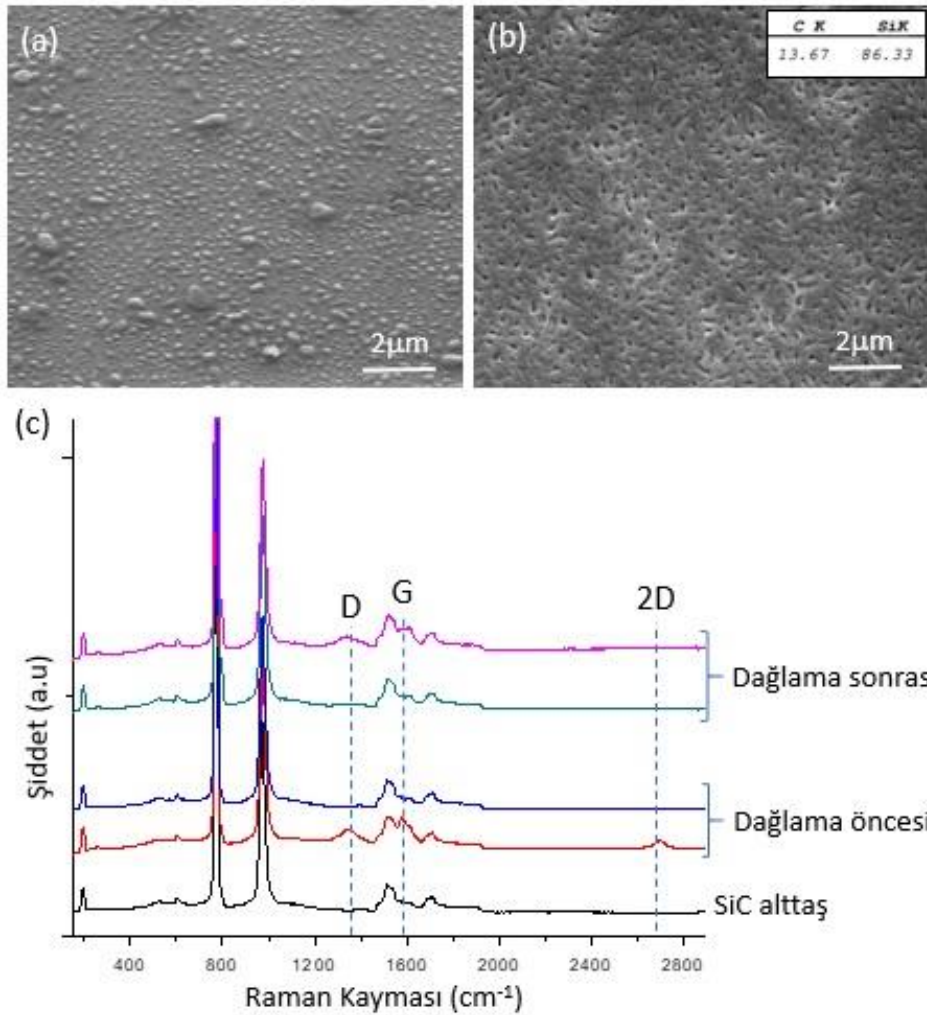
SiC'in Si termine yüzeylerine 2 nm, 6 nm ve 12 nm kalınlıklarda kaplama yapıldıktan sonra, hidrojen ısıtışının ardından ikincil ısıtış işlem uygulanmıştır. Oluşan yapıların morfolojisi Şekil 4.10 (a)-(c)'de gösterilmiştir. SEM görüntülerine göre kaplama kalınlığındaki artış ile yüzeyde adacıklanma görülmüştür. 12 nm kaplanmış örneğin farklı bölgelerinden alınan Raman spektroskopisi sonuçları, karbon yapı oluşumunun yüzey boyunca sürekli olmadığını göstermektedir. Öte yandan karbon oluşumu 2 nm ince filmde en belirgindir ve 6 nm kalınlıkta ince film uygulanan örnekte karbon oluşumu kaydedilmemiştir (Şekil 4.10 (d)).



Şekil 4.10: Elektron demeti yöntemiyle Si termine yüzeyleri kaplanmış numunelerde ikincil ısıtış işlemin etkisi: (a) 2 nm (b) 6 nm (c) 12 nm kalınlıklarda Fe ile kaplanan Si termine yüzeylerinin ikincil ısıtış işlem sonrası SEM görüntüleri ve (d) Raman spektroskopisi sonuçları.

12 nm Fe kaplandıktan sonra birincil ve ikincil ısıtış işlem gören numunenin yüzeyindeki demir ve demir bileşiklerinin oluşumunu anlayabilmek için numune HF:HNO₃:H₂O (1:1:2) asit çözeltisi ile dağlanmış. Bu asit çözeltisi genel olarak,

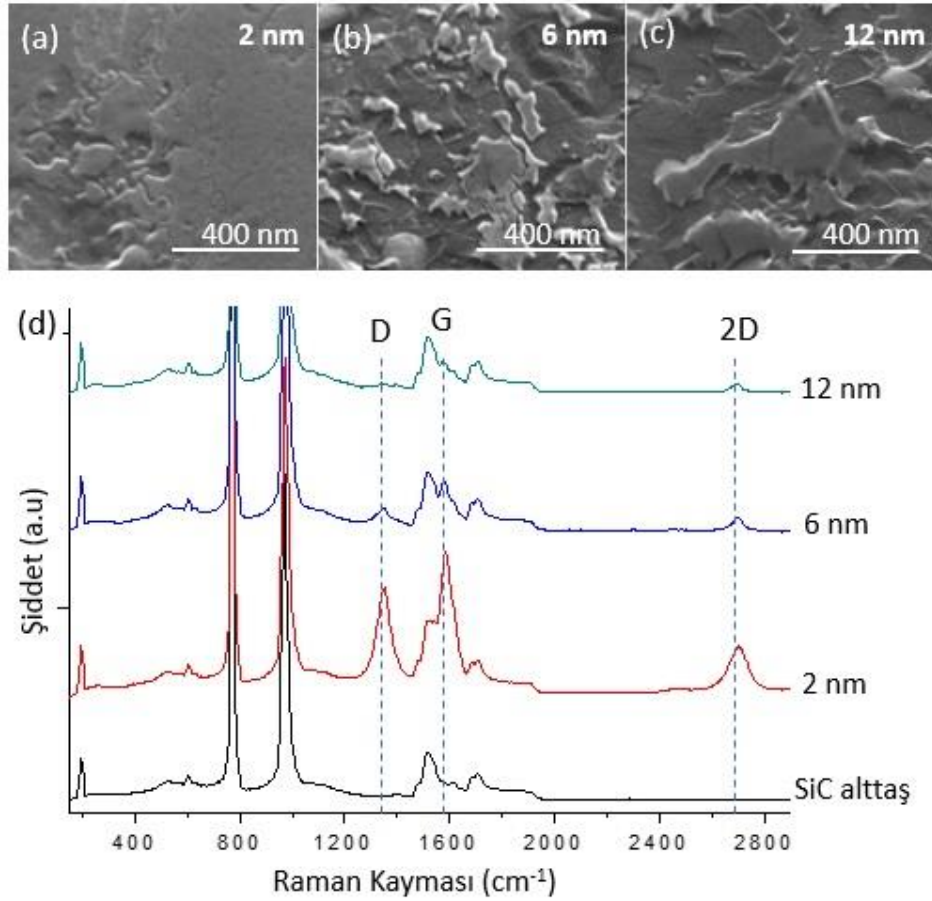
demir, demir silisit bileşiklerinin seçici olarak yüzeyden uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Asitle dağlama sonrası SEM yüzey görüntüsü ve Raman spektroskopisi sonucu Şekil 4.11’de verilmiştir. Dağlama sonrası yüzeyde delikli yapı oluşumu dikkat çekmektedir (Şekil 4.11 (b)). Dağlama öncesi ve sonrası SEM görüntülerine bakıldığında bu deliklerin, dağlama öncesi oluşan topaklar olduğu ve asit dağlama sonucu yüzeyden uzaklaştırıldığı düşünölmektedir. Ayrıca dağlama sonrası numuneden alınan EDX sonucuna göre de yüzeyde yalnızca Si ve C atomuna rastlanmıştır. Bu sebeple birincil ve ikincil ısıl işlem sonucu yüzeyde oluşan adacıkların demir bileşiği olduğu sonucuna varılmıştır. Dağlama sonrası yüzeyin farklı bölgelerinden alınan Raman spektroskopisi verilerine göre demir bileşikleri dağlandıktan sonra arayüzeyde net bir karbon oluşumuna rastlanmamıştır.



Şekil 4.11: Elektron demeti yöntemiyle Si termine yüzeyleri kaplanmış numunelerde asit dağlamanın etkisi: (a) 12 nm Fe kaplandıktan sonra birincil ve ikincil ısıl işleme tabi tutulan numunenin (b) asit dağlama sonrası SEM görüntüsü ve (c) Raman spektroskopisi sonucu.

4.2.2.2 SiC alttaşın karbon yüzeyindeki değişimler

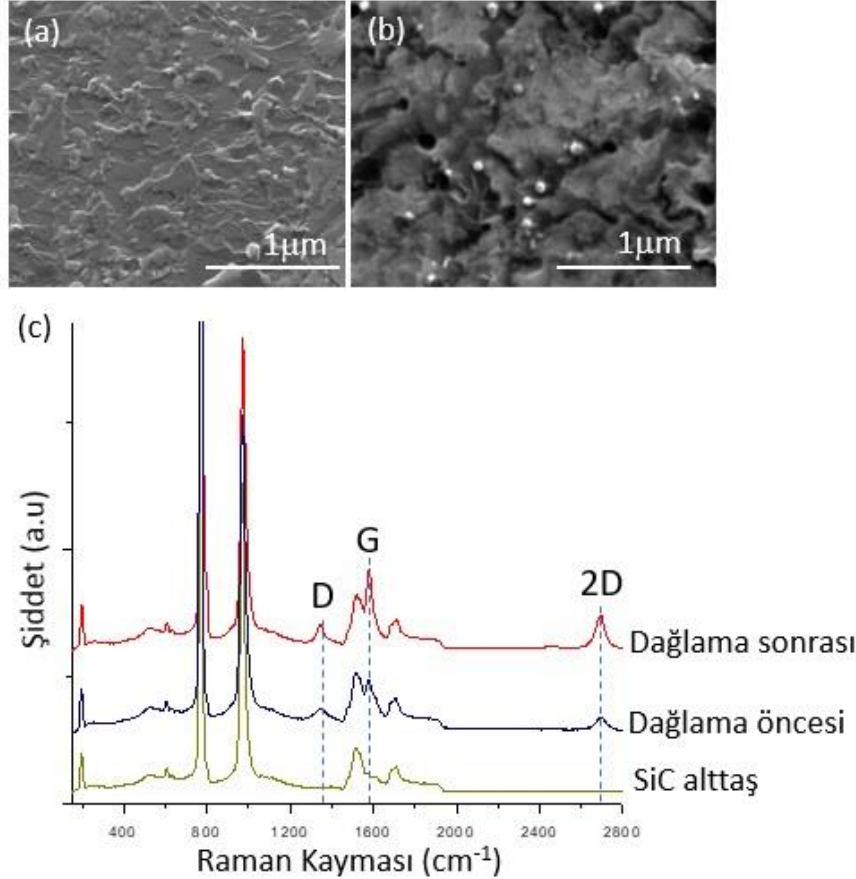
SiC'in C termine yüzeylerinin elektron demeti yöntemi ile 2 nm, 6 nm ve 12 nm kalınlıklarında kaplanmış, 625°C'de 20 dk hidrojen ısıtma işlemi izleyen 1100°C'de 30 dk vakum ısıtma işlemi sonrası oluşan yapıların morfolojisi Şekil 4.12 (a)-(c)'de verilmiştir. Raman spektroskopisi sonuçlarında (Şekil 4.12 (d)) karbon yapı oluşumu en belirgin şekilde 2 nm kaplanmış örnekte görülmüştür. Ayrıca, katalizör kalınlığının artışıyla yüzeydeki karbon yapı oluşumunun azaldığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak iki farklı ihtimal düşünülmüştür; ya kaplama kalınlığının artışı ile karbon yapı oluşumu azalmakta ya da oluşum Fe-SiC arayüzünde gerçekleşmektedir.



Şekil 4.12: Elektron demeti yöntemiyle C termine yüzeyleri kaplanmış numunelerde ikincil ısıtma işleminin etkisi: (a) 2 nm (b) 6 nm (c) 12 nm kalınlıklarda Fe ile kaplanan C termine yüzeylerinin ikincil ısıtma işlemi sonrası SEM görüntüleri ve (d) Raman spektroskopisi sonuçları.

Bu sebeple, 12 nm Fe kaplanarak ısıtma işlemi gören numunenin (Şekil 4.13 (a)), yüzeyindeki demir ve demir bileşiklerini yüzeyden kaldırabilmek ve SiC demir arayüzünü incelemek amacıyla, numune HF:HNO₃:H₂O (1:1:2) asit çözeltisi ile

dağlanmıştır. Asitle dağlama sonrası yüzeyden alınan SEM görüntüsü Şekil 4.13 (b)'de verilmiştir. Şekil 4.13 (c)'de verilen Raman spektroskopi sonucuna göre dağlama sonrası yüzeyde (SiC/Fe arayüzünde) karbon yapı görülmektedir. Asit dağlama sonrasında karbon oluşumunun yüzeyde gözlemlenmesi, karbon oluşumunun Fe ve SiC arayüzünde gerçekleştiğini göstermektedir.



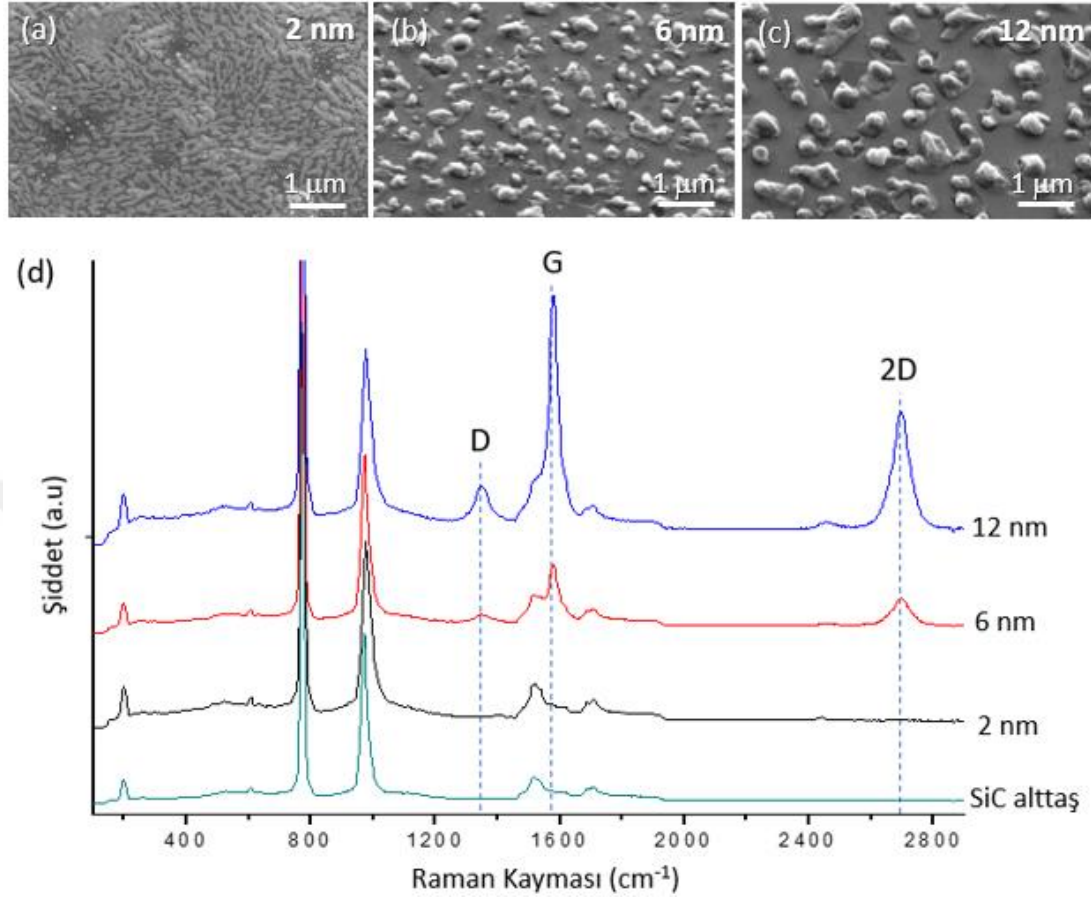
Şekil 4.13: Elektron demeti yöntemiyle C termine yüzeyleri kaplanmış numunelerde asit dağlamanın etkisi: (a) 12 nm Fe kaplandıktan sonra birincil ve ikincil ısıl işleme tabi tutulan numunenin (b) asit dağlama sonrası SEM görüntüsü ve (c) Raman spektroskopi sonucu.

4.2.3 Tek basamaklı ısıl işlem: hidrojende yüksek sıcaklık tavlaması

Ayrı ayrı gerçekleştirilen hidrojen ısıl işlem ve yüksek sıcaklık vakum tavlaması yerine 2 nm, 6 nm ve 12 nm demir kaplanmış numuneler direkt olarak 1100°C'de 30 dk H₂/Ar (15:50 sccm) gaz akışına tabi tutulmuştur. Böylece yüksek sıcaklıktaki tavlama sırasında da demir oksit oluşumunun minimize edilmesi beklenmektedir.

2 nm, 6 nm ve 12 nm demir kaplanmış SiC numunelerin 1100°C'de 30 dk H₂/Ar (15:50 sccm) gaz akışında tavlama sonrası yüzey morfolojileri Şekil 4.14 (a)-

(c)'de verilmiştir. Şekil 4.14 (d)'de verilen Raman spektroskopi sonucuna göre, kaplama kalınlığının artışı yüzeydeki karbon yapı oluşumunu artırmaktadır.

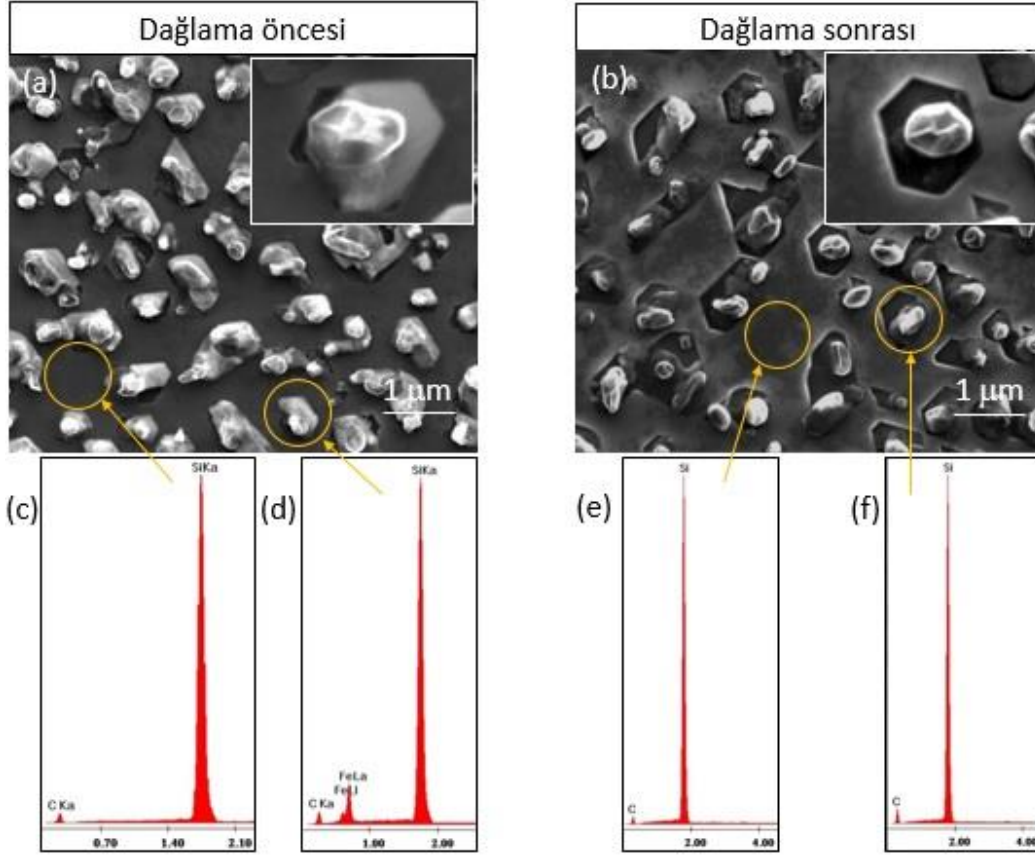


Şekil 4.14: (a) 2 nm (b) 6 nm (c) 12 nm kalınlıklarda Fe ile kaplanan C terminine yüzeylerinin 1100°C'de 30 dk hidrojen ısıl işlemi (H₂/Ar (15:50 sccm)) sonrası SEM görüntüleri ve (d) Raman spektroskopi sonucu.

6 nm ve 12 nm kaplı numunelerin tavlama sonrasında yüzeylerinde oluşan altıgen yapılar ve içlerindeki topak yapılar dikkat çekmektedir. SiC'ün asitle dağlama çalışmalarından altıgen çukur oluşumunun dislokasyonları gösterdiği bilinmektedir. Dolayısıyla bu hatalı bölgelerde reaksiyonun daha hızlı olması beklenmektedir. Bu durumda, altıgenlerin içlerinde grafitizasyonun seçici olarak daha hızlı olduğu ve açığa çıkan karbon yapının da topak oluşturduğu düşünülmektedir.

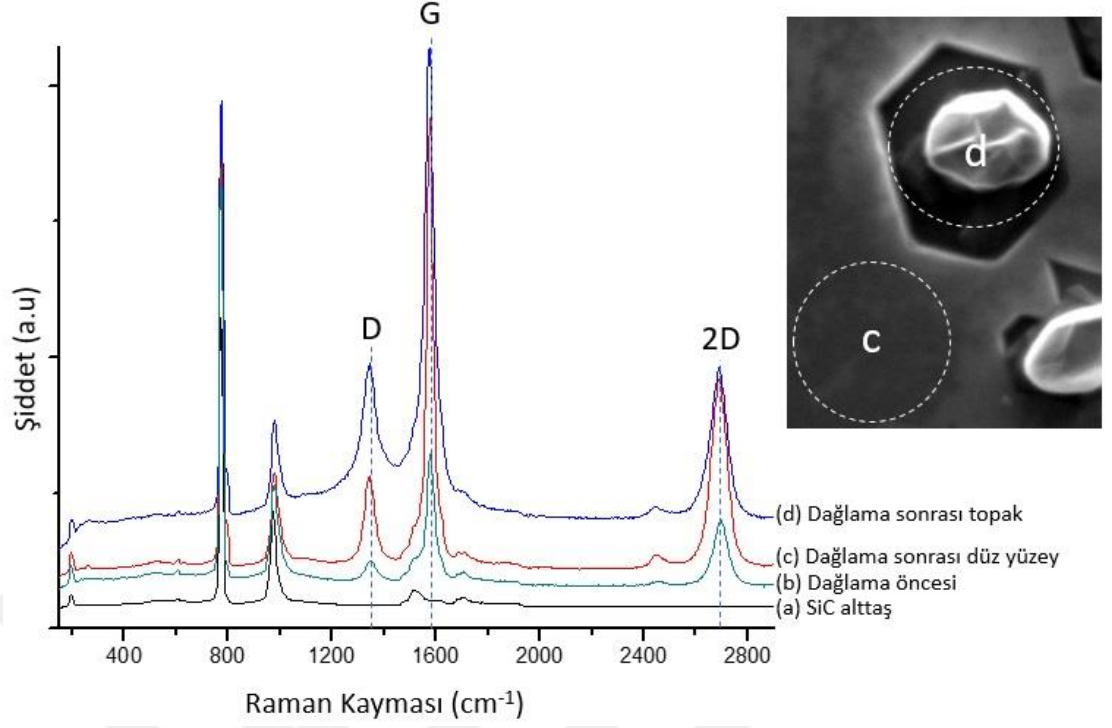
Yüzeydeki karbon oluşumu ve demir bileşiklerinin varlığını anlamak için 12 nm kaplanarak işleme tabi tutulmuş numune HF:HNO₃:H₂O (1:1:2) asit çözeltisi ile dağlanmıştır. Dağlama öncesi alınan EDX verilerinde, yüzeyde yalnızca C ve Si pikleri gözlemlenirken (Şekil 4.15 (c)), altıgen yapının içinde görünen beyaz topak üzerinden alınan veride demirin varlığı görülmüştür (Şekil 4.15 (d)). Dağlama sonrası, yüzeyden ve altıgen yapı içindeki beyaz topak üzerinden alınan EDX

verilerinde ise, asit dağlama işlemi ile demirin uzaklaştırıldığı ve karbon yapıların yzeyde kaldığı g3r3lm3řt3rd3đ (şekil 4.15 (e) (f)).



şekil 4.15: Elektron demeti y3ntemiyle kaplandıktan sonra y3ksek sıcaklıkta hidrojen uygulanmış numunelerde asit dağlamanın etkisi: (a) C termine yzeyi 12 nm Fe kaplandıktan sonra 1100°C’de 30 dk hidrojen altında tavlanan numunenin (b) asit dağlama sonrası SEM g3r3nt3řs3, (c) asit dağlama 3ncesi yzeyden ve (d) beyaz topak 3zerinden alınan EDX sonu3ları, (e) dağlama sonrası yzeyden ve (f) beyaz topak 3zerinden alınan EDX sonu3ları.

Ayrıca, şekil 4.15 (a) ve (b)’de dağlama 3ncesi ve sonrası SEM g3r3nt3şleri verilen numuneler kıyaslandığında, asitle dağlamanın altıgen yapılar i3indeki beyaz şeffaf yapıları g3t3rd3đ3đ, yalnızca beyaz topakların altıgen yzeyde kaldığı g3r3lmektedir. Bu bulgular ışığında, beyaz şeffaf yapıların demir bileşikleri olduğu, karbonun ise yzeyde, d3z ve topak olarak iki farklı morfolojide bulunduğu anlaşılmaktadır. Dağlama sonrası d3z yzeyden ve topak 3zerinden alınan Raman spektroskopisi verileri topak yapının da karbon olduğunu doğrular niteliktedir (şekil 4.16 (c) (d)).



Şekil 4.16: Elektron demeti yöntemiyle kaplandıktan sonra yüksek sıcaklıkta hidrojen uygulanmış numunelerde asit dağlamanın etkisi: Asit dağlama sonrası yüzey ve topak üzerinden alınan Raman spektroskopisi sonuçları.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında yapılan çalışmada katalizör olarak demir kullanımının SiC dekompozisyonuna etkisi araştırılmıştır. Bu bağlamda demir, SiC yüzeyine öncelikle solüsyon tekniği kullanılarak uygulanmıştır. SiC tek kristal alttaşı üzerine farklı molarite değerlerinde solüsyonlar uygulanarak ısıtılma tabii tutulmuş, her bir işlem sonucunda yüzey morfolojilerindeki değişim incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda uygulanan ikincil ısıtılma işlem sonuçları kıyas edildiğinde, 1100°C’de ikincil ısıtılma işlem uygulanan numunedeki oluşan yapıların alttaşı boyunca düzenli olduğu gözlemlenmiştir. Bu numunenin analizinde yüzeyde tungsten varlığına rastlanmıştır. Tungstenin sisteme ısıtıcı plakadan geldiği göz önünde bulundurularak deneylerin yapıldığı sistemin değiştirilmesi gerektiği düşünülmüş ve deneylere kuvars tüplü fırında devam edilmiştir. Öte yandan kuvars tüplü fırında yapılan deneylerde yüzeydeki yapıların homojen olmaması sebebiyle demir kaplama yönteminin değiştirilmesine karar verilmiştir. Böylece deneylere, elektron demeti yöntemi ile kaplanan numunelerle kuvars tüplü fırın kullanılarak devam edilmiştir.

Elektron demeti yöntemi ile farklı kalınlıklardaki ince film, SiC tek kristal alttaşın hem Si termine hem de C termine yüzeyine kaplanıp ısıtılma işlemler sonrası yüzey analizleri yapılmıştır. Böylece hem demir kalınlığının, hem de SiC yüzey polaritesinin etkileri sistematik bir şekilde çalışılmıştır. Si ve C termine yüzeylerde oluşan yapıların farklı olduğu gözlemlenmiştir. Si yüzeyinde küresel yapıların oluştuğu, asitle dağlama sonrasında ise yüzeyin delikli bir yapı aldığı görülmüştür. C termine yüzeyinde ise oluşan yapılar daha düzlemseldir ve demir kalınlığının artması ile yüzeydeki karbon yapı oluşumunun azaldığı gözlemlenmiştir. Bu da oluşan karbonun, demir veya demir bileşiği katmanında difüzlenerak yüzeye çıkamadığını ve SiC/Fe arayüzünde kaldığını düşündürmüştür. Bunu anlamak için yapılan asit dağlama çalışmaları bu hipotezi doğrulamıştır.

Bu bağlamda yüzeyde oluşan demirin reaksiyon süresince de redüklenmesi amacıyla, ayrı ayrı gerçekleştirilen hidrojen ısıtılma işlem ve yüksek sıcaklıkta vakum tavlama yerine tek basamaklı yüksek sıcaklık hidrojen ısıtılma işlemi de çalışılmıştır. Hidrojenin

seçici olarak dislokasyon bölgelerinde grafitizasyon hızını arttırdığı, açığa çıkan karbon yapının da bu bölgelerde buruşuk grafen topları (crumpled graphene balls) oluşturulduğu gösterilmiştir.

İleri çalışmalarda demirle ilgili olarak daha düşük sıcaklık deneyleri yapılması faydalı olacaktır. Ayrıca diğer metallerin katalizör olarak etkilerinin incelenmesinin de ilginç olacağı düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] **Inagaki, M.**, *New carbons-control of structure and functions*. 2000: Elsevier.
- [2] **Bianco, A., et al.**, *All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials*. Carbon, 2013. **65**: p. 1-6.
- [3] **Zuckerman, J.J. and A.P. Hagen**, *Inorganic Reactions and Methods, Formation of Ceramics*. 1999: Wiley.
- [4] **Lu, W., J.J. Boeckl, and W.C. Mitchel**, *A critical review of growth of low-dimensional carbon nanostructures on SiC (0001): impact of growth environment*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010. **43**: p. 374004.
- [5] **Stankovich, S., et al.**, *Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly (sodium 4-styrenesulfonate)*. Journal of Materials Chemistry, 2006. **16**: p. 155-158.
- [6] **Morozov, S., et al.**, *Two-dimensional electron and hole gases at the surface of graphite*. Physical Review B, 2005. **72**: p.201401.
- [7] **Choi, W., et al.**, *Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2010. **35**: p. 52-71.
- [8] **Geim, A.K. and K.S. Novoselov**, *The rise of graphene*. Nature materials, 2007. **6**: p.183-191.
- [9] **Novoselov, K.S., et al.**, *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, 2004. **306**: p. 666-669.
- [10] **Blake, P., et al.**, *Graphene-Based Liquid Crystal Device*. Nano Letters, 2008. **8**: p. 1704-1708.
- [11] **Wallace, P.R.**, *The Band Theory of Graphite*. Physical Review, 1947. **71**: p. 622
- [12] **Kusunoki, M., et al.**, *Aligned Carbon Nanotube Film Self-Organized on a SiC Wafer*. Japanese Journal of Applied Physics, 1998. **37**: p. 605-606.
- [13] **Novoselov, K.S., et al.**, *A roadmap for graphene*. Nature, 2012. **490**: p. 192-200.
- [14] **Dresselhaus, M.S. and G. Dresselhaus**, *Intercalation compounds of graphite*. Advances in Physics, 1981. **30**: p. 139-326.
- [15] **Viculis, L.M., J.J. Mack, and R.B. Kaner**, *A chemical route to carbon nanoscrolls*. Science, 2003. **299**: p.1361.
- [16] **Bonaccorso, F., et al.**, *Production, Processing and Placement of Graphene and Two Dimensional Crystals*. Materials Today, 2012. **15**: p. 564.
- [17] **Chen, G., et al.**, *Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique*. Carbon, 2004. **42**: p. 753-759.
- [18] **Li, X., et al.**, *Chemically Derived, Ultrasooth Graphene Nanoribbon Semiconductors*. Science, 2008. **319**: p. 1229-1232.
- [19] **Stankovich, S., et al.**, *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. Carbon, 2007. **45**: p. 1558-1565.

- [20] **Dreyer, D.R., et al.**, *From Conception to Realization: An Historical Account of Graphene and Some Perspectives for Its Future*. Angew. Chem. Int. Ed., 2010. **49**: p. 9336-9345.
- [21] **Pei, S. and H.M. Cheng**, *The reduction of graphene oxide*. Carbon, 2012. **50**: p. 3210-3228.
- [22] **Miao, C., et al.**, *Chemical vapor deposition of graphene*. 2011: INTECH Open Access Publisher.
- [23] **Mattevi, C., et al.**, *A review of chemical vapour deposition of graphene on copper*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**. 3324-3334
- [24] **Berger, C., et al.**, *Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics*. Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**: p. 19912-19916.
- [25] **Cambaz, Z.G., et al.**, *Noncatalytic synthesis of carbon nanotubes, graphene and graphite on SiC*. Carbon, 2008. **46**: p. 841-849.
- [26] **Jarrendahl, K. and R.F. Davis**, *Materials properties and characterization of SiC*. Semiconductors and Semimetals, 1998. **52**: p. 1-20
- [27] **Cambaz, Z.G.**, *Formation of Carbide Derived Carbon Coatings on SiC* (doktora tezi). 2007.
- [28] **Euler, F. and E.R. Czerlinsky**, *X-Ray Studies of Amorphous Carbon from Silicon Carbide*. A High Temperature Semiconductor, 1960: Pergamon Press, Oxford.
- [29] **Badami, D.V.**, *Graphitisation of alpha-Silicon Carbide*. Nature, 1962. **193**: p. 569-570.
- [30] **Bommel, A.J., J.E. Crombeen, and A.A. Tooren**, *LEED and Auger Electron Observations of the SiC (0001) Surface*. Surface Science, 1975. **48**: p. 463-472.
- [31] **Kusunoki, M., et al.**, *Formation of self-aligned carbon nanotube films by surface decomposition of silicon carbide*. Philosophical Magazine Letters, 1999. **79**: p. 153-161.
- [32] **Kusunoki, M., et al.**, *A formation mechanism of carbon nanotube films on SiC (0001)*. Applied Physics Letters, 2000. **77**: p. 531-533.
- [33] **Watanabe, H., et al.**, *In situ observation of the initial growth process of carbon nanotubes by time-resolved high resolution transmission electron microscopy*. Journal of Microscopy, 2001. **203**: p. 40-46.
- [34] **Cambaz, Z.G.**, *Formation of Carbide-Derived Carbon on β -Silicon Carbide Whiskers*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**: p. 509-514.
- [35] **Srivastava, N., et al.**, *Graphene formed on SiC under various environments: comparison of Si-face and C-face*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2012. **45**: p. 154001.
- [36] **Balandin, A.A.**, *Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials*. Nature Materials, 2011. **10**: p. 569-581.
- [37] **Bernhardt, J., et al.**, *Epitaxially ideal oxide-semiconductor interfaces: Silicate adlayers on hexagonal (0001) and (000-1) SiC surfaces*. Applied Physics Letters, 1999. **74**: p. 1084-1086.
- [38] **Roy, J., et al.**, *Oxidation Behaviour of Silicon Carbide – A Review*. Reviews on Advanced Materials Science, 2014. **38**: p. 29-39.
- [39] **Gulbransen, E.A., K.F. Andrew, and F.A. Brassart**, *The Oxidation of Silicon Carbide at 1150° to 1400°C and at 9×10^{-3} to 5×10^{-1} Torr*

- Oxygen Pressure*. Journal of the Electrochemical Society, 1966. **113**: p. 1311-1314.
- [40] **Juang, Z.Y., et al.**, *Synthesis of graphene on silicon carbide substrates at low temperature*. Carbon, 2009. **47**: p. 2026-2031.
- [41] **Hofrichter, J., et al.**, *Synthesis of Graphene on Silicon Dioxide by a Solid Carbon Source*. Nano Letters, 2010. **10**: p. 36-42.
- [42] **Delamoreanu, A., et al.**, *Wafer scale catalytic growth of graphene on nickel by solid carbon source*. Carbon, 2014. **66**: p. 48-56.
- [43] **Mishra, N., et al.**, *Solid source growth of graphene with Ni-Cu catalysts: towards high quality in situ graphene on silicon*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017. **50**: p. 095302.
- [44] **Lu, J.F. and C.J. Tsai**, *Hydrothermal phase transformation of hematite to magnetite*. Nanoscale Research Letters, 2014. **9**: p. 230.
- [45] **Starchikov, S.S., et al.**, *Synthesis and magnetic properties of the chromium-doped iron sulfide $Fe_{1-x}Cr_xS$ single crystalline nanoplates with a NiAs crystal structure*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. **17**: p. 15829-36.
- [46] **Kakemoto, H., et al.**, *Synthesis and Properties of Semiconducting Iron Disilicide β - $FeSi_2$* . Japanese Journal of Applied Physics, 1999. **38**: p. 5192-5199.
- [47] **Du, V.A., et al.**, *Iron silicide nanoparticles in a SiC/C matrix from organometallic polymers: characterization and magnetic properties*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**: p. 12232-12238.
- [48] **Ayache, R., et al.**, *Optical characterization of β - $FeSi_2$ layers formed by ion beam synthesis*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2004. **7**: p. 463-466.
- [49] **Huang, Y.G., et al.**, *Fe_3C @carbon nanocapsules/expanded graphite as anode materials for lithium ion batteries*. Electrochimica Acta, 2015. **178**: p. 468-475.
- [50] **Bi, X.X., et al.**, *Nanocrystalline α - Fe , Fe_3C , and Fe_7C_3 produced by CO_2 laser pyrolysis*. Journal of Materials Research, 1993. **8**: p. 1666-1674.
- [51] **Furlan, A., et al.**, *Structure and bonding in amorphous iron carbide thin films*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2015. **27**: p.045002.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Elif Mercan
Uyruğu : Türkiye Cumhuriyeti
Doğum Tarihi ve Yeri : 1990 / Tekirdağ
E-posta : e.mercan@etu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, İhsan Doğramacı Bilkent Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya
- **Yüksek Lisans** : 2017, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mikro ve Nanoteknoloji Y.L. Anabilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

Yıl	Yer	Görev
2014-2016	TOBB ETU	Tubitak Proje Burslu Yüksek Lisans Öğrencisi

YABANCI DİL: İngilizce, Almanca

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Kayali, E., **Mercan, E.**, Oren, E.E., Buke, G.C. “Few layer graphene synthesis via SiC decomposition at low temperature and low vacuum” Journal of Physics D: Applied Physics 49.16 (2016): 165301.
- **E. Mercan**, E. Kayali, G. Buke “Low Temperature and Vacuum Synthesis of Few Layer Graphene” 16.08.2016, XXV International Materials Research Congress 2016, Cancun, Mexico, Invited Talk
- G.C. Buke, E. Kayali, **E.Mercan** “Low Temperature and Low Vacuum Synthesis of Epitaxial Graphene” 15.10.2015, GrapheneTurkey, İstanbul, Invited Talk

