# İki Boyutlu Elektronik Uygulamalar İçin Silisen Üretimi

Program Kodu: 1002

Proje No: 113F382

# Proje Yürütücüsü:

Yrd. Doç. Dr. Cem ÇELEBİ

# **Bursiyer:**

Volkan FIRAT

OCAK 2015 IZMIR

# ÖNSÖZ

Yığın (bulk) halleriyle karşılaştırıldığında farklı ve benzersiz üstüniletkenlik, yarıiletkenlik, manyetizma ve optik özellikler gibi fiziksel özellikler sergileyen iki boyutlu malzemelere olan ilgi, özellikle grafen üzerine yapılan çalışmalarla başlayarak bilim dünyasında son yıllarda olağanüstü bir hızla artmaktadır. Bu iki boyutlu malzeme ailesi içerisinde bulunan ve tıpkı karbon nanotuplerdeki gibi kristal oryantasyonuna bağlı olarak yarımetalik iletkenlik veya yarıiletkenlik gibi birçok fiziksel özellikler sergilemesi öngürülen silisen malzemesi üzerine yapılan çalışmalar büyük ölçüde teorik hesaplamalar çerçevesinde kalmıştır. Bu durumun yegane sebebi olarak, ancak Ag, Ir gibi iletken tabanlarda büyütülebilen bu malzemenin yalıtkan yüzeylere aktarılamaması gösterilmektedir. Bu nedenle silisen üzerine yapılan ve silisenin kendisine has yapısal, elektronik ve optik özelliklerinin belirlenmesine yönelik deneysel çalışmalar çok büyük ölçüde sınırlı kalmaktadır.

Bu projede önemi yoğun madde fiziği ve malzeme bilimi alanlarında gittikçe artan, tek atom kalınlığında ve iki boyutlu silisen malzemesinin grafen ve 6H-SiC(0001) (SiC kristalinin silisyum yüzeyi) alttaşları üzerinde büyütülmesi denemeleri yapılmıştır.

Ultra yüksek vakum (UHV) koşullarında, 6H-SiC kristali üzerinde büyütülen epitaksiyel grafen ve 6H-SiC(0001) yüzeyi taban olarak kullanılıp, doğru akım ısıtma yöntemi ile ısıtılan 6H-SiC kristali Si kaynağı olarak kullanılmış ve oluşan Si buharının farklı sürelerde vakum ortamına salınması ile alttaşlar üzerinde silisen yapısı oluşturması hedeflenmiştir. Elde edilen örneklerin Raman spektroskopisi ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yöntemleri kullanılarak morfolojik/yapısal karakterizasyonları yapılmış ve yorumlanmıştır. Büyütülen silisen yapısının analizleri SEM, EDX ve STM ölçümleriyle yapılmıştır. Epitaksiyel grafen üzerinde büyütülen silisen katmanları SiO<sub>2</sub> yalıtkan alttaşlara aktarılmış ve bu tabakaların optik mikroskop ve AFM topografi ölçümleri yapılmıştır.

113F382 no'lu bu proje TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Tablolar ve şekiller	1	
Özet / Abstract		
1. Giriş	4	
2. Grafen ve SiC(0001) Alttaşları Üzerinde Silisen Konularında Teorik Bilgiler	5	
2.1 Grafen üzerinde Silisen	5	
2.2 SiC(0001) üzerinde Silisen	6	
<ol> <li>Silisen Büyütme İşlemi İçin Vakum Sistemine Gerekli Eklemelerin Yapılması ve Silisen Büyütme Denemelerinin Yapılması</li> </ol>	8	
3.1 Grafen ve SiC(0001) Üzerinde Silisenin Büyütülmesi	10	
3.1.a Grafen Üzerinde Silisen Büyütme Deneyleri	11	
3.1.b SiC(0001) Üzerinde Silisen Büyütme Deneyler	12	
4. Silisen Örneklerinin Raman Spektroskopisi ve AFM Ölçümlerinin Yapılması	12	
4.1 Raman Ölçümleri ve Sonuçlarının Değerlendirilmesi	13	
4.2 AFM Ölçümlerinin Yapılması ve Sonuçlarının Değerlendirilmesi	17	
5. SEM, EDX ve STM Analizleri	20	
6. Silisenin SiO <sub>2</sub> Alttaş Üzerine Aktarılması ve Karakterizasyonlarının Yapılması	22	
7. Sonuçlar	27	

# TABLOLAR VE ŞEKİLLER

Şekil 1: Ag(110) yüzeyindeki Si nano-şeritlerin STM görüntüsü	4
Şekil 2: Ag(110) yüzeyindeki Si nano-şeritlerin yüksek çözünürlüklü STM görüntüsü	4
Şekil 3: Ag(111) yüzeyinde oluşan (a) Tek katman Si ve (b) 3-boyutlu STM yüzey görüntüleri	4
Şekil 4: Ag(111) yüzeyinde büyütülen (4x4) silisen yapıya ait altıgen birimin detaylı modeli	4
Şekil 5: Grafen tarafından absorb edilmiş silikon atomu ve elektron yoğunluğu sonuçları	5
Şekil-6: Grafen üzerinde büyütülmüş silisen simülasyonunun yukarıdan ve kesit görünümü	6
Şekil-7: Grafen ve oluşan silisen yapının elektron yoğunluğu	6
Şekil-8: Hidrojen ile pasifleştirilmiş SiC(0001) üzerinde silisen ve SiC(000-1) üzerinde silisen	6
Şekil-9: Silisen/Alttaş bağlanma enerjisinin d uzaklığına bağlı grafiği	6
Şekil-10: Elektron band yapıları (a) serbest silisen, (b) silisen/SiC(0001), (c) silisen/SiC(000-1)	7
Şekil-11: Silisen büyütme deneylerinde kullanılar ultra yüksek vakum sistemi ve diğer bileşenler	8
Şekil-12: Silisen büyütme deneylerinde kullanılar ultra yüksek vakum sistemi ve diğer bileşenler (Üstten görünüş)	9
Şekil-13: (a) Si kaynağı için tasarlanmış örnek tutucunun modellenmiş görüntüsü, (b) tasarlanan örnek tutucunun manipülatöre monte edilmiş hali, (c) alttaş için kullanılan örnek tutucu	10
Şekil-14: SiC kristalinin süblimleşmesi sonucu oluşan Si, SiC2 ve Si2C gazlarının sıcaklığa bağımlı kısmi basınçlarının oranı	10
Şekil-15: Örnek tutucuların vakum hücresindeki konumları	11
Şekil-16: Quantum ESPRESSO ile hesaplanmı ş (a) $\sqrt{13x} \sqrt{13}$ -II ve (b) 4x4 Silisen süper-yapılarına ait Raman spektrumları	12
Şekil-17: Quantum ESPRESSO ile hesaplanmış, farklı uyarılma enerjilerinde, silisene ait Raman spektrumunda bir tepe noktasının maviye kayması (a)4x4 / $\sqrt{13x} \sqrt{13}$ -II multifaz silisen ve (b) 2 $\sqrt{3x2} \sqrt{3}$ -II izole silisen	12
Şekil-18: (a) Raman Spektrometre düzeneği, (b) 488nm laser ile Raman analiz	13
Şekil-19: Elde edilen bir örneğin mikroskop görüntüsü ve Raman ölçümlerinin alındığı bölgeler	14

Şekil-20: Grafen/SiC(0001) yüzeyinde Silisen büyütme denemelerinden elde edilen bir örneğin (Lacivert/Koyu) ve Grafen/SiC(0001) referans örneğinin (Magenta/Açık) 488nm laser ve 1800gr/mm gratingle yapılmış Raman analizi karşılaştırması

Şekil-21: SiC(0001) yüzeyinde Silisen büyütme denemelerinden elde edilen bir örneğin 15 (Lacivert/Koyu) ve SiC(0001) referans örneğinin (Magenta/Açık) 488nm laser ve 600gr/mm gratingle yapılmış Raman analizi karşılaştırması

Şekil-22: SiC(0001) yüzeyinde Silisen büyütme denemelerinden elde edilen bir örneğin 15 (Lacivert/Koyu) ve SiC(0001) referans örneğinin (Magenta/Açık) 488nm laser ve 1800gr/mm gratingle yapılmış Raman analizi karşılaştırması

Şekil-23: Şekil-22'de verilen grafiğin, (a) 140-300 cm<sup>-1</sup> aralığında, (b) 320-370 cm<sup>-1</sup> 16 aralığında ve (c) 410-520 cm<sup>-1</sup> aralığında detaylı gösterimi

Şekil-24: Üretilen örneklere ait AFM görüntüleri

18

Şekil-25: Deneylerde kullanılan (a) taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve (b) taramalı 20 sonda mikroskobu (SPM) düzenekleri.

Şekil-26: (a) SiC üzeri epitaksiyel grafen tabakasından alınan SEM ve EDX ölçümleri. 21 (b) ve (c) grafen üzeri silisen büyütme deneyindan sonra alınan SEM ve EDX ölçümleri.

Şekil-27: Proje kapsamında grafen tabanı üzerinde büyütülen silisen tabakasına ait STM 22 topografi ölçümlerinin literatürdeki STM ölçüm sonuçlarıyla karşılaştırılması.[Ref. 15]

Şekil-28: (a) Deneylerde kullanılan ve yüzeyinde grafen/silisen katmanlarının bulunduğu 23 SiC alttaşlar. (b) Silisen tabakalarının aktarıldığı SiO<sub>2</sub>/Si yalıtkan alttaşlar. (c) SiC/Grafen/Silisen tabanından silisenin selobantla mekanik ayrıştırılması işlemi. (d) Mekanik ayrıştırılan silisenin SiO<sub>2</sub>/Si alttaşa aktarılması işlemi.

Şekil-29: SiO<sub>2</sub> yüzeyini görüntülemede kullanılan optik mikroskop düzeneği ve silisen 24 tabakasının aktarma işleminden sonra SiO<sub>2</sub> alttaşı üzerinde belirlenen yapılara ait optik mikroskop görüntüleri.

Şekil-30: SiO<sub>2</sub> yüzeyine aktarılan tabakalara ait AFM topografi ölçümleri ve bu 25 tabakaların arakesit yükseklik profil ölçümleri.

# ÖZET

Gerçekleştirilen projede, günümüzde önemi gittikçe artan, sadece silikon atomlarından oluşmuş tek atom kalınlığındaki silisen malzemesinin üretilmesi ve karakterizasyonlarının yapılması amaçlanmıştır. Molibden Disülfid (MoS<sub>2</sub>) ve Boron Nitrür (BN) gibi iki boyutlu malzeme ailesi içerisinde yer alan ve tıpkı karbon nanotüplerdeki gibi kristal oryantasyonuna bağlı olarak yarımetalik, iletkenlik veya yarıiletkenlik gibi birçok farklı elektiriksel özellik sergilemesi öngürülen silisen üzerine yapılan çalışmalar büyük ölçüde teorik hesaplamalar çerçevesinde kalmıştır. Ancak Ag, Ir gibi iletken tabanlarda büyütülebilen silisenin yalıtkan yüzeylere aktarılamaması, bu malzeme üzerine yapılması öngörülen ve silisenin kendisine has yapısal, elektronik ve optik özelliklerinin belirlenmesine yönelik deneysel çalışmalar çok büyük ölcüde sınırlı kalmaktadır. Bu nedenle silisenin dielektrik veya yalıtkan bir yüzeye aktarılması veya böyle bir yüzeyde büyütülebilmesi büyük önem kazanmaktadır. İletken tabanla elektronik etkileşimlerden dolayı, sadece silisenin kendisine ait karakteristik Raman spektroskopisi ölçümleri bulunmamaktadır. Proje kapsamında gerçekleştirilen deneylerde, ultra yüksek vakum (UHV) koşulları altında silisyum atomları bir SiC katı kaynağından buharlaştırılarak, bu silisyum atomlarının 6H-SiC kristali üzerinde büyütülen epitaksiyel grafen tabakaları ve 6H-SiC(0001) yüzeyi tabanına gönderilmiştir. Grafen ve altıgen kristal örgü yapılı SiC yüzeyinde silisen büyütme çalışmaları farklı hedef alttaş sıcaklıklarında sistematik olarak gerçekleştirilmiştir. SiC yüzeylerinde ve epitaksiyel grafen üzerinde silisen katmanı üzerinde Raman spektroskopisi ölçümleri yapılmıştır. SiC yüzeyindeki epitaksiyel grafen tabakası üzerinde büyütülen silisen katmanları mekanik ayrıştırma ile SiO2/Si yalıtkan alttaşlara aktarılmıştır. Elde edilen örneklerde silisen katman veya katmanlarının oluşup olusmadığı SEM, EDX, STM, Optik Mikroskop ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) yöntemleri kullanılarak incelenmiş ve bu ölçümlerden elde edilen verilerin analizleri yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Silisen, Grafen, Raman spektroskopisi, SEM, EDX, STM, Optik Mikroskop, Atomik Kuvvet Mikroskobu

#### ABSTRACT

The aim of this project is the production and characterization of silicene, a two-dimensional, pure silicon crystal with one-atom thickness and its importance is increasing rapidly todays. Silicene is a member of two-dimensional materials family, like Molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) and Boron nitride (BN), and it is expected that silicene shows many physical properties such as semi-metallic or semi-conductivity depending on its crystal orientation like in the case of carbon nanotubes. Studies on the silicene are mostly theoretical because it must be transferred onto an insulator surface to investigate the intrinsic structural, electronic and optical properties of silicene experimentally. However, so far, all silicene samples grown on conductor surfaces (like Ag and Ir) and they could not be transferred on insulator surfaces. On the other hand, there are no direct Raman spectroscopy characteristics for silicene, yet. Therefore, growth or transferring of silicene onto dielectric or insulator surfaces has a great importance. In this project, silicon atoms were sublimated from a SiC crystal and the sublimated silicon atoms directed to epitaxial graphene substrates, grown on 6H-SiC, and 6H-SiC(0001) surfaces in the ultra-high vacuum (UHV) condition. The silicene growth experiments were conducted systematically with different target substrate temperatures. Raman measurements were conducted on the silicone layers that were grown on SiC and epitaxial graphene templates. The silicene layers grown on epitaxial graphene were transferred on to SiO<sub>2</sub>/Si insulating substrates by mechanical exfoliation method. The obtained samples were investigated with SEM, EDX, STM, Optical Microscope and Atomic Force Microscopy (AFM) to determine if the silicene layer was grown and the results were analyzed.

**Keywords:** Silicene, Graphene, Raman spectroscopy, SEM, EDX, STM, Optical Microscope, Atomic Force Microscope

## 1. Giriş

Özellikle, 2010 yılında Nobel Fizik Ödülü'nden sonra grafen üzerine yapılan çalışmalar, büyük bir hızla artış göstermiştir. Sadece karbon atomlarından oluşmuş ve balpeteği benzeri altıgen bir kristal örgü yapısına sahip olan grafende, Dirac fermiyonları, kuvantum Hall etkisi ve mayorana fermiyonları gibi birçok özelliğin ortaya çıktığı gösterilmiştir. Grafenden elde edilen başarılı ve tatmin edici araştırma çıktıları dünyada birçok grubun ilgisini karbonla aynı grupta bulunan silisyuma da çekmiştir. Teorik hesaplar silisyumun grafen gibi tek katman, altıgen yapı oluşturabileceğini göstermektedir. Sadece silikon atomlarından oluşmuş, grafen benzeri altıgen örgülü bu yapıya *silisen* adı verilmektedir. Grafenle kıyaslandığında silisyumdan ibaret altıgen örgü daha güçlü spin-orbit eşleşmesine sahip olması, ölçülebilir kuantum spin-hall etkisi göstermesine olanak sağlayacaktır (Arafune, 2013; Drummond, 2012; Feng, 2012; Huang, 2013).

Silisen üzerine deneysel çalışmalar neredeyse yok denecek kadar azdır. Günümüze kadar yapılan deneylerle (Ag, Ir, ZrB<sub>2</sub> gibi) iletken malzemeler üzerinde silisen nano-şeritler (şekil 1 ve şekil 2) ve silisen katmanlar (şekil 3) elde edilmiştir (Karaa, 2012). Ancak, elde edilen bu çok küçük boyutlardaki silisen yapıları iletken alttaşlar üzerinden yalıktan dielektrik yüzeylere aktarılamamaktadır. Bu durum silisenin kendisine has yapısal elektronik ve optik özelliklerinin doğrudan ölçülememesine neden olmaktadır.





 Şekil 1: Ag(110) yüzeyindeki Si nano-şeritlerin STM görüntüsü.
 (a) Tavlanmadan önce ve (b) 230 °C'de tavlandıktan sonra (Karaa, 2012).

Şekil 2: Ag(110) yüzeyindeki Si nano-şeritlerin yüksek çözünürlüklü STM görüntüsü (Karaa, 2012).



Şekil 3: Ag(111) yüzeyinde oluşan (a) Tek katman Si ve(b) 3-boyutlu STM yüzey görüntüleri (Lalmi, 2010).



Şekil 4: Ag(111) yüzeyinde büyütülen (4x4) silisen yapıya ait altıgen birimin detaylı modeli (Vogt, 2012).

Şekil-4'de Ag(111) yüzeyinde büyütülen (4x4) silisen yapıya ait deneysel verilerden elde edilmiş altıgen birimin modeli gösterilmiştir. Si-Si bağları arası 0.232 nm olarak ölçülmüştür ve bu değer 0.22 nm olan teorik sonuçla uyum göstermektedir. Si atomları bu yapıda grafen gibi düzlemsel olarak dağılmamışlar, yukarıdaki ve aşağıdaki Si atomları arasında 0.075 nm olarak ölçülmüştür. Yukarıda bulunan Si atomları için  $\alpha$  açısı yaklaşık 110° olarak bulunmuştur. Bu değer 109.5° olan sp<sup>3</sup> hibrid orbitalleri arası açıya odukça yakındır. Aşağıda bulunan Si atomları için  $\beta$  açısı 112-118° arasında ölçülmüştür ve bu değer silikon atomları arasında sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> tipi hibrit bağı olduğunu ortaya çıkarmaktadır (Vogt, 2012). Ag(111) yüzeyinde büyütülen silisen katmanlar çoğunlukla (4x4) formundadır. Fakat alttaş (Ag) sıcaklığına bağlı olarak farklı yapıların da oluşabileceği deneysel olarak gösterilmiştir.

# 2. Grafen ve SiC(0001) Alttaşları Üzerinde Silisen Konularında Teorik Bilgiler

Kullanılan alttaşın oluşan silisenin yapısı ve elektriksel özellikleri üzerinde ciddi etkileri olduğu bilinmektedir. Bugüne kadar silisen üç farklı alttaş üzerinde büyütülmüştür. Silisenin elektriksel ve yapısal özelliklerinin keşfedilmesinde farklı alttaşların kullanımı en önemli adımı oluşturmaktadır. 2013 yılında yapılan teorik çalışmalarda hem grafenin hem de SiC(0001) yüzeyinin silisen için uygun alttaşlar olduğu gösterilmiştir.

## 2.1 Grafen üzerinde Silisen

Son yıllarda yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile yapılan hesaplamalar, silisenin grefen üzerinde kararlı bir yapı oluşturarak büyütülebileceğini ortaya koymaktadır. Yapılan bu hesaplamalar, grafen üzerine büyütülen silisen kararlı yapısının özellikle dalgalı, dikdörtgen yapıda olacağını ve silikon atomlarının, şekil-5'de gösterildiği gibi, grafeni oluşturan karbon atomlarının arasındaki bağ üzerine yerleşeceğini öngörmektedir (Aktürk, 2010).



Şekil 5: Grafen tarafından absorb edilmiş silikon atomu ve elektron yoğunluğu sonuçları (Aktürk, 2010).

2013 yılında bir teorik çalışmayla grafen üzerinde büyütülen silisenin bağ uzunluğunun 2.35 A<sup>o</sup> olduğu bulunmuştur. Bu değer grafenin örgü sabitine çok yakın olduğundan, silikon atomunun sadece şekil-6 (a)'da B ile gösterilen grafenin iki karbon bağı arasına değil, aynı zamanda şekil-6 (a)'da H ile gösterilen grafen altıgen yapısının merkezine de rahatlıkla yerleşebileceği gösterilmiştir. Şekil-6 (b)'de grafen üzerinde büyütülmüş silisen yapısı görülmektedir. Burada gri atomlar C, kırmızı atomlar ise Si atomlarına karşılık gelmektedir. Şekil-6 (c)'de ise oluşan yapının ara kesit görüntüsü verilmiştir. Oluşan bu yapı Reg-Zig olarak isimlendirilmiştir (Zhou, 2013).



Şekil-6: (a) Altıgen grafen yapısı üzerindeki H (Hollow), B (Bridge) ve T (Top) konumları. (b) Grafen üzerinde oluşan silisen yapının üstten görünümü. (c) Grafen üzerinde büyütülmüş silisenin kesit görünümü (Zhou, 2013).



Şekil-7: Grafen ve oluşan silisen yapının elektron yoğunluğu (Zhou, 2013).

Yapıya üstten bakıldığında dikdörtgen, ara kesitten bakıldığında ise silisenin zigzaglı yapısı ortaya çıkmaktadır. Si atomları, grafen yüzeyinde bir sıra H üzerinde, bir sıra B üzerinde olacak şekilde peryodik olarak dizilmişlerdir. H üzerindeki Si atomlarının grafen yüzeyine uzaklığı 4.24 A°, B üzerindeki Si atomlarının grafen yüzeyine uzaklığı ise 3.02 A° olarak hesaplanmıştır. Şekil-7'de grafen ve üzerinde büyütülen silisen yapının elektron yoğunluğu gösterilmiştir. C-C arası ve Si-Si arası kırmızı-turuncu (çok yoğun) renklerdeyken Si-C arası sarı-mavi (az yoğun) renklerdedir. Yapılan hesaplarda C-C arası ve Si-Si arası güçlü bağlar oluşurken Si-C arasıdaki bağın tıpkı HOPG'deki üst üste binmiş karbon katmanları arasındaki C-C bağları gibi zayıf olduğu bulunmuştur (Zhou, 2013). Bu durum, grafen üzerinde büyütülebilecek bir veya birkaç silisen katmanının, tıpkı grafenin mekanik ayrıştırma yolu ile HOPG'den ayrıştırılması işlemi gibi kolayca elde edilebileceğini göstermektedir.

## 2.2 SiC(0001) üzerinde Silisen

Yine 2013 yılında yapılan teorik bir çalışma hidrojenle pasifleştirilmiş SiC(0001) yüzeyinin silisenin kendine has elektronik ve kristal özelliklerini bozmadan alttaş olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Hidrojen ile pasifleştirilmemiş SiC(0001) yüzeyi ile silisen arasında oluşacak kovalent bağların silisene ait  $\pi$  bandlarını, grafen/SiC yapısında olduğu gibi, bozabileceği belirtilmiştir. Aynı çalışmada SiC(000-1) (karbon) yüzeyi alttaş olarak kullanıldığında silisenin elektronik özelliklerinin değiştiği gösterilmiştir.





**Şekil-8:** Hidrojen ile pasifleştirilmiş **(a)** SiC(0001) üzerinde silisen ve **(b)** SiC(000-1) üzerinde silisen (Liu, 2013).

**Şekil-9:** Silisen/Alttaş bağlanma enerjisinin d uzaklığına bağlı grafiği (Liu, 2013).

Şekil-8'de 4x4 süperhücre yapısındaki silisenin SiC(0001) ve SiC(000-1) yüzeylerindeki durumları gösterilmiştir. Yapılan DFT hesaplarından silisen ve alttaş arasındaki d mesafesinin, silisen/SiC(0001) için 2.73 A, silisen/SiC(000-1) için 2.71 A olduğu ve serbest halde 0.47 A olan silisenin alt örgüleri arası mesafenin hem silisen/SiC(0001) hem de silisen/SiC(000-1) yapısında 0.48-0.50 A olduğu bulunmuştur. Elde edilen bu değerlerden SiC(0001) ve SiC(000-1) yüzeylerinin, silisenin kristal geometrisini bozmadan, alttaş olarak kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Şekil-9'da silisenin farklı alttaşlara bağlanma enerjisinin, d uzaklığına bağlı grafiği verilmiştir. Bağlanma enerjileri her Si atomu için silisen/SiC(0001) durumunda 0.067 eV, silisen/SiC(000-1) durumunda 0.084 eV olduğu bulunmuştur. Bağlanma enerjilerinin görece düşük olması silisen/alttaş etkileşimlerinin van der Waals biçiminde olduğunu düşündürmektedir.



Şekil-10: Elektron band yapıları (a) serbest silisen, (b) silisen/SiC(0001), (c) silisen/SiC(000-1) (Liu, 2013).

Şekil-10'da ise serbest silisenin, silisen/SiC(0001) ve silisen/SiC(000-1) yapılarının elektron band yapıları gösterilmiştir. Farklı konfigürasyonlarda silisene ait π bandı kırmızı ile belirtilmiştir. Grafikte silisende bulunan Dirac konisinin SiC(0001) üzerinde korunduğu, dolayısıyla hidrojen ile pasifleştirilmiş SiC(0001) yüzeyinin silisene ait elektronik özlellikleri bozmadığı sonucu çıkarılmıştır. SiC(000-1) yüzeyinde ise silisenin metalik özellik kazandığı, Dirac konisinin üst kısmı korunurken alt kısmında bozulma olduğu ve alttaşın valens bandlarıyla karıştığı bulunmuştur (Liu, 2013). SiC(000-1) yüzeyi silisenin elektronik özelliklerini değiştirdiğinden üzerinde ölçüm yapılacak uygun bir alttaş özelliği göstermemektedir.

# 3. Silisen Büyütme İşlemi İçin Vakum Sistemine Gerekli Eklemelerin Yapılması ve Silisen Büyütme Denemelerinin Yapılması



Şekil-11: Silisen büyütme deneylerinde kullanılar ultra yüksek vakum sistemi ve diğer bileşenler.

Şekil-11'de ultra yüksek vakum (UHV) sistemi ve bileşenleri gösterilmiştir.

- 1. Vakum hücresi (Kurt J. Lesker UHV küresel vakum hücresi)
- 2. UHV uyumlu manipülatör (Triple axis Compact XYZ stage-MDC Vacuum Limited, PSM-1504)
- 3. DC güç kaynağı (GW Instek GPC-3030D)
- 4. DC güç kaynağı (Lambda Countant)
- 5. Pirometre sıcaklık göstergesi
- 6. Vakum ölçer kontrol ünitesi (Agilent XGS-600)
- 7. Turbo moleküler kontrol cihazı
- 8. Pirometre (Lumasense IGA210-L 350°C den 1800°C'ye kadar ölçüm aralığı)
- 9. Kombine pompa (Pfeiffer high-cube eco 80)

İYTE Nanofizik Araştırma Laboratuvarında kurulu bulunan vakum sistemi ile 10<sup>-10</sup> mbar basınç seviyelerine ulaşılabilmekte ve grafen büyütme işlemleri yapılabilmektedir. Bu proje kapsamında, TÜBİTAK desteği ile, bir xyz-manipülator satın alımı yapılmış ve molibdenum ve alumina gibi refrakter malzemelerden oluşan ikincil bir örnek tutucu tasarlanarak silisen büyütme denemeleri için sisteme eklenmiştir.



Şekil-12: Silisen büyütme deneylerinde kullanılar ultra yüksek vakum sistemi ve diğer bileşenler (Üstten görünüş).

Şekil-12'de UHV sistemi ve bileşenlerinin üstten görünüşü verilmiştir.

- 1. Alttaş için kullanılan örnek tutucu flanşı
- 2. Si kaynağı için kullanılan örnek tutucunun monte edildiği xyz-manipülator
- 3. Turbo moleküler pompa
- 4. Alttaş için kullanılan örnek tutucu
- 5. Si kaynağı için kullanılan örnek tutucu
- 6. Vakum ölçer

Şekil-13'de örnek tutucuların detaylı fotoğrafları ve üç boyutlu model görüntüsü verilmiştir. Şekil-13(a) ve (b)'de silisen büyütme denemeleri için tasarlanmış paslanmaz çelikten ve molibden kontaklardan oluşan örnek tutucu, (c)'de ise grafen büyütme işlemleri için daha önceden tasarlanmış paslanmaz çelikten ve tantalum kontaklardan oluşan örnek tutucu görülmektedir.



**Şekil-13: (a)** Si kaynağı için tasarlanmış örnek tutucunun modellenmiş görüntüsü, **(b)** tasarlanan örnek tutucunun manipülatöre monte edilmiş hali, **(c)** alttaş için kullanılan örnek tutucu

## 3.1 Grafen ve SiC(0001) Üzerinde Silisenin Büyütülmesi

Silisyum kaynağı olarak fosfor katkılı ve boron katkılı silisyum kristalleri ile doğru akım ısıtma denemeleri yapılmış fakat silisyum kristallerinin sıcaklığa bağlı olarak dirençlerinin eksponansiyel olarak azalması ve 800-900°C sıcaklıklarda, kontak dirençleri de dahil, 2-3Ω seviyelerine düşmesi sonucu süblimleşme için gerekli sıcaklıklara ulaşılamamıştır. Bu yüzden silisyum kaynağı olarak SiC kristallerinin kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil-14: SiC kristalinin süblimleşmesi sonucu oluşan Si, SiC2 ve Si2C gazlarının sıcaklığa bağımlı kısmi basınçlarının oranı.

Şekil-14'de SiC kristalinin süblimleşmesi sırasında açığa çıkan gazların kısmi basınçlarının sıcaklığa bağımlı grafiği verilmiştir. Grafikte 1500-1600 Kelvin (1225-1325°C) aralığında Si kısmi basınç oranının 1'e (%100'e) çok yakın olduğu, sonuç olarak bu sıcaklık aralığında SiC'nin silisyum buharı kaynağı olarak kullanılabileceği görülmektedir (Voronin, 1967).



Şekil-15: Örnek tutucuların vakum hücresindeki konumları.

Şekil-15'de örnek tutucuların vakum hücresi içerisindeki konumları gösterilmiştir. Kristallerin Si (0001) yüzeyleri birbirine bakmaktadır ve aralarında yaklaşık 6 cm mesafe bulunmaktadır. Si kaynağı, xyz-manipülatör sayesinde vakum hücresi içerisinde üç boyutta hareket edebilmektedir.

# 3.1.a Grafen Üzerinde Silisen Büyütme Deneyleri

Öncelikle biri alttaş diğeri de silisyum kaynağı olarak kullanılacak iki adet 6H-SiC kristali, sırasıyla aseton-alkol-saf su içerisinde, ultrasonik titreştiricide temizlenmiş daha sonra yüzeylerdeki oksit katman HF banyosu ile kaldırılmıştır. Temizliği tamamlanan kristallerden biri alttaş olarak kullanılacağı örnek tutucuya diğeri ise silisyum kaynağı olarak kullanılacağı örnek tutucuya sabitlenmiştir. Örnek tutucular vakum hücresine yerleştirildikten sonra vakuma alma işlemi başlatılmış ve bir gün boyunca vakumun büyütme işlemi için hedeflenen 10<sup>-8</sup>-10<sup>-9</sup> mbar seviyesine ulaşması beklenmiştir. Vakum hedeflenen değere ulaştığında iki kristalin de sıcaklığı aynı oranda 600°C'ye kadar yükseltilmiş ve bu sıcaklıkta bir gün bekletilerek olası organik kontaminasyonların kristal yüzeyinden ve vakum hücresinden uzaklaştırılması sağlanmıştır. Daha sonra iki kristalin de sıcaklığı, yine aynı oranda, 1100°C'ye kadar çıkartılmış ve bu sıcaklıkta 10 dakika bekletilerek kristal yüzeylerinde oluşan oksit tabakanın atılması sağlanmıştır. Bu adımlardan sonra alttaş olarak kullanılacak SiC kristali 1400°C'de 10 dakika bekletilerek Si (0001) yüzeyinde grafen katmanı/katmanları büyütülmüştür. Grafen büyütme işleminin ardından kristallerin oda sıcaklığına kadar soğumaları beklenmiştir. Kristaller oda sıcaklığına ulaştığında alttaş olarak kullanılacak Grafen/SiC kristalinin sıcaklığı 250°C'ye, silisyum kaynağı olarak kullanılacak SiC kristalinin

sıcaklığı ise 1250°C'ye çıkartılarak farklı sürelerde (5, 20, 40, 60 ve 360 dakika) büyütme işlemleri yapılmıştır.

Alttaş sıcaklığının 250°C olması yüzeye yapışan silisyum atomlarının yüzey üzerinde hareket ederek adacıklar oluşturmasını engellemektir (bkz. Takagi, 2015). Silisyum kaynağının sıcaklığının 1250°C olması ise silisyumun kaynaktan süblimleşmesini sağlamaktadır (Voronin, 1967). Ayrıca Raman spektroskopisi ve AFM ölçümlerinde referans olarak kullanılması amacı ile yukarıdaki adımların aynen uygulandığı, silisen büyütülmesine hazır hale getirilmiş ancak büyütme işlemi yapılmamış birer 6H-SiC ve grafen alttaşı üretilmiştir.

#### 3.1.b SiC(0001) Üzerinde Silisen Büyütme Deneyleri

Örneklerin Aseton-Alkol-Saf Suda temizlenmeleri, HF banyosunda bekletilmeleri, örnek tutuculara sabitlenmeleri, örnek tutucuların vakum hücresine yerleştirilmeleri, sistemin vakuma alınması ve vakum içerisinde ısıtılarak yüzeydeki kontaminasyonlardan ve oksit tabakalardan arındırılması 3.1.a'da anlatılanlarla aynı şekilde yapılmıştır. Silisen büyütme için hazır hale gelen kristaller aynı oranlarda soğutularak oda sıcaklığına ulaşmaları sağlanmıştır. Kristaller oda sıcaklığına ulaştığında alttaş olarak kullanılacak SiC kristalinin sıcaklığı 250°C'ye, silisyum kaynağı olarak kullanılacak SiC kristalinin sıcaklığı ise 1250°C'ye çıkartılarak farklı sürelerde (5, 20, 40, 60 ve 360 dakika) büyütme işlemleri yapılmıştır. Büyütme yüzeyi olarak, önceki bölümde teorik sonuçların doğrultusunda, SiC(0001) yüzeyi seçilmiştir.



#### 4. Silisen Örneklerinin Raman Spektroskopisi ve AFM Ölçümlerinin Yapılması



**Şekil-16:** Quantum ESPRESSO ile hesaplanmış (a)  $\sqrt{13x}\sqrt{13}$ -II ve (b) 4x4 Silisen süper-yapılarına ait Raman spektrumları (Cinquanta, 2013).

**Şekil-17:** Quantum ESPRESSO ile hesaplanmış, farklı uyarılma enerjilerinde, silisene ait Raman spektrumunda bir tepe noktasının maviye kayması **(a)** 4x4 /  $\sqrt{13x}\sqrt{13}$ -II multifaz silisen ve **(b)**  $2\sqrt{3x}2\sqrt{3}$ -II izole silisen (Scalise, 2014)

Şekil-16'da gösterilen, silisenin farklı fazlarına ait Raman spektrumu simülasyonları, Raman analizlerinde kullanılacak dalga boyu ve görülmesi beklenen tepe noktalarının yerleri konularında referans olarak değerlendirilmiştir (Cinquanta, 2013). Şekil-17'de ise, uyarılma enerjisi 3.41 eV'den 1.96eV'ye giderken silisenin farklı fazlarına ait ve 950cm <sup>-1</sup> civarında bulunan Raman tepesinin maviye kaydığı gösterilmektedir (Scalise, 2014).

# 4.1 Raman Ölçümleri ve Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Şekil-18 (a)'da analizlerde kullanılan Raman Spektroskopi düzeneği ve (b)'de 488nm lazer ile yapılan bir ölçümün fotoğrafı verilmiştir. Raman cihazı silikon kristali kullanılarak ve kristal silikonun karakteristik optik fonon titreşimi olan (TO) 520 cm<sup>-1</sup> frekansına kalibre edilmiştir.



Şekil-18: (a) Raman Spektrometre düzeneği, (b) 488nm laser ile Raman analizi.

Yukarıdaki bilgiler ışığında elde edilen örneklerin 488nm'de 600gr/mm ve 1800gr/mm gratingler ile Raman analizleri yapılmıştır. Şekil-19'da elde edilen bir örneğin mikroskopla alınmış görüntüsü verilmiştir. Görüntüdeki kontrast farkından yola çıkarak, doğru akımla ısıtma sırasında örnek üzerinde sıcaklık gradyanı oluştuğu, silisen büyütme sırasında tüm bölgenin aynı sıcaklık değerinde olmadığı sonucuna ulaşılmaktadır. Bu sebeple şekil-19'da (1), (2) ve (3) ile numaralandırılmış bölgelerden Raman ölçümleri alınmıştır.



Şekil-19: Elde edilen bir örneğin mikroskop görüntüsü ve Raman ölçümlerinin alındığı bölgeler

Şekil-20'de grafen referans örneğinin ve grafen üzerinde silisen büyütme denemelerinden bir örneğin 488nm lazer ve 1800gr/mm grating ile alınmış Raman ölçümlerinin karşılaştırması verilmiştir. Diğer örneklere ait Raman sonuçları da özdeş olduğundan tek bir örneğe ait grafik rapora eklenmiştir. Rapora eklenmeyen diğer Raman sonuçları ek olarak sunulmuştur. Grafikte gözle görünür bir fark bulunmamaktadır. Bu yüzden grafen üzerinde yapılan silisen denemelerinin AFM ölçümleri yapılmamış ve SiC(0001) üzerinde silisen büyütme denemelerine geçilmiştir.



**Şekil-20:** Grafen/SiC(0001) yüzeyinde Silisen büyütme denemelerinden elde edilen bir örneğin (Lacivert/Koyu) ve Grafen/SiC(0001) referans örneğinin (Magenta/Açık) 488nm laser ve 1800gr/mm gratingle yapılmış Raman analizi karşılaştırması.

Şekil-21'de SiC(0001) yüzeyinde yapılmış bir silisen denemesinin ve SiC(0001) referans örneğine ait 488nm lazer ve 600gr/mm grating ile yapılmış Raman sonuçlarının karşılaştırması verilmiştir. Yine diğer örneklere ait Raman sonuçları özdeş olduğundan sadece bir örneğe ait Raman sonucu rapora eklenmiştir. Bu grafikte çok belirgin olmamakla birlikte ufak farklılıklar gözlenmiştir.



**Şekil-21:** SiC(0001) yüzeyinde Silisen büyütme denemelerinden elde edilen bir örneğin (Lacivert/Koyu) ve SiC(0001) referans örneğinin (Magenta/Açık) 488nm laser ve 600gr/mm gratingle yapılmış Raman analizi karşılaştırması.

SiC(0001) üzerinde yapılmış silisen denemelerinin daha ayrıntılı analizi için ayrıca 488nm lazer ve 1800gr/mm grating ile Raman ölçümleri yapılmış ve referans örnekle karşılaştırması şekil-22'de verilmiştir. Bu grafikte farklar daha belirgin görünmektedir.



**Şekil-22:** SiC(0001) yüzeyinde Silisen büyütme denemelerinden elde edilen bir örneğin (Lacivert/Koyu) ve SiC(0001) referans örneğinin (Magenta/Açık) 488nm laser ve 1800gr/mm gratingle yapılmış Raman analizi karşılaştırması.



**Şekil-23:** Şekil-22'de verilen grafiğin, **(a)** 140-300 cm<sup>-1</sup> aralığında, **(b)** 320-370 cm<sup>-1</sup> aralığında ve **(c)** 410-520 cm<sup>-1</sup> aralığında detaylı gösterimi

Şekil-23'de şekil-22'de verilen grafiğin detaylı analizi verilmiştir. Şekil-23 (a)'da 140-300 cm<sup>-1</sup> aralığı incelendiğinde 151-164 cm<sup>-1</sup> aralığında örneğe ait sinyallerin referansa ait sinyallerle kıyaslandığında yüksek oranda artış olduğu ve sinyal oranlarının referans örnekten farklı olduğu görülmektedir. Genel olarak bakıldığında ise örnek sinyallerinin bu aralıkta referans

sinyallerinden yüksek olduğu bulunmuştur. Şekil-23 (b)'de ise 320-370 cm<sup>-1</sup> aralığı incelenmis ve bu aralıkta genel tablonun aksine 335 cm<sup>-1</sup> frekansında referans sinvalinin örnek sinyalinden daha güçlü olduğu farkedilmiştir. Ayrıca referans grafiğinde bulunmayan örneğe ait 336 cm-1 frekansında güçlü bir sinyal görülmektedir fakat bu frekansla ilgili literatürde herhangi bir bilgi bulunmamaktadır. Şekil-23 (c)'de 410-520 cm<sup>-1</sup> aralığı incelenmiştir. Bu aralık değerlerinde de örneğe ait sinyaller referansa ait sinyallerden daha güçlüdür. Bu aralıkta şekil-16'da G harfi ile gösterilen (E<sub>2g</sub> modu) 4x4 silisen için 495 cm<sup>-1</sup> ve  $\sqrt{13}$ X $\sqrt{13}$ -II silisen için 505 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplanmış (Cinguanta, 2013), deneysel verilere ve başka bir teorik referansa göre (Scalise, 2014) ise 515 cm<sup>-1</sup> civarında güçlü bir sinyalin oluşması beklenmektedir. Grafikte 513 cm<sup>-1</sup> frekansında bir sinyal görünmektedir fakat bunun silisene mi yoksa alttaşa mı ait olduğu belirsizdir. Yine şekil-16'da D ve T harfleriyle gösterilen (A<sub>1g</sub> modları) 4x4 silisen yapısı için sırasıyla 436 cm<sup>-1</sup> ve 466 cm<sup>-1</sup>,  $\sqrt{13}X\sqrt{13}$ -II silisen yapısı için ise sırasıyla D (A<sub>1g</sub> modu) 455 cm<sup>-1</sup> ve K (B<sub>2u</sub> modu) 475 cm<sup>-1</sup> frekanslarına ait sinvallerin olusması beklenmektedir (Cinguanta, 2013). Grafikte 4x4 silisene ait görülmesi beklenen frekanslar mavi (açık) ile  $\sqrt{13}$ X $\sqrt{13}$ -II silisene ait görülmesi beklenen frekanslar ise kırmızı (koyu) ile etiketlenmiştir. Frekanslar etiketlenirken beklenen değere en yakın konumdaki tepeler seçilmiştir. 4x4 silisene ait beklenen karakteristik frekanslar oldukça zayıf görülmektedir buna karşın  $\sqrt{13}$ X $\sqrt{13}$ -II silisene ait beklenen karakteristik frekanslar daha belirgin olarak seçilmektedir. Özellikle 4x4 silisende baskın olması beklenen D sinyalinin grafikte oldukça zayıf olması 4x4 silisen yapısının oluşmadığını gösteren bir işaret olarak yorumlanmıştır. √13X√13-II silisen yapısı için ise baskın olması beklenen G sinyalinin ve bir sonraki K sinyalinin açıkça seçilir olması ve teorik oranlarla uyuşması √13X√13-II silisen yapısının elde edilmiş olması düşüncesini desteklemektedir. Bu örnekte kristal alt örgü simetri yapısının tam olarak ortaya çıkartılabilmesi için gerek düşük enerjili elektron kırınım ölçümlerinin veya gerekse 5. kısımda da sunulduğu gibi atomik çözünürlükte taramalı tünelleme mikroskobu ölçümlerinin yapılması gereklidir.

# 4.2 AFM Ölçüm Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Şekil-24'de elde edilen SiC üzerinde büyütme deneyinin yapıldığı bir örneğe ait AFM sonuçları gösterilmiştir. AFM ölçümlerinde 140 KHz rezonans frekansına sahip ve 10 nm sivrilikte (curvature) uçlar kullanılmıştır. Şekil-19'da (1), (2) ve (3) ile numaralandırılmış bölgelerden 10 µm x 10 µm ve 5 µm x 5 µm boyutlarında alınan bu AFM sonuçlarından, merkez bölgede teraslı yapılar kenar bölgelerde ise nanometre boyutlarında adacıklar görülmektedir. Merkez bölgesinde görülen bu teraslı yapılar, SiC alttaşının yaklaşık 0.1°'lik hata payı ile kesilmesinden kaynaklanmaktadır. Kenar bölgelerdeki adacıkların ise silisyum kaynağından çıkan silisyum atomlarının aynı noktada birikmesi sonucu oluştuğu düşünülmektedir. SiC ve epitaksiyel grafen üzerinde alınan ve şekil-24'te sunulan AFM ölçümleri İYTE fizik bölümü bünyesinde bulunan NT-MDT Nanoscope AFM düzeneği ile gerçekleştirilmiştir.



**Şekil-24:** Üretilen örneğin şekil-19'da (1), (2) ve (3) ile gösterilen bölgelerden alınmış AFM sonuçları. (a) (1) bölgesinden alınmış 10x10 μm boyutlarında (b) (1) bölgesinden alınmış 5x5 μm boyutlarında (c) (2) bölgesinden alınmış 10x10 μm boyutlarında (d) (2) bölgesinden alınmış 5x5 μm boyutlarında (e) (3) bölgesinden alınmış 10x10 μm boyutlarında (f) (3) bölgesinden alınmış 5x5 μm boyutlarında AFM görüntüleri.

# 5. SEM, EDX ve STM Analizleri

Büyütme deneyleri öncesinde ve sonrasında örnek yüzeylerinin ikincil elektron (SE) modunda taramalı elektron mikroskobu (SEM) düzeneği ile enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ölçümleri yapılmıştır. EDX ölçümü yardımıyla örnek yüzeylerinin elemental analizleri yapılmakta olup, örnek yüzeyini oluşturan yapıların elemental ve atomik yüzde oranları konusunda detaylı veriler elde edilebilmektedir. Örnek yüzeylerinin SEM ve EDX ölçümleri, İYTE Malzeme Araştırma Merkezinde bulunan ve şekil-25(a)'da gösterilen FEI QUANTA 250 FEG elektron mikroskobu ve bu mikroskoba ilistirilen Oxford Asteck EDX dedektörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil-26(a)'da silisen büyütme işlemi yapılmadan önce SiC üzeri epitaksiyel grafen tabakasından alınan SEM ve EDX haritası ölçüm sonuçları gösterilmektedir. Bu örneklerin yüzeyinde gerçekleştirilen EDX ölçümünde, sadece grafen tabakasını oluşturan C atomlarına ait veriler elde edilmiştir. Silisen büyütme deneylerinden sonra örnek yüzeylerinde gerçekleştirilen SEM ve EDX haritası ölçüm sonuçları ise şekil-26(b) ve (c) gösterilmektedir. Büyütme işlemi yapılmadan önce elde edilen sonuclarla karşılaştırıldığında, örnek yüzeylerinde %87 düzeyine varan görece yüksek oranlarda Si temelli yapı çözümlenmiştir. Yapılan EDX analizlerinde, örnek yüzeyinde yaklaşık %13 oranında C elementine rastlanmıştır. Görece düşük oranda da olsa örnek yüzeyindeki C elementinin varlığı epitaksiyel grafen tabanın kısmen bazı bölgelerinin Si atomları ile kısmen de olsa kaplanmamış olduğunu göstermektedir.



**Şekil-25** Deneylerde kullanılan (a) taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve (b) taramalı sonda mikroskobu (SPM) düzenekleri.

Üzerinde silisen büyütme deneylerinin yapıldığı örnek yüzeyinin atomik yapısını belirlemek için Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) ölçümleri yapılmıştır. STM ölçümleri İYTE Malzeme Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan Digital Instruments-MMSPM Nanoscope IV taramalı sonda mikroskobu [Şekil-25(b)] kullanılarak oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Yüzey tarama işleminde Pt/Ir STM uçları kullanılmıştır. Şekil-27'de büyütme deneyinden sonra örnek yüzeyinin farklı noktalarından alınan atomik çözünürlüklü STM topografi görüntüleri verilmiştir. Yaptığımız ölçümlerde tıpkı grafen kristal örgü yapısına benzeri  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  altıgen örgü simetriye sahip yapılar çözümlenmiştir. STM ölçümlerinden Si-Si atomları arası uzaklığın 0.2 nm olduğu bulunmuştur. İki Si atomu arası çin ölçtüğümüz bu mesafe Ref.12'de silisen için elde edilen atomlar arası uzaklık değeriyle uyuşmaktadır. Elde ettiğimiz STM ölçümleri Ref.15'te ve şekil-27'de sunulan STM ölçümleri ile karşılaştırılmıştır. Gerçekleştirdiğimiz EDX ve STM ölçümleriyle SiC üzerinde bulunan epitaksiyel grafen üzerinde altıgen kristal örgülü ve Si temelli katman veya katmanların oluştuğu sonucuna varılmıştır.



**Şekil-26** (a) SiC üzeri epitaksiyel grafen tabakasından alınan SEM ve EDX ölçümleri. (b) ve (c) grafen üzeri silisen büyütme deneyinden sonra alınan SEM ve EDX ölçümleri.

# Projede ölçülen



Literatür



40 nm×40 nm

5 nm×5 nm

**Şekil-27** Proje kapsamında grafen tabanı üzerinde büyütülen silisen tabakasına ait STM topografi ölçümlerinin literatürdeki STM ölçüm sonuçlarıyla karşılaştırılması.[Ref. 15]

## 6. Silisenin SiO<sub>2</sub> Alttaş Üzerine Aktarılması ve Karakterizasyonlarının Yapılması

Tek tabakalı epitaksiyel grafen üzerinde büyütülen silisen parçaları, bir bant ile grafen yüzeyinden soyulmaya çalışılmıştır. Mekanik ayrıştırma olarak da bilinen bu yöntemle soyulan yapıyı optik mikroskop ile görünür hale getirmek için Silisyum(100) üzerine 300 nm kalınlığında termal olarak büyütülmüş silikondioksit (SiO<sub>2</sub>) yalıtkan alttaşlar kullanılmıştır [bkz. sekil-28(b)]. İlk olarak elmas kesici ile yaklaşık 1 cm<sup>2</sup> alanında kesilen SiO<sub>2</sub>/Si alttaşların yüzeyi, silisen yapının van der Waals kuvveti ile yüzeye tutunma olasılığını artırmak amacıyla, kimyasal olarak temizlenmiştir. Kesilen alttaşlar, bir beher içinde 5'er dakika aseton ile daha sonra bu beherden zaman kaybetmeden ayrı bir beherde bulunan aseton ve izopropil alkolde yine 5'er dakika ultrasonik titreştiricide temizlenmiştir. Solvent temizliği yapılan alttaşlar yüksek saflıkta azot gazı ile kurutulmuştur. Temizlenme işlemi tamamlandıktan sonra, yapışkan bant SiC tabanı üzerindeki grafen/silisen yüzeyine yapıştırılarak, üzerine mekanik bir baskı uygulanmıştır. Grafen/silisen katmanı üzerine yapıştırılan bant çok yavaş biçimde yüzeyden soyularak, daha önceden solvent kimyasal temizliği yapılmış SiO<sub>2</sub>/Si alttaş üzerine yapıştırılmıştır. Yine aynı şekilde, SiO<sub>2</sub>/Si alttaş üzerine yapıştırılan bant üzerine mekanik baskı uygulanmış ve sonrasında bandın bu alttaş yüzeyinden soyulması sağlanmıştır. SiC üzerindeki epitaksiyel grafen tabanından SiO2 yalıtkan alttaşa silisenin transfer aşamaları şekil-28 gösterilmektedir.



**Şekil-28** (a) Deneylerde kullanılan ve yüzeyinde grafen/silisen katmanlarının bulunduğu SiC alttaşlar. (b) Silisen tabakalarının aktarıldığı SiO<sub>2</sub>/Si yalıtkan alttaşlar. (c) SiC/Grafen/Silisen tabanından silisenin selobantla mekanik ayrıştırılması işlemi. (d) Mekanik ayrıştırılan silisenin SiO<sub>2</sub>/Si alttaşa aktarılması işlemi.



**Şekil-29** SiO<sub>2</sub> yüzeyini görüntülemede kullanılan optik mikroskop düzeneği ve silisen tabakasının aktarma işleminden sonra SiO<sub>2</sub> alttaşı üzerinde belirlenen yapılara ait optik mikroskop görüntüleri.



**Şekil-30** SiO<sub>2</sub> yüzeyine aktarılan tabakalara ait AFM topografi ölçümleri ve bu tabakaların arakesit yükseklik profil ölçümleri.

Transfer sonrasında örneklerin yüzeyleri optik mikroskopta incelenilerek, yüzeyde silisen tabakalarının bulunup bulunmadığına bakılmıştır. Aktarılan tabaka yapısını ayırt etme işlemi için SiO<sub>2</sub> alttaş ile transfer edilen yapının renk kontrastından yararlanılmıştır. Optik mikroskop ile saptanan tabakalara ait görüntüler Şekil-29'da gösterilmektedir. Şekil-29 sunulan ölçümler max. 1500x büyütmeli ve üstten aydınlatmalı Optika malzeme mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil-28'de gösterildiği gibi alttaş yüzeyine transfer edilen tabaka parçaları alttaş arkaplanı ile eflatun rengi benzeri bir kontrast oluşturmaktadır. Yaptığımız bütün optik mikroskop ölçümlerinde, SiO<sub>2</sub>/Si yalıtkan alttaş yüzeyine başarıyla transfer edilen bu tabaka parçalarının mikron altı boyutlarda olduğu bulunmuştur. Transfer işlemlerinde kullandığımız 1 cm<sup>2</sup> gibi görece geniş her bir attaş yüzey alanında ancak bir veya birkaç adet bu gibi tabaka parçasına rastlanmıştır.

SiO<sub>2</sub> alttas üzerine transfer edilen ve öncesinde optik mikroskopla yüzeyinde tabaka parçalarının bulunduğu belirlenen örneklerin topografik karakterizasyonu dinamik kipte (tapping mode) AFM ile yapılmıştır. Yüksek çözünürlüklü topografi ölçüm deneyleri için İYTE Malzeme Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan Digital Instruments-MMSPM Nanoscope IV taramalı sonda mikroskobu [Şekil-25(b)] ve Si uçlar kullanılmıştır. AFM ölçüm deneylerinde kullanılan taramalı sonda mikroskobunun optik mikroskop komponenti ile daha önceden yüksek çözünürlük ve büyütmeli Optika malzeme mikroskobu ile konumları saptanan katmanlar gözlemlenemediğinden, AFM ölçümleri katmanların bulunabileceği bölgeler civarındave gelişi güzel noktalarda yapılmıştır. Şekil-30'da taraması yapılan yüzeylerde saptadığımız topografik yapılara ait AFM görüntüleri ve bu yapıların arakesit yükseklik cizgi profilleri gösterilmektedir. Elde edilen arakesit çizgi profil ölçümlerinden faydalanarak, tabaka parcalarının arkaplan SiO<sub>2</sub> tabanına göre yükseklikleri ve dolayısı ile kalınlıkları belirlenmistir. Şekil-30(a) ve (b)'de AFM görüntüleri sunulan tabaka parçalarına ait kalınlıklar sırasıyla yaklaşık 1.9 nm ve 1.7 nm olarak ölçülmüştür. Ancak diğer taraftan şekilde AFM topografi ölçümü sunulan tabaka parçalarının kalınlıklarının yaklaşık 0.8 nm olduğu bulunmuştur. Tek katman grafen benzeri, tek katman silisenin (atomik) tabaka kalınlığının 0.3 - 0.4 nm civarında olduğu göz önünde bulundurulduğunda, elde ettiğimiz tabakaların çok daha kalın olduğu belirlenmiştir. SiO<sub>2</sub> yüzeyine transfer edilen bu tabakaların beklenenden kalın çıkmasının, yüzeyde bulunan çok ince su filminden ve/veya silisenin altındaki epitaksiyel grafen katmanıyla beraber SiC tabanından soyulup SiO<sub>2</sub> tabana aktarılmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak şekil-30(c)'deki tabaka yapılarının şekil-30(a) ve (b)'de gösterilen tabakalardan görece cok daha ince olması, bu yüzeve silisen tabakasının, altında grafen katmanı olmadan transfer edilmiş olduğunu göstermektedir. SiC yüzeyindeki epitaksiyel grafen tabakası üzerine büyütülen silisen tabakalarının SiO2 gibi yalıtkan tabalara aktarılması işlemi, yeteri miktarda ve büyüklükte katman elde edilmesi ve bu katmanların AFM ile karakterizasyonunun yapılması aşamaları oldukça zaman alan, zorlu bir süreç olarak karşımıza çıkmıştır. Diğer taraftan SiO<sub>2</sub> yalıtkan alttaşalar aktarılan ve optik mikroskop ve AFM ile karakterizasyonları yapılan örneklerin boyutlarının 500 nm'nin altında olması, bu boyutlardaki örnekler üzerinde Raman spektroskopisi ölçümlerinin yapılmasına olanak vermemiştir. Öyle ki proje kapsamında kullanmış olduğumuz Raman spektrometresinin minimum lazer spot çapı 2µm olduğundan, transfer sonrası elde edilen tabaka parçalarından alınan ölçümlerde sadece SiO<sub>2</sub> alttaşına ait sinyaller çözümlenebilmektedir. Bu durumun mikron üzeri boyutlarda tabakaların elde edilmesi ile ve/veya lazer spot çapı mikron altı olan başka bir Raman spektrometresi yardımıyla aşılabileceği düşünülmektedir.

# 7. Sonuçlar

Grafen benzeri iki boyutlu bir malzeme olan ve sadece silisyum atomlarından oluşan silisen malzemesinin epitaksiyel grafen ve altıgen kristal örgülü SiC tabanı yüzeyinde oluşturulması çalışmaları, elde edilen örneklerin ayrıntılı Raman spektroskopisi ve AFM ölçümleri ülkemizde ilk defa gerçekleştirilmiş bulunmaktadır. Bu kapsamda UHV koşulları altında, doğru akım ısıtma yöntemi ile yaklaşık 1200 °C - 1300 °C sıcaklıklara ısıtılan bir SiC kaynağından silisyum atomları buharlaştırılarak, epitaksiyel grafen tabakası ve SiC tabanı üzerine yoğunlaştırılmıştır. Sözkonusu taban yüzeylerinde silisyum büyütme işlemi farklı taban sıcaklık değerleri için tekrarlanmıştır. Böylece silisen katmanının bu taban yüzeylerinde tek kristal olacak biçimde büyütülebilmesi için gereken taban sıcaklık değeri saptanmıştır. Gerçekleştirilen büyütme deneylerinde, 250 °C hedef taban sıcaklığının silisen büyütülmesi için uygun olduğu bulunmuştur.

Büyütme deneylerinden elde edilen örneklerin farklı dalga-sayısı aralıklarında Raman spektroskopisi ölçümleri yapılmıştır. Raman spektroskopisi ölçümlerinden elde edilen veriler literatürde sunulan teorik hesaplama sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda, elde ettiğimiz bir dizi örnekte özellikle  $\sqrt{13X}\sqrt{13}$ -II yapılı silisen kristaline ait G ve K sinyallerini içeren Raman çizgilerine rastlanmıştır. Raman spektroskopisi ölçümleriyle üzerinde silisenin büyütülmüş olduğu saptanan taban yüzeylerinin AFM topgrafi ölçümleri yapılmıştır. Gerçekleştirdiğimiz AFM ölçümlerinde, taban yüzey kenarlarında bölgesel topografik yüksekliklere rastlanmış olmasına rağmen, silisyuma doğrudan maruz bırakılan taban yüzeyi orta kısımlarında bu tip topografik adacıklara rastlanmamıştır. Silisen yapısının SiC taban yüzeyi merkez bölgesinde boyutları 300 – 500 µm olan düzenli teras yapıları üzerinde oluştuğu düşünülmektedir. Silisenin  $\sqrt{13X}\sqrt{13}$ -II yapılı tek kristal halde elde edilip edilmediğinin kesin olarak saptanabilmesi için, büyüttüğümüz örneklerin mutlaka düşük enerjili elektron kırınım (LEED) ölçümlerinin yapılması gerekmektedir.

SiC alttaşı yüzeyindeki epitaksiyel grafen tabakası üzerinde büyütülen yapının SEM ve EDX analizleri yapılmış olup, bu analizler sonucunda örneklerde silikonca zengin katmanların varlığı ortaya çıkartılmıştır. Si temelli bu katmanlar üzerinde gerçekleştirilen STM ölçümlerinde, silisen yapısının altıgen kristal örgü simetrisi açığa çıkartılmıştır. Bu deneyler sonrasında epitaksiyel grafen üzerinde büyütülen silisen katmanları SiO<sub>2</sub> yalıtkan alttaşlara aktarılmış ve bu tabakaların optik mikroskop ve AFM topografi ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen AFM topografi ölçümlerinden arakesit yükseklik profilleri yardımıyla tabaka kalınlıkları saptanmıştır.

Sonuç olarak, iki boyutlu elektronik aygıt uygulamaları için büyük bir potansiyele sahip olması beklenen silisen malzemesinin elde edilmesi alanındaki ilk çalışmalar bu proje kapsamında ülkemizde başlatılmış bulunmaktadır. Gerçekleştirilen bu proje ile silisen katmanlarının özellikle daha büyük boyutlarda elde edilmesi çalışmalarına devam edilmektedir. Bu kapsamda, proje konusu ile ilgili yapmış olduğumuz deneysel çalışmalar bir yüksek lisans tezi olarak hazırlanmaktadır. Diğer taraftan proje dönemince elde edilen ölçüm sonuçlarını içeren verilerin uluslararası yayın haline getirilmesi için hazırlıklara başlanmıştır.

# 8. Kaynaklar;

- 1. Aktürk E., Ataca C., Ciraci S., Effects Of Silicon And Germanium Adsorbed On Graphene, *Applied Physics Letters* 96, 123112 (2010)
- 2. Arafune R., Lin C., Kawahara K., Tsukahara N., Minamitani E., Kim Y., Takagi N., Kawai M., Structural Transition Of Silicene On Ag(111), *Surface Science* 608 (2013)
- Cinquanta E., Scalise E., Chiappe D., Grazianetti C., van den Broek B., Houssa M., Fanciulli M., Molle A., Getting through the nature of silicene: sp2-sp3 two-dimensional silicon nanosheet, arXiv:1212.5422 [cond-mat.mes-hall] (2013)
- 4. Drummond N.D., Zo'lyomi V., Fal'ko V.I., Electrically Tunable Band Gap in Silicene, *Physical Review* B 85, 075423 (2012)
- Feng B., Ding Z., Meng S., Yao Y., He X., Cheng P., Chen L., Wu K., Evidence of Silicene in Honeycomb Structures of Silicon on Ag(111), *Nano Lett.*, 12, 3507–3511 (2012)
- 6. Huang S., Kang W., Yang L., Electronic Structure And Quasiparticle Bandgap Of Silicene Structures, *Applied Physics Letters* 102, 133106 (2013)
- Karaa A., Enriquezc H., Seitsonend P.A., Voone L.C.L.Y., Vizzinif S., Aufrayg B., Oughaddou H., A Review On Silicene - New Candidate For Electronics, *Surface Science Reports* 67, 1-18, (2012)
- 8. Lalmi B., Oughaddou H., Enriquez H., Kara A., Vizzini S., Ealet B., Aufray B., Epitaxial Growth Of A Silicene Sheet, *Applied Physics Letters* 97, 223109 (2010)
- 9. Liu H., Gao J., and Zhao J., Silicene on Substrates: A Way To Preserve or Tune Its Electronic Properties, *J. Phys. Chem. C, 117, 10353*–10359 (2013)
- Scalise E., Cinquanta E., Houssa M., van den Broek B., Chiappe D., Grazianetti C., Pourtois G., Ealet B., Molle A., Fanciulli M., Afanas'ev V.V., Stesmans A., Vibrational Properties of Epitaxial Silicene Layers on Ag(111), *Applied Surface Science* 291, 113-117 (2014)
- Takagi N., Lin C., Kawahara K., Minamitani E., Tsukahara N., Kawai M., Arafune R., Silicene on Ag(111): Geometric and Electronic Structures of a New Honeycomb Material of Si, *Progress in Surface Science* **90**, 1-20 (2015)
- Vogt P., De Padova P., Quaresima C., Avila J., Frantzeskakis E., Asensio M.C., Resta A., Ealet B., Lay G.L., Silicene: Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon, *PRL* 108, 155501 (2012)
- 13. Voronin N.I., Makarov N.L., Yudin B.F., Heat of Formation of Silicon Carbide and Products of Its Evaporation, *Foreign Technology Division* (1967)
- 14. Zhou R., Lew Yan Voon L.C., Zhuang Y., Properties of Two-Dimensional Silicon grown on Graphene Substrate, *arXiv*:1304.1792 [cond-mat.mes-hall] (2013)

15. De Padova P., 24 h stability of thick multilayer silicene in air, 2D Materials 1, 021003 (2014)

#### **EK-1: RAMAN SONUÇLARI**

Parantez içindeki rakamlar, sonuç raporunda bulunan Şekil-19'daki (1), (2) ve (3) ile numaralandırılmış bölgelere karşılık gelmektedir.



Şekil-1: (2) bölgesinden 488nm lazer ve 600gr/mm grating ile grafen referans örneğine ait Raman spektrumu



Şekil-2: (2) bölgesinden 488nm lazer ve 1800gr/mm grating ile grafen referans örneğine ait Raman spektrumu





**Şekil-4:** (1) bölgesinden 488nm lazer ve 1800gr/mm grating ile grafen üzerinde silisen örneğine ait Raman spektrumu. Büyütme süresi, 360 dakika.



**Şekil-5:** (2) bölgesinden 488nm lazer ve 1800gr/mm grating ile grafen üzerinde silisen örneğine ait Raman spektrumu. Büyütme süresi, 360 dakika.



Şekil-6: (3) bölgesinden 488nm lazer ve 1800gr/mm grating ile grafen üzerinde silisen örneğine ait Raman spektrumu. Büyütme süresi, 360 dakika.



**Şekil-7:** (2) bölgesinden 488nm lazer ve 1800gr/mm grating ile alınmış SiC(0001) referans örneğine ait Raman spektrumu.



Şekil-8: (2) bölgesinden 488nm lazer ve 1800gr/mm grating ile alınmış SiC(0001) üzerinde silisen örneğine ait Raman spektrumu. Büyütme süresi, 40 dakika.



Şekil-11: (1) bölgesinden 488nm lazer ve 600gr/mm grating ile alınmış SiC(0001) referans örneğine ait Raman spektrumu.



Şekil-12: (3) bölgesinden 488nm lazer ve 600gr/mm grating ile alınmış SiC(0001) üzerinde silisen örneğine ait Raman spektrumu. Büyütme süresi, 60 dakika.



Şekil-13: (2) bölgesinden 488nm lazer ve 600gr/mm grating ile alınmış SiC(0001) üzerinde silisen örneğine ait Raman spektrumu. Büyütme süresi, 60 dakika.



Şekil-14: (1) bölgesinden 488nm lazer ve 600gr/mm grating ile alınmış SiC(0001) üzerinde silisen örneğine ait Raman spektrumu. Büyütme süresi, 60 dakika.



Şekil-15: (1) bölgesinden 488nm lazer ve 600gr/mm grating ile alınmış SiC(0001) üzerinde silisen örneğine ait Raman spektrumu. Büyütme süresi, 40 dakika.



Şekil-16: (2) bölgesinden 488nm lazer ve 600gr/mm grating ile alınmış SiC(0001) üzerinde silisen örneğine ait Raman spektrumu. Büyütme süresi, 40 dakika.



Şekil-17: (3) bölgesinden 488nm lazer ve 600gr/mm grating ile alınmış SiC(0001) üzerinde silisen örneğine ait Raman spektrumu. Büyütme süresi, 40 dakika.



Şekil-18: (3) bölgesinden 488nm lazer ve 600gr/mm grating ile alınmış SiC(0001) üzerinde silisen örneğine ait Raman spektrumu. Büyütme süresi, 20 dakika.



Şekil-19: (2) bölgesinden 488nm lazer ve 600gr/mm grating ile alınmış SiC(0001) üzerinde silisen örneğine ait Raman spektrumu. Büyütme süresi, 20 dakika.



**Şekil-20:** (1) bölgesinden 488nm lazer ve 600gr/mm grating ile alınmış SiC(0001) üzerinde silisen örneğine ait Raman spektrumu. Büyütme süresi, 20 dakika.



**Şekil-21:** (1) bölgesinden 488nm lazer ve 600gr/mm grating ile alınmış SiC(0001) üzerinde silisen örneğine ait Raman spektrumu. Büyütme süresi, 5 dakika.



**Şekil-22:** (3) bölgesinden 488nm lazer ve 600gr/mm grating ile alınmış SiC(0001) üzerinde silisen örneğine ait Raman spektrumu. Büyütme süresi, 5 dakika.

# TÜBİTAK PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Yrd. Doç. Dr. CEM ÇELEBİ
Proje No:	113F382
Proje Başlığı:	İki Boyutlu Elektronik Uygulamalar İçin Silisen Üretimi
Proje Türü:	1002 - Hızlı Destek
Proje Süresi:	12
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS. FEN F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/01/2014 - 15/01/2015
Onaylanan Bütçe:	30000.0
Harcanan Bütçe:	30000.0
Öz:	Gerçekleştirilen projede, günümüzde önemi gittikçe artan, sadece silikon atomlarından oluşmuş tek atom kalınlığındaki silisen malzemesinin üretilmesi ve karakterizasyonlarının yapılması amaçlanmıştır. Molibden Disülfid (MoS2) ve Boron Nitrür (BN) gibi iki boyutlu malzeme ailesi içerisinde yer alan ve tıpkı karbon nanotüplerdeki gibi kristal oryantasyonuna bağlı olarak yarımetalik, iletkenlik veya yarıiletkenlik gibi birçok farklı elektiriksel özellik sergilemesi öngürülen silisen üzerine yapılan çalışmalar büyük ölçüde teorik hesaplamalar çerçevesinde kalmıştır. Ancak Ag, Ir gibi iletken tabanlarda büyütülebilen silisenin yalıtkan yüzeylere aktarılamaması, bu malzeme üzerine yapılması öngörülen ve silisenin kendisine has yapısal, elektronik ve optik özelliklerinin belirlenmesine yönelik deneysel çalışmalar çok büyük ölçüde sınırlı kalmaktadır. Bu nedenle silisenin dielektrik veya yalıtkan bir yüzeye aktarılması veya böyle bir yüzeyde büyütülebilmesi büyük önem kazanmaktadır. İletken tabanla elektronik etkileşimlerden dolayı, sadece silisenin kendisine ait karakteristik Raman spektroskopisi ölçümleri bulunmamaktadır. Proje kapsamında gerçekleştirilen deneylerde, ultra yüksek vakum (UHV) koşulları altında silisyum atomları bir SiC katı kaynağından buharlaştırılarak, bu silisyum atomlarının 6H-SiC kristali üzerinde büyütülen epitaksiyel grafen tabakaları ve 6H-SiC(0001) yüzeyi tabanına gönderilmiştir. Grafen ve altıgen kristal örgü yapılı SiC yüzeyinde silisen büyütme çalışmaları farklı hedef alttaş sıcaklıklarında sistematik olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen örneklerde silisen katman veya katmanlarının oluşup oluşmadığı Raman spektroskopisi ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) yöntemleri kullanılarak incelenmiş ve bu ölçümlerden elde edilen verilerin analizleri yapılmıştır.
Anahtar Kelimeler:	Silisen, Grafen, Raman spektroskopisi, Atomik Kuvvet Mikroskobu
Fıkrı Urün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır