

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**GRAFEN ALAN ETKİLİ TRANSİSTÖRLERDE
LİTOGRAFİK KALINTILARIN SERS YÖNTEMİYLE
İNCELENMESİ**

Ash ŞİMŞEK

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Hidayet ÇETİN**

Yozgat 2014

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**GRAFEN ALAN ETKİLİ TRANSİSTÖRLERDE
LİTOGRAFİK KALINTILARIN SERS YÖNTEMİYLE
İNCELENMESİ**

Ash ŞİMŞEK

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Hidayet ÇETİN**

Yozgat 2014

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Fizik Anabilim Dalı 70110511015 numaralı öğrencisi Aslı ŞİMŞEK'in hazırladığı "Grafen Alan Etkili Transistörlerde Litografik Kalıntıların SERS Yöntemiyle İncelenmesi" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 29/12/2014 Pazartesi günü saat 13:00'te yapılmış, tezin onayına OY BİRLİĞİYLE karar verilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Enise AYYILDIZ

Üye : Doç. Dr. Hidayet ÇETİN (Danışman)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ümit TEMİZER

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 05.../01.../2015... tarih ve 01... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

(Unvan)
Hidayet ÇETİN
Bozok Üniversitesi
Fen Bil.Enst.Müdürü

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
TABLolar LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
KISALTMALAR LİSTESİ	vi
1. GİRİŞ	11
2. GRAFENİN BANT YAPISI VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ	11
2.1. Grafenin Bant Yapısı	13
2.2. Grafenin Elektriksel Özellikleri	16
2.3. Raman Spektroskopisi.....	20
2.3.1. Raman Spektroskopisinin Teorisi	21
2.3.2. Raman Piklerini Oluşturan Geçişler.....	26
2.3.3. Polarlanabilirliğin Doğası ve Polarlanabilirliğin Ölçülmesi	28
2.4. Yüzey Zenginleştirilmiş Raman Saçılımı (SERS)	33
2.5. Elektromanyetik ve Yük İletim Zenginleştirmeleri	35
2.5.1 Elektromanyetik Zenginleştirme	36
2.5.2. Yük İletimi	38
3. GRAFENİN ELDE EDİLMESİ	11
3.1 Raman Spektroskopi Sistemi	43
3.2. Raman Spektroskopisi ve Grafen.....	45
4. DENEYSEL BULGULAR	50

4.1. SERS İçin Kullanılan Metaller ve Kalınlıkları	51
4.2. Sıcaklık Değişimine Bağlı Yüzey Zenginleştirilmiş Raman Spektrumunun İncelenmesi	55
4.3. Grafende Fotoresist Kalıntılarının SERS Yöntemiyle Gözlenmesi ve Litografik Süreçlerin Optimizasyonu.....	57
4.3.1. Fotoresist Kalıntılarının Optik Olarak Görünür Hale Getirilmesi	58
4.3.2 Fotoresist Kalıntılarını Gidermek İçin Alternatif Yöntemler	63
4.3.3. Alternatif Yöntemlerin Grafenin Elektriksel Karakteristiğine Etkisi	71
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	75
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ.....	82

GRAFEN ALAN ETKİLİ TRANSİSTÖRLERDE LİTOGRAFİK KALINTILARIN SERS YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

Aslı ŞİMŞEK

Bozok Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

2014; Sayfa: 82

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hidayet ÇETİN

ÖZET

Grafen ile devre elemanı üretiminde litografik süreçlerden kalma yabancı atomlar veya moleküllerin grafen yüzeyinde bulunabileceği düşünülmektedir. Özellikle fotorezist kalıntıları yüksek verimle çalışacak grafen devre elemanlarının verimleri açısından en büyük sınırlayıcı etken olarak ortaya çıkmaktadır. Teorik olarak grafenin elektron mobilitesinin $200,000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ civarında olması ve deneysel olarak elde edilen mobilite değerlerinin yalnızca birkaç bin $\text{cm}^2/\text{V.s}$ düzeyinde kalması bu problemi daha önemli hale getirmektedir. Literatürdeki bu problemden yola çıkarak bu tez çalışmasında grafen yüzeyinde kalan ancak optik litografi esnasında görülemeyen bu kalıntılar yüzey zenginleştirilmiş raman spektroskopisi (SERS) yöntemi gibi hassaslık yönünden güçlü bir yöntemle incelenmiş, yüzeyde litografik atıkların varlığı kanıtlanmıştır. Yüzeyde kalan kalıntıların optik olarak ta görünür hale getirilmesi için litografi işleminden geçmiş yüzeyler ultraviyole ışık altında oksijen ve hidrojen gazlarına maruz bırakılmıştır. Bu iki işlem sonucunda yüzeydeki kalıntıların yalnızca SERS yöntemi ile değil optik olarak ta görünür hale geldiği tespit edilmiştir. Ayrıca litografi işlemleri esnasında resist kalıntılarını en aza indirecek resist çözücüsü araştırılmış ve uygun çözücü saptanmıştır. Tüm bu süreçlerde değişik çözücüler kullanılarak lift-off işlemleri gerçekleştirilmiş ve üretilen numuneler elektriksel karakteristikler açısından da birbirleri ile mukayese edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Grafen, Litografi, Fotorezist, Mobilite, SERS

INVESTIGATION OF LITHOGRAPHIC RESIDUES BY SERS METHOD AT GRAPHENE FIELD EFFECT TRANSISTORS

Ash ŞİMŞEK

**Bozok University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics
Master of Science Thesis**

2014; Page: 82

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hidayet ÇETİN

ABSTRACT

It is thought that foreign atoms or molecules which are produced by lithographic process can stay on graphene surface in the fabrication process of circuit elements which are made from graphene. In particular, photoresist residues are emerging as the biggest limiting factor of efficiency of graphene based circuit elements which can operate with theoretically calculated 200,000 cm²/Vs electron mobility. Furthermore, only a few thousand cm²/Vs experimentally obtained mobility values make this problem more important. In this thesis, our motivation source is lithographic residue problem which is often mentioned in the literature and lithographic residues which are remain but cannot be observed by optical microscopy on the graphene surface are investigated and proven the existance of residues by a powerful method in terms of quality as the SERS. It is found that when lift-off applied surfaces exposed to oxygen or hydrogen gas under ultraviolet light, the procedure makes residues optical visible. Furthermore, a resist-solvent which can reduce litographic residues is investigated and found. At the all processes, different solvents are used and lift-off process is performed. The fabricated samples are compared with each other in terms of electrical characteristics.

Keywords: Graphene, Lithography, Photoresist, Mobility, SERS

TEŞEKKÜR

Bozok Üniversitesiindeki eğitim hayatım boyunca engin bilgisi ve duruşu ile kendisine saygı ve hayranlık duyduğum değerli hocam Doç. Doç. Hidayet ÇETİN'e yüksek lisansta birlikte çalışma imkânı sunduğu, maddi-manevi desteği ve yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Tanıştığımız ilk andan itibaren maddi manevi desteğiyle birlikte her türlü bilgi ve birikimini bizlerden esirgemeyen sevgili hocam Behiye BOYARBAY'a teşekkür ediyorum. Gülyüzlülüğü ile destek ve yardımlarını bizden esirgemeyen değerli hocamız Mücella ÖZBAY KARAKUŐ'a teşekkür ediyorum.

Laboratuvar ortamındaki her türlü yardımı ve desteği benden esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Tuğba GÜÇLÜ, Merve EREN ve özellikle dostluğu, kardeşliğı ve desteklerinden dolayı Enes YAYAN'a teşekkür ediyorum.

Bu tezin her aşamasında engin hoşgörüsü ile her türlü desteği sağlayan hayat arkadaşım Uğur ŞİMŞEK'e sonsuz teşekkür ediyorum.

Bana hep güvenen, destekleyen, dualarını esirgemeyen ve bugünlere getiren sevgili aileme teşekkür ediyorum.

TABLULAR LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1 Raman Spektroskopisi için kullanılan bazı lazerler.....	43
Tablo 4.1: Grafenin SERS ile karakterizasyonunda kullanılan metaller ve metallerin SERS aktiflikleri.....	51
Tablo 4.2: SERS aktif altın nanofilm kalınlığına bağlı raman spektrumundaki G ve 2D piklerinin konumları.....	53
Tablo 4.3: Grafenin G ve 2D-modlarının sıcaklığa bağlı SERS değişimleri.....	55
Tablo 4.4: Aseton, 1-Methyl,2-Pyrolidone, M,N-Dimethylformamid ile lift-off yapılan grafen alan etkili transistörlerin mobiliteleri.....	73

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1:	Grafende sp^2 hibrit orbitalinin oluşumu..... 12
Şekil 2.2:	Grafenin formları. (a) Elmas, (b) grafit, (c) altıgen elmas, (d)-(f) fullerenler, (C_{60} , C_{540} , C_{70}), (g) amorf karbon, (h) karbon nanotüp..... 12
Şekil 2.3:	İki boyutlu grafenin σ ve π bantları için enerji dağılımı..... 13
Şekil 2.4:	(a) Grafenin örgü yapısı. (b) Birinci Brillouin bölgesi..... 14
Şekil 2.5:	Grafenin bağ yapısının şematik görüntüsü. (a) $-\pi/a < k_x$, $k_y < \pi/a$ için grafenin tüm bant yapısı ve (b) Bant yapısının K ve K' -noktası etrafında büyütülmüş hali 15
Şekil 2.6:	Yük taşıyıcılarının malzemedeki durumları (a) ve (b) Schrödinger fermiyonları. (c) Kütlesiz görelî Dirac fermiyonları..... 17
Şekil 2.7:	Kristal yapı gösterimleri, Brillouin bölgesi ve grafenin dağılım spektrumu..... 18
Şekil 2.8:	a) Tek tabakalı grafende ambipolar elektrik alan etkisi. (b) Kütlesiz Dirac fermiyonlarına özgü, yarı kesirli $4e^2/h$ lık σ_{xy} deki kuantum Hall etkisi platosu. (c) Grafende D durumlarının yoğunluğundaki Landau seviyeleri kütlesiz Dirac fermiyonları için $E_N \propto \sqrt{N}$ ile açıklanması.... 19
Şekil 2.9:	Elektromanyetik Spektrumun Gösterimi..... 22
Şekil 2.10:	Rayleigh ve Raman saçılımının molekül enerji diyagramı ile gösterimi..... 24
Şekil 2.11:	Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılımlarının gösterimi..... 24
Şekil 2.12:	Stiren/Bütadien kauçuğunun Raman ve IR spektrumları..... 25
Şekil 2.13:	Rayleigh ve raman spektrumunun gösterimi..... 27
Şekil 2.14:	Stokes ve anti-Stokes saçılmalarının şematik gösterimi..... 28
Şekil 2.15:	Elektromanyetik dalga gösterimi..... 28
Şekil 2.16:	Rastgele kutuplu ışığın elektrik alan vektörü 29

Şekil 2.17:	Düzlem kutuplu ışık.....	29
Şekil 2.18:	Polarizasyona bağlı Raman saçılımını gösteren şema.....	31
Şekil 2.19:	Karbon disülfidde dipol ve polarizasyon değişimlerinin Raman ve Infrared spektrumlarındaki sonuçları.....	33
Şekil 2.20:	Lokalize yüzey plazmon rezonans etkisinin gösterimi	36
Şekil 2.21:	SERS’de kullanılan tipik bir gümüş kolloid.....	38
Şekil 3.1:	HOPG’den yapıştırıcı bant yardımıyla izole edilen grafen tabakalarının görüntüsü.....	41
Şekil 3.2:	Si/SiO ₂ alttaş üzerindeki grafenin optik mikroskop (100x) görüntüsü.....	41
Şekil 3.3:	Raman spektrofotometresinin elemanları.....	42
Şekil 3.4:	Değişik lazer kaynaklarıyla elde edilen raman spektrumları.....	43
Şekil 3.5:	633 nm uyarıcı lazer altındaki HOPG’nin Raman spektrumu	44
Şekil 3.6:	633 nm uyarıcı lazer altında grafen tabakalarının sayısının artmasıyla 2D pikindeki değişikliğin gösterimi.....	45
Şekil 3.7:	Grafendeki E_{laser} ‘in fonksiyonu olarak titreşim modlarının teoriksel hesaplanmış 6 çeşidinin fonon dağılımı.	46
Şekil 3.8:	Birinci derece (a) ve ikinci dereceden saçılma süreçleri (b,c,d).....	47
Şekil 4.1:	Tez çalışmasının ağaç diyagram ile gösterimi.....	49
Şekil 4.2:	Tek tabakalı grafenin optik mikroskopta 100x mercekle altındaki görüntüsü.....	50
Şekil 4.3:	Renishaw in via Raman Mikroskop.....	50
Şekil 4.4:	Farklı kalınlıklı altın nano-filmlerin SERS tepkileri.....	52
Şekil 4.5:	6 nm kalınlıklı altın nano-filmin SERS tepkisi.....	53
Şekil 4.6:	Farklı sıcaklık değerleri altında grafenden elde edilen SERS gösterimi.....	54

Şekil 4.7:	Grafenin G ve 2D- piklerinin sıcaklığa bağlı SERS değişimi.....	55
Şekil 4.8:	Grafenin sıcaklığa bağlı olarak G ve 2D- piklerinin şiddetindeki değişim.....	56
Şekil 4.9:	Bir SiO ₂ üzerinde litografi süreci sırasında kalan AZ5214 kalıntılarının SERS ile tespiti.....	57
Şekil 4.10:	Grafen üzerinde litografi sürecinden kalan AZ5214 kalıntısının ardıl olarak alınan SERS ölçümleri ile tespiti.....	58
Şekil 4.11:	Litografi uygulanmış bir Si/SiO ₂ 'nin optik görüntüsü.....	58
Şekil 4.12:	Grafenin; (a) optik mikroskopla görüntüsü. Vakum ortamında 60 dk UV ve O ₂ 'ye maruz kaldıktan sonraki optik mikroskopta (b) 20x ve (c) 100x görüntüsü.....	59
Şekil 4.13:	60 dk UV-O ₂ işlemine maruz bırakılan grafenin ardı ardına alınan SERS tepkisi.....	60
Şekil 4.14:	Asetonda 30 dk bekletilen grafenin vakum ortamında 30 dk UV-H ₂ 'ye maruz kaldıktan sonraki (a) 5x, (b) 20x ve (c) yüzeyden herhangi bir optik görüntüsü	61
Şekil 4.15:	30 dk asetonada bekletilen grafenin UV-H ₂ işlemi sonrasında ardı ardına alınan SERS tepkisi.....	62
Şekil 4.16:	(a)'da optik görüntüsü verilen Si/SiO ₂ 'nin 30 dk 1-methyl,2-pyrrolidone sıvısında bekletildikten sonraki optik görüntüsü görülmektedir. (b) 5x, (c) 20x ve (d) 100x görüntüsü.....	63
Şekil 4.17:	1-methyl, 2-prolidone sıvısında 30 dk bekletilen Si/SiO ₂ 'in, vakum ortamında 30 dk UV-H ₂ 'ye maruz bırakılmasından sonraki optik görüntüsü; (a) 5x, (b) 20x, (c) 100x.	63
Şekil 4.18:	(a)'da optik litografisi yapılmış Si/SiO ₂ 'nin, litografiden sonra 30 dk aseton içerisinde bekletildikten sonraki optik görüntüsü; (b) 20x, (c) 100x.....	64
Şekil 4.19:	30 dk asetonada bekletilen numunenin vakum ortamında UV-H ₂ 'ye maruz kaldıktan sonraki optik görüntüleri; (a) 5x, (b) 20x ve (c) 100x.	65
Şekil 4.20:	Si/SiO ₂ 'nin 30 dk M,N-dimethyl formamide sıvısında bekletildikten sonraki görüntüsü; (b) 5x ve (c) 10x.....	66
Şekil 4.21:	M,N-dimethylformamide ile deseni kaldırılan Si/SiO ₂ 'nin vakum ortamında UV-H ₂ 'ye maruz kaldıktan sonraki optik görüntüleri; (a) 5x, (b) 20x ve (c) 100x.....	66

Şekil 4.22:	Aseton ile yıkanmış grafenin ardı ardına alınmış SERS tepkisi.....	67
Şekil 4.23:	1-Methiyl, 2-Pyrrolidone ile yıkanmış grafenin ardı ardına alınan SERS tepkisi.....	68
Şekil 4.24:	M, N-dimethylformamide ile yıkanmış grafenin SERS tepkisi.....	68
Şekil 4.25:	Aseton, 1-methyl, 2-pyrrolidone ve M,N-dimethylformamid sıvılarında litografi deseni kaldırılan grafenlerin SERS tepkileri.....	69
Şekil 4.26:	Cr/Au (20/30nm) grafen alan etkili transistör.....	70
Şekil 4.27:	Aseton ile lift-off yapılan Cr/Au grafen alan etkili transistörün $V_G=-60V$ ile $+60V$ da kapı voltajına bağlı kaynak-akaç grafiği.....	70
Şekil 4.28:	Aseton ile lift-off yapılan Cr/Au grafen alan etkili transistörün kaynak-akaç grafiği.....	71
Şekil 4.29:	1- Methyl, 2-Pyrrolidone ile lift-off yapılmış Cr/Au grafen alan etkili transistörün $V_G= -60V$ ile $+60V$ aralığındaki kaynak-akaç grafiği.....	71
Şekil 4.30:	1- Methyl, 2-Pyrrolidone ile lift-off yapılmış Cr/Au grafen alan etkili transistörün kaynak-akaç grafiği.....	72
Şekil 4.31:	M, N-dimethylformamide ile lift-off yapılan grafen alan etkili transistörün $V_G=-40V$ ile $+40V$ aralığındaki kaynak-akaç grafiği.....	72
Şekil 4.32:	M, N-dimethylformamide ile lift-off yapılan grafen alan etkili transistörün kaynak-akaç grafiği.....	73

KISALTMALAR LİSTESİ

CMOS	:	Tümleyici Metal Oksit Yarı İletken
0D	:	Sıfır Boyut
1D	:	Bir Boyut
2D	:	İki Boyut
3D	:	Üç boyut
GHz	:	Gigahertz
Å	:	Angstrom
C	:	Karbon
SiC	:	Silisyum karbür
HOPG	:	Yüksek Yönelimli Piroolitik Grafit
µm	:	Mikrometre
°C	:	Santigrat Derece
Si/SiO ₂	:	Silisyum/Silisyumdioksit
GaAs	:	Galyum arsenat
AFM	:	Atomik Kuvvet Mikroskobu
h-BN	:	h-Boron nitrit
TEM	:	Geçirimli Elektron Mikroskobu
XRD	:	X-ışını Kırınımı
nm	:	Nanometre
SRRs	:	Yüzey Rezonans Raman Spektrumu (Surface Rezonans Raman Spectra)

SERS	:	Yüzey zenginleştirilmiş Raman Spektrumu (Surface Enhanced Raman Spectra)
THz	:	Terahertz
f	:	Frekans
IR	:	İnfrared
UV	:	Ultraviyole
Li	:	Lityum
Na	:	Sodyum
Au	:	Altın
EM-SERS	:	Elektromanyetik SERS
LSPR	:	Lokalize Yüzey Plazmon Rezonansı
H ₂	:	Hidrojen gazı
O ₂	:	Oksijen gazı
Ar ⁺	:	Argon
Kr ⁺	:	Kripton
He-Ne	:	Helyum Neon
eV	:	Elektronvolt
Ni	:	Nikel
Ti	:	Titanyum
MIF	:	Tetra Metil Amonyum Hidroksit
Ag	:	Gümüş

1.GİRİŞ

Geleneksel tümleyici metal-oksit-yarıiletken (CMOS) transistörler hali hazırda nanometre aralığında üretilmektedir. Günümüzdeki silisyum tabanlı elektronik teknolojisi gün geçtikçe ortaya çıkan yüksek frekans ve daha küçük uzaysal hacim gereksinimini karşılamada sınırlarına yaklaşmaktadır. Çünkü silisyum çok küçük ölçeklerde kararlılığını kaybetmektedir. Buna karşılık silisyumun termal değişikliklerdeki salınımları atomların titreşimleri sonucu yapı boyutunda olmasından dolayı 10 nm'nin altındaki boyut uygulamalarında kullanılamamaktadır. Ayrıca mikroçip hacmini 2 kat düşürmek için malzeme boyutunu 10 kat düşürmek gerekmektedir. Silisyumun veri hızı ise GHz'ler mertebesinde olup yük taşıyıcılığı da oldukça düşüktür. Bütün bu nedenlerden dolayı günümüz teknolojilerinde silisyum harici madde kullanılması ihtiyacı doğmuştur [1]. Moore kanununa göre entegre bir devrede transistör sayısı her on sekiz ayda iki katına çıkmaktadır [2]. Moore kanununun devam edebilmesi için yeni fonksiyonel malzemelere ihtiyaç vardır. Yarı iletken endüstrisinin elektronik bileşenlerin küçültülmesi konusunda gelecek yirmi yıl içinde karşı karşıya kalması beklenen en büyük sorunlardan biri olan alt sınıra ulaşılması grafen sayesinde aşılabilecek gibi durmaktadır. Silisyum tabanlı teknolojinin artık teknolojik gereksinimleri karşılayamadığında tek atom kalınlığındaki yapısıyla grafenin alternatif bir malzeme olarak ihtiyaçları karşılaması mümkün görülmektedir [1]. Çünkü grafen, geleneksel CMOS elemanları ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir mobilite ve daha yüksek frekans performansı sergilemektedir [3]. Olağanüstü elektriksel özellikleri olan grafen birkaç yıl önce deneysel olarak sentezlendiğinden beri oldukça ilgi çekmektedir [1].

Grafen en basit şekli ile grafiti ve diğer boyutlardaki karbon alatroplarını oluşturan temel maddedir. İki boyutlu (2D) grafeni, futbol topu şeklinde paketlediğimizde sıfır boyutlu (0D) fulorenleri, bir eksen etrafında silindir şeklinde katladığımızda bir boyutlu (1D) karbon nanotüpleri ve düzlem tabakaları birbirlerine paralel üst üste istiflendiğinde üç boyutlu (3D) grafiti oluşturmaktadır. Karbonun bal peteği örgülü yapıları olan grafen, grafit, karbon nanotüp ve fuloren sp^2 melezleşmesinin ürünüyken elmas dört yüzlü ağ örgüsü ve sp^3 melezleşmesi ile öncekilerden farklı bir yapı sergiler. Grafen, iki boyutlu düzlemsel yapıların çok ender örneklerinden

birisidir. Karbon atomları $1s$ ve $2p$ orbitallerinin birleşimi ile 120° açılı sp^2 melezleşmesi yaparken boşta kalan p_z orbitalleri de grafen malzemesine sıradışı özellikler kazandırmaktadır. Grafen yapısında karbon-karbon bağ uzaklığı yaklaşık olarak 1.42 \AA iken grafen tabakalarının üst üste gelmesi ile meydana gelen grafitte iki grafen tabakası arasındaki mesafe yaklaşık 3.35 \AA 'dur [4]. Grafendeki güçlü karbon bağları ona yeryüzündeki bilinen en sağlam malzemelerden biri olma özelliğini kazandırmıştır. Bununla birlikte grafitteki grafen katmanlar arasındaki bağlar oldukça zayıftır. Kurşun kalemi kağıda sürtünce bu zayıf bağlar kırılmakta ve kağıda yayılan grafen ve grafit tabakalar yazı izlerini oluşturmaktadır. Karbon nanotüpler, C_{60} molekülleri ancak yapay yollarla sentezlenebilirken elmas ve grafit doğada serbest olarak bulunabilmektedir. Termodinamiksel hesaplamalara göre karbonun grafit fazı elmastan bile daha kararlıdır. Fakat bunlara rağmen grafitin tek katmanlı hali olan grafen malzemesinin sentezlenmesi 2004 yılına kadar gerçekleşmemiştir. Hatta 1930'lu yıllarda L. D. Landau ve R. Peierls gibi önemli fizikçiler grafen gibi iki boyutlu malzemelerin teorik olarak kararlı olamayacaklarını; bu kararsızlığın düşük sıcaklıklarda bile malzemenin dağılmasına yol açacağını ileri sürmüşlerdir [5,6]. Bunun yanında atomik tek tabakalar üç boyutlu yapıların ayrılmaz bir parçası olarak bilinmektedir. İki boyutlu tabakaların üç boyutlu bir temel olmaksızın serbest halde olamayacağı varsayılmaktadır [7].

İlk olarak uzun zaman önce 1947 yılında P. Wallace, grafit üzerinde teorik çalışmalar gerçekleştirmiştir. Bununla birlikte elektrik akımının grafende teorik olarak, etkin kütesiz yük taşıyıcıları tarafından taşınabileceği 1984 yılında G. W. Semenoff, D. P. deVincenzo ve Eugene J. Mele tarafından işaret edilmiştir [8,9]. "Grafen" adı ilk olarak grafit tabakalarını tanımlamak için S. Mouras ve çalışma arkadaşları tarafından 1987 yılında kullanılmıştır [10].

1992 yılında T. Land ve ark., 1993 yılında da A. Nagashima ve K. Nuka kimyasal buhar biriktirme yöntemini kullanarak grafen elde etmeyi başarmışlardır. Fakat elde ettikleri grafen birkaç tabakalı olmakla birlikte tek tabakalı grafen gibi üstün özelliklere sahip değildi. Dolayısıyla bu şekilde elde ettikleri grafen beklentileri karşılayamamıştır [11, 12].

Epitaksiyel olarak büyütülen grafen araştırmaları karbon nanotüp çalışmalarından evrimleşmiştir. İlk araştırmalar nanotüplerin muhteşem elektronik özelliklerinin olduğunu gösterse de büyük ölçekli entegre devreler için tek-tüp transistörlere kadar büyütmenin yetersiz olması ve tüplerin kontrolünün ciddi hassasiyet gerektirmesi teknolojik uygulamaları engellemiştir. 2001 yılında W. D. Heer iki boyutlu grafenin, karbon nanotüplerle aynı özelliklerinin olacağını fark etmiştir ve bu fikri karbon bazlı elektronikler için yeni bir yaklaşıma yol açmıştır [13]. Her tarafından geliştirilen bir yöntemle termal buharlaştırma kullanarak silisyum, grafen yapraklarda karbon zengini bir arayüz bırakarak yüzeyden kaldırılmaktadır. Bu SiC-grafen sistemi, potansiyel olarak milyonlarca sorunsuz bağlı grafen cihazların litografik desenlenmesine olanak sağlamaktadır. Bu yöntemle grafen üretimi, elektronik bir malzemede gerekli olan üretim leklenebilme kolaylığı sağlamaktadır.

Grafitin tek katmanlı hali olan grafen malzemesinin sentezlenmesi 2004 yılında gerçekleşmiştir. Manchester niversitesinden Andre Geim, Kostya Novoselov ve proje arkadaşları sıradan bir yapışkan selo bandı grafit üzerine tekrar tekrar yapıştırıp kaldırarak tek tabakalı grafeni ayırmayı başarmışlar ve izole ettikleri grafen katmanını basit bir optik mikroskop ile gözlemlemişlerdir [14]. Elde edilen bu birkaç tabakalı grafen filmler yüksek niteliklerinden dolayı A. Geim tarafından “tek tabaka kristal filmler” olarak ifade edilmiştir. Ayrıca iletim bandı ile valans bandı arasında çok ince bir aralık (sıfır bant aralığı) bulunan iki boyutlu bu yarıiletken malzemenin güçlü bir ambipolar elektrik alan etkisi gösterdiği ve 10^{13} cm^{-2} gibi bir taşıyıcı konsantrasyonuna sahip olduğu tespit edilmiştir. Grafende ambipolar etki ile klasik yarıiletken malzemelerden farklı olarak yük taşıyıcıları elektron veya hol olarak ayarlanabilmektedir [15]. Aynı zamanda bu tek tabakaların oda sıcaklığında balistik iletim gösterdiği ve uygulanan kapı voltajı ile mobilitesinin $15,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ olduğunu gözlemlenmiştir [16]. Daha sonra A. Geim ve ark. grafen tabakaları elde etmek için yüksek yönelimli pirolitik grafiti (HOPG) kullanmışlardır. Bu şekilde grafen üretimi daha güvenilirdir ve $10 \mu\text{m}$ boyutlarına kadar tek tabaka grafen filmler hazırlama mümkün olmuştur. Ayrıca daha kalın tabakalı filmler için (> 3) boyutları $100 \mu\text{m}$ 'ye kadar ıkarılabilmemiştir [4]. Geim ve Novoselov bu çalışmaları sonucu 2010 yılında Nobel Fizik dl'n almaya hak kazanmışlardır [17].

Mekaniksel ayrılma yönteminin yanı sıra, özellikle de Georgia Teknoloji Üniversitesinden W. A. de Heer liderliğindeki bir grup araştırmacı tarafından, çok ince karbon filmlerin büyütülmesi farklı yollarla incelenmiştir. Heer ve ekibi, SiC'ün yaklaşık 1300°C gibi yüksek sıcaklıkta indirgenmesiyle yüzeyde saf karbondan oluşan bir katmanın kaldığını, bu katmanın soğuma ile birlikte kristal yapıdaki grafen oluşumunu sağladığını bulmuşlardır. Bu yöntem daha önce çeşitli gruplar tarafından kullanılmıştır ve bu ilk çalışmalar yüzey biliminin gelişmesi üzerine oluşmuştur. Bunlara ilave olarak yapılan bu çalışmalarda grafenin elektriksel iletim ölçümleri bulunmamaktadır. 2004 yılında Novoselov ve arkadaşlarından kısa bir süre sonra W. A. de Heer ve ekibi karbon filmler üzerine iletim ölçümlerinin olduğu bir yayın [18] çıkarmışlardır. Zayıf elektrik alanda magneto direnç ölçümlerini elde eden ekip böylece karbonun ince tabakalarından elektronik cihazlar yapabilmeyen patentine sahip olmuştur [19].

Grafen araştırmaları 2005 yılında hız kazanmıştır. A. Geim [20, 21] ve arkadaşlarının yanı sıra P. Kim [22] liderliğindeki bir araştırma grubu daha, grafenle ilgili çalışmalara devam etmiştir. P. Kim ve ark. ince karbon tabakaları yani grafen üretebilmek için alternatif bir yaklaşım üzerinde çalışmışlardır. Yapılan çalışmada atomik kuvvet mikroskopunun ucuna bir grafit kristal bağlanmış ve yüzey boyunca sürüklenmiştir. Bu şekilde grafitten ince tabakalar üretilmiştir. Üretilen grafenlerin yüksek manyetik alanda Kuantum Hall etkisini deneysel olarak gözlemlemişlerdir. Elektronlar iki boyut içerisine sınırlandırıldıklarında kuantum mekaniksel olarak Kuantum Hall etkisi gibi arttırılmış iletim durumuna geçmektedirler. Grafendeki bu kuantum durumu daha önceki yarıiletkenlerden çok farklıdır. Bu fark grafenin benzersiz elektronik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Grafen, yük nötralliğine yakın noktalarda elektron hol dejenerasyonu ve taşıyıcı kütesinin sıfır olması gibi farklı özellikler sergilemektedir. P. Kim ve ark. mikro mekanik yolla üretilen yüksek mobiliteli tek tabaka grafende, hem elektron hem de hol için olağan dışı olan Kuantum Hall etkisini deneysel olarak gözlemlemişlerdir [23].

2006 yılında A. Geim ve ark. Raman spektroskopisi kullanarak mucidi oldukları grafen malzemesinin tabaka kalınlığının arttırılmasının grafenin elektronik yapısı üzerindeki etkilerini araştıran bir çalışma yayınladılar [24]. Çalışmalarında tabaka

kalınlığının artmasıyla elektronik yapıdaki değişikliğin Raman spektrumunda açıkça görüldüğünü ifade etmişlerdir. Araştırmacılar, 2D pikinde, tabaka sayısındaki, artışa bağlı olarak, şekil, genişlik ve konumdaki değişikliklerin çift rezonans Raman süreci aracılığıyla elektron bantlarındaki değişikliği yansıttığını ifade etmişlerdir. Yine G pikinin de biraz aşığı doğru kaydığını belirten araştırmacılar, Raman spektroskopisinin grafenin tabaka kalınlığını tahribatsız tanımlama ve yüksek verimlilik sağlama bakımından uygun bir cihaz olduğunu belirtmişlerdir.

2007 yılında California Üniversitesinden I. Calizo ve *ark* Si/SiO₂ alttaşlar üzerine büyütülen grafenin, Raman spektrumunda G piki frekansının sıcaklığa bağlılığını inceledikleri bir çalışma yayınlamışlardır [25]. Mikro-Raman spektroskopisi yöntemi, -190 °C ile +100 °C sıcaklığı aralığında 488 nm uyarma lazeri altında gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle, grafenin G modunun elde edilen sıcaklık katsayısını tek tabaka için $\chi = -0.016 \text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$, ikili tabaka için $\chi = 0.015 \text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ 'dir. Bu sonuç grafenin harmonik olmayan özelliklerine ışık tutmakla birlikte Raman spektrumunun grafen tabakalarının doğru yorumlanması için kullanılabileceğini göstermektedir.

Grafende, litografi sürecinin neden olabileceği kirliliklerin grafenin elektriksel özelliklerini etkilediğini düşünen N. Staley ve H. Wang, 2007 yılında litografisiz bir teknik geliştirdiler. Bu tekniklerinde bir gölge maske olarak ince bir kuvars kullanmışlar ve grafen devre elemanı üretmişlerdir [26]. Kullanılan bu teknik, grafen temelli devrelerin elektriksel özelliklerinin gözlenmesinde daha iyi sonuçlar vermiştir ve üretilen grafenlerin Fermi Enerjisi yakınlarında durum yoğunluklarında çok açık bir azalma görülmüştür.

2008 yılında Singapur Üniversitesinden Z. Xiang Shen ve *ark.* grafenin görüntülenmesi ve Raman spektroskopisi üzerine bir çalışma yayınlamışlardır. Bu çalışmada SiC alttaş üzerine epitaksiyel olarak büyütülen grafenin Raman spektrumları incelenmiş ve epitaksiyel grafen üzerinde kuvvetli basma gerilimi gözlemlenmiştir. Ayrıca Raman spektroskopisi ile görüntülemenin, grafen tabakalarının sayısını belirlemek için hızlı ve kesin bir yöntem olarak kullanılabileceği belirtilmiştir [27]. Bununla birlikte, grafitte göre tek tabakalı grafenin güçlü Raman sinyali göstermesini bir girişim zenginleştirme modeli ile

açıklanabileceğini savunmuşlardır. Grafenin fiziksel ve elektronik özelliklerinin yanı sıra, tavlama işlemleri, üst tabaka birikimi ve alt tabaka etkileşiminin önemli olduğunu vurgulamışlardır. Burada yapılan çalışmaların amacı grafenin nano-elektronik cihaz üretiminde yer bulabilmesidir.

Raman spektroskopisinin grafenin tabaka sayısını belirlemek ve kalitesini değerlendirmek için önemli bir araç haline gelmesi bu alandaki çalışmaların hızla devam etmesini sağlamıştır. 2009 yılında A. A. Balandin ve ark. grafenin Raman spektrumu üzerine sıcaklığın ve kullanılan alttaşların etkisini incelemişlerdi [28]. GaAs, cam, safir ve standart Si/SiO₂ alttaşlar üzerindeki grafenin yanısıra Si/SiO₂ alttaş üzerindeki askıda grafenleri kullanarak Raman G pikinin frekansları için tutarlı değerler bulmuşlardır. Spektrumun sıcaklığa bağlılığı incelendiğinde sıcaklık katsayısı dikkate alınarak, Raman spektroskopisinin termal iletkenliği belirlemek için kullanılabilirliği belirtilmiştir. Bu çalışma, grafen cihazların üretimi ve grafen karakterizasyonu için nanometrolojik bir araç olarak mikro-Raman spektroskopisinin uygulanmasının yaygınlaşması için önemli bir gelişme olmuştur.

2012 yılında Jorge M. Garcia ve ark. moleküler ışın epitaksisi yöntemi ile bal peteği örgü yapılı boron nitride (h-BN) alttaş kullanarak grafen büyütme işlemi gerçekleştirmişlerdir [29]. Deneylerinde, katı karbon kaynağından moleküler ışın epitaksisi ile tek tabakalı grafenin büyütülmesini gerçekleştirmişler ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Raman spektroskopisi ile bu yöntemle elde ettikleri grafen tabakalarının karakterizasyonunu ve görüntülenmesini sağlamışlardır [30]. Tek tabakalı grafenlerin oluşumu, Raman spektrumunda açıkça görülebilmektedir. Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntüleri ve Raman spektrumları h-BN alttaş üzerinde grafen büyütülmesinin, h-BN alttaşlarının yüzey şekillerine bağlı olduğunu ortaya koymuştur. Araştırma, grafen büyütme işlemi, Van der Waals epitaksisi ile tutarlı bir şekilde h-BN alttaşlarının yüzeyinde karbon atomlarının yüksek mobilitesi tarafından yönetilmekte olduğunu ortaya koymuştur. Grafen tabakalarının başarılı bir şekilde büyütülmesi, kullanılan alttaşın sıcaklığına bağlı fakat karbon atomlarının gelen akısından bağımsız olduğu belirtilmiştir. Bu yöntemle elde edilen grafenler, balpeteği örgülü boron nitridin, grafen temelli elektriksel iletim devreleri için ideal bir alttaş olduğunu göstermektedir [31].

Joonya'da Y. Yamazaki ve *ark.* katalitik metal filmler üzerine düşük sıcaklıklarda grafen büyütmesini inceleyen bir çalışma yapmışlardır [32]. Bu çalışmalarında, katalitik metal film olarak 30 nm kalınlıklı nikel ve kobalt alttaşlar kullanarak plazma-temelli kimyasal buhar depolama yöntemini kullanmışlardır. Bu şekilde üretilen grafenlerin yapısını ve kristal kalitesini belirlemek için Raman spektroskopisi ve Geçirimli Elektron Mikroskopundan (TEM) yararlanan bilim adamları, katalitik metal filmin kristalize yönelimini incelemek için ise X-ışını Kırınımı (XRD) analizini gerçekleştirmişlerdir. Geleneksel büyütme yöntemlerinden farklı olan bu tip grafen büyütmede, düşük sıcaklıklarda katalitik filmlerin kristal yönelimine göre özel açılarla kristal yüzeylerden kaynaklandığını ortaya koymaktadır. Çalışmaya göre grafen filmin Raman spektrumunun G/D oranı, hem teras genişliği hem de özel yüzeylerin sayısından etkilenmektedir. Bu davranış nedeniyle, düşük sıcaklıklarda yüksek kaliteli grafen büyütme için daha geniş bir teras ve daha az sayıda yüzey oluşumu ile yüzey koşullarını hazırlamak önemlidir.

Aynı yıl Amerika'da N. K. Emani ve *ark.* grafen ile plazmonik rezonansın sönümlemesinin elektriksel olarak ayarlanmasını gerçekleştirmişlerdir. Bir plazmonik rezonansın dinamik geçişi, alt-dalgaboylu optoelektronikler, spektroskopi ve sensörlerde sayısız uygulamalarda kullanılmıştır. Grafen, elektrostatik kapılama altında oldukça yüksek ayarlanabilir taşıyıcı konsantrasyonu gösterir ve bunun, plazmonik rezonansın elektriksel kontrolünü sağlamak için etkili bir yol sağlayabileceği düşünülmüştür. Araştırmacılar büyük alanlı grafen kullanarak kızıl ötesi frekanslarda bir plazmonik rezonansın elektriksel kontrolünü sağlamayı başarmışlardır. Grafen üzerindeki plazmonik yapıların, grafen yapraklar ve uygulanan optik alanın birbiri ile etkileşimini arttırdığı ve bu etkinin orta-kızılötesi dalga boylarında çok daha güçlü olduğu gösterilmiştir. Bu çalışma, plazmonik rezonansların ayarlanması ve daha güçlü sönümleyici tasarlayacak çalışmalar için öncü olmuştur. Metal nano-yapılar ve grafen etkileşiminin anlaşılması ile plazmonik rezonansın kontrolü büyük ölçüde mümkün olabilmektedir [33].

2012 yılında Rice Üniversitesinden P. Ajayan ve *ark.* grafen kuantum noktalarını yaygın olarak bilinen karbon fibere dönüştürmenin bir yolunu bulmuşlardır [34]. Bunun için daha önceki tekniklerden daha da basit hale getiren bir adımlı kimyasal

bir süreç geliştirmişlerdir. Ajayan ve ark. çalışmalarında karbon fiberler içinde grafitli karbon nanoalanların varlığından dolayı bunları daha ucuz ve bol bir şekilde kullanmayı amaçlamışlardır. Keşfettikleri kuru kimyasal süreç aracılığıyla yığın olarak üretilen 5 nm altı karbon temelli kuantum noktaların yüksek çözünürlüğe sahip ve boyutlarının sıcaklıkla ayarlanabileceğini göstermişlerdir. Bu kuantum noktaların büyüklüğü ve fotoluminesans özellikleri nispeten düşük sıcaklıklarda işlenmesiyle kontrol edilebilmektedir. Sıcaklık 80 °C'den 120 °C'ye değiştirildiğinde kuantum noktaların, 120 °C'de mavi, 100 °C'de yeşil ve 80 °C'de sarı renkte ışıldadıkları gözlemlenmiştir. Grafen kuantum noktaların bu tür özelliklerinden dolayı tıbbi görüntüleme, protein analizi, hücre izleme ve diğer biyomedikal uygulamalar için bir potansiyel olduğu belirtilmiştir.

Almanya'dan A. Varykhalov ve ark. grafenle kaplı nikelin elektronik özelliklerini inceleyen bir araştırma yapmışlardır. Çalışmaları sonucunda grafende iletme katılan elektronların parçacıklardan ziyade ışık gibi davrandığını göstermişlerdir [35]. Varykhalov, grafenin karbon atomları ile nikel atomlarının iki farklı ve karşılıklı olarak dengeleyici yollarla etkileştiklerini belirtmiştir. Çalışmada nikel atomlarının, grafenin mükemmel altıgen simetrisini yok ettiği ve grafen tabakalarına ilave elektronlar sağladığı gözlemlenmiştir. Bu ilave elektronlar grafen örgüsünün bozulmasından kaynaklanan elektron kaybı için dengeleyici bir rol oynayarak, ışık gibi davrandığı belirtilmiştir. Sonucun, olası uygulamalar için ilgi çekici bir temel mekanizma ortaya çıkardığı düşünülmektedir.

2013 yılında Almanya'dan George Sarau ve ark. grafenin zenginleştirilmiş Raman saçılmasını incelemek üzere bir çalışma yayınlamışlardır [36]. Yaptıkları çalışmada 75'e varan grafenin alan başına Raman zenginleştirme faktörünün, meta-malzemelerin rezonansı ve grafen arasındaki güçlü plazmonik bağlantıyı gösterdiğini belirtmişlerdir. Uyarıma lazer ışının yanı sıra, hem kullandıkları bölünmüş halka rezinatörlerin (SRRs) yaydığı fotoluminesans sinyali hem de grafenden gelen Raman saçılan ışığın, farklı SERS ile sonuçlanan farklı rezonansların uyarılmasına katkıda bulunduğunu göstermişlerdir. Bu yeni bakış açısı, plazmonik meta-malzemelerin ve ya nanoyapılar üzerinde grafen olması halinde SERS'in kontrolünü sağlamakla birlikte, potansiyel olarak gelecekteki biyokimyasal algılama cihazlarında grafene

bağlı tek moleküllerin tespit edilmesine yol açabilecek gelişmiş SERS alttaş yolunu açmaktadır.

Aynıyıl J. Zheng ve ark. 10 nm altında kapılamaya sahip grafen transistörleri, akım doyumu ile terahertz (THz) frekanslarında çalıştırmışlardır. Yüksek taşıyıcı mobilitesine sahip grafen transistörlerin radyo frekansı uygulamaları oldukça dikkat çekmektedir. Grafen transistörlerin ölçülen kesim frekansı (f_T) genellikle 40nm'ye kadar azaltılmış kapı uzunluğu (L_{gate}) ile artmış ve ölçülen maksimum kesim frekansı (f_T) 300 GHz'e ulaşmıştır. Bu çalışmada; bir bant aralığı açılması ve kapı uzunluğunun sürekli kısaltılmasıyla direnç akım doygunluğunu akıtmanın ve olağanüstü yüksek kesim frekanslı bir grafen transistörün tasarımının mümkün olduğu ileri sürülmüştür [37].

Manchester Üniversitesinden I. Grigorieva ve ark. grafende temel manyetik momentlerin nasıl oluşturulacağını ve sonra onların aç-kapa şeklinde nasıl anahtarlanacağını buldukları bir çalışma yayınlamışlardır. Bilim adamları, küçük elektronik bulutlar içinde boşluklar olarak adlandırılan mikroskobik delikler etrafında elektronların yoğun olduğunu göstermiş ve her birinin manyetizmanın bir birimi olan spini taşıyan bir mikroskopik mıknatıs gibi davrandıklarını bulmuşlardır [38]. Manyetik bulutların kontrollü olarak dağıtılabileceğini ve sonra yeniden yoğunlaşmasının sağlanabileceğini göstermişlerdir. Bu son buluş ile grafenin, spintronik ile ilgili yeni gelişmelerin gerçekleşmesinde önemli bir paya sahip olabileceği öngörülmüştür.

Pensilvanya Üniversitesinden Q. Hao ve ark. alttaş olarak grafenden yüzey zenginleştirilmiş Raman sinyalini (SERS) inceledikleri bir çalışma yayınlamışlardır. Bu çalışmada, mavi etilen absorplamış grafenin, katkılama ve elektrik alan etkisi kullanılmasıyla Raman sinyalinin nasıl değiştiği incelenmiştir [39]. Her iki katkılama deneylerinde hole katkılı grafenin elektron katkılı grafenden daha büyük bir zenginleştirme verimi gösterdiği ancak kimyasal katkılamanın zenginleştirme üzerinde önemli ölçüde katkı sağladığı gözlemlenmiştir. Gözlenen zenginleştirmenin grafenin Fermi seviyesi ile ilişkili olduğu belirtilmiştir. Bu çalışma ile grafenin katkılanması özellikle de grafen geleneksel bir soy metal SERS alttaş ile

birleştirilmişse, SERS sinyalinin optimize edilmesi için potansiyel olarak basit bir yol sağlayacağı gösterilmiştir.

Monash Üniversitesinden Prof. D. Ki ve araştırma grubu, eşsiz özelliklere sahip grafen ile süperkapasitör teknolojisini birleştiren bir yöntem geliştirmiştir. Bu yöntemle litre başına saatte 60 Watt'lık enerji yoğunluğuna sahip bir grafen süperkapasitör yapmıştır [40]. Bu değer bazı standart süperkapasitörlerden 12 kat daha fazladır. Endüstriyel kullanımda ölçeklenebilir olan düşük ve etkin maliyetli bir üretimi sağlayabilmek için bu malzeme geleneksel kağıt yapımına benzer bir metodoloji kullanılarak üretilmiştir. Grafen ile süperkapasitörlerin birleştirilmesinin enerji yoğunlukları açısından 12 katlık bir iyileştirme sağlaması grafen süperkapasitörlerin gelecekte ticari ve endüstriyel sektörde faydalanılabilecek bir yenilik olarak karşımıza çıkabileceği anlamına gelmektedir.

Grafen ile devre elemanı üretiminde litografik süreçlerden kalma yabancı atomlar veya moleküller kaçınılmaz olarak grafen yüzeyinde bulunmaktadır. Özellikle fotorezist kalıntıları yüksek verimle çalışacak grafen devre elemanlarının verimleri açısından en büyük sınırlayıcı etken olarak ortaya çıkmaktadır. Literatürdeki bu problemden yola çıkarak bu tez çalışmasında grafen yüzeyinde kalan ancak optik litografi esnasında görülemeyen bu kalıntılar SERS yöntemi gibi hassaslık yönünden güçlü bir yöntemle incelenmiş, yüzeyde litografik atıkların varlığı kanıtlanmıştır. Yüzeyde kalan kalıntıların optik olarak ta görünür hale getirilmesi için litografi işleminden geçmiş yüzeyler ultraviyole ışık altında oksijen ve hidrojen gazlarına maruz bırakılmıştır. Bu iki işlem sonucunda yüzeydeki kalıntıların yalnızca SERS yöntemi ile değil optik olarak ta görünür hale geldiği tespit edilmiştir. Ayrıca litografi işlemleri esnasında resist kalıntılarını en aza indirecek resist çözücüsü araştırılmış ve uygun çözücü saptanmıştır. Tüm bu süreçlerde değişik çözücüler kullanılarak lift-off işlemleri gerçekleştirilmiş ve üretilen numuneler elektriksel karakteristikler açısından da birbirleri ile mukayese edilmiştir.

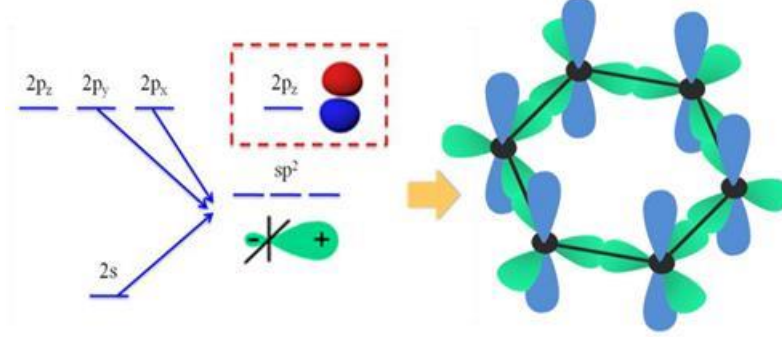
2. GRAFENİN BANT YAPISI VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

Karbon atomlarından oluşan malzemeler, karbon atomlarının kendi aralarındaki bağlanma geometrisine bağlı olarak çok farklı fiziksel ve kimyasal özellik gösterirler. Karbon atomlarının böyle bir özelliğe sahip olmasının sebebi altı tane elektronunun olmasıdır. Karbon atomu altı elektronu ile periyodik tabloda IV. grup elementlerinin ilk elemanıdır ve atomik orbitalleri $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. Karbon atomunun elektronlarının ilk ikisinin ($1s^2$) bağlanmaya hiç katkısının olmaması, ayrıca ilk iki elektron ile geri kalan elektronların enerjileri arasındaki farkın da büyük olması karbonun farklı yapılar oluşturabilmesini sağlamaktadır. Bu özelliklerde başka bir elementin olmaması karbonu farklı kılmaktadır [41].

Karbon atomları kendi aralarında üç farklı bağlanma gösterir, buna göre valans orbitalleri, sp^1, sp^2, sp^3 gibi farklı formda bulunabilir. Bu formlar karbon atomlarının görelî olarak farklı yerleşmelerinden kaynaklanır. Karbon atomları kovalent bağla bağlanır ve bu bağlanma doğada en güçlü kimyasal bağ olarak nitelenir. Bu gösterimler aynı zamanda bağlanma geometrisini de temsil eder. sp ile tanımlanan bağlanmada, karbon atomları birbiri ile doğrusal bir geometri oluşturur ve iki bağ oluşturur. sp^2 ile tanımlanan bağlanmada, karbon atomları birbirleri ile üçgen bir geometri oluşturur ve her atomda üç bağ bulunur. sp^3 ile tanımlanan bağlanmada ise karbon atomları birbirleri ile piramit bir geometri oluşturur ve her atomda dört bağ bulunur (elmas kristalinde olduğu gibi). Buradaki her bir farklı geometrik şekil farklı bir malzeme anlamına gelir. Karbon elementi her üç bağlanma geometrisini gösterebilen tek element olması bakımından istisnai bir özelliğe sahiptir.

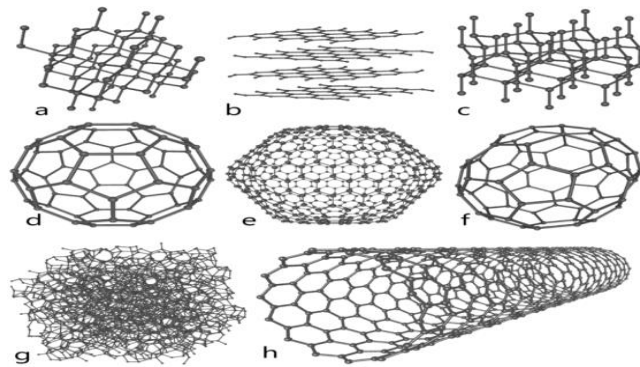
Karbon tabanlı malzemelerin $sp^1 sp^2 sp^3$ şeklinde bağ yapıları, aynı zamanda bu malzemelerin boyutu ile ilişkilendirilir. Karbon periyodik tabloda mevcut elementler içerisinde 0 boyuttan 3 boyuta kadar izomerleri olabilen tek elementtir. İzomer, aynı atom sayısında farklı şekillere sahip olabilen yapılardır. Karbon atomlarının bal peteği şeklindeki iki boyutlu kristal yapısı olan grafen, karbon atomlarının en ilginç allotropik formlarından biridir [4]. Grafende, $2s, 2p_x, 2p_y$ orbitallerinin birleşmesiyle sp^2 hibritleşmesi oluşur. Bu orbitaller bir çizgi boyunca 120 derecelik açı ile

yönlendirilir ve bu grafenin altıgen örgü yapısında olmasının sebebini teşkil eder. Şekil 2.1’de bu yapı gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Grafende sp^2 hibrit orbitalinin oluşumu [42].

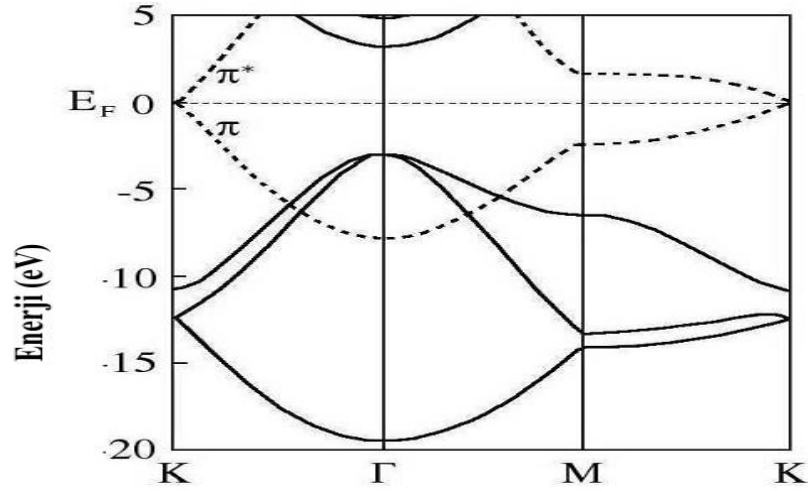
Grafit [8] ise, düzlemde karbon atomlarının üst üste gelmesiyle oluşan, sp^2 şeklinde bağlanan 3 boyutlu yapısal formudur. Bu yüzden grafeni tanımlarken tek boyutlu grafit yapı dersek yanlış olmayız. Ayrıca, karbon nanotüpler [43], karbon atomlarının silindirik olarak kıvrılmış altıgen şeklindeki 1 boyutlu yapılarıdır. Fullerenler [44] ise, karbon atomlarının küresel olarak düzenlenmesinden meydana gelen sarmalanmış 0 boyutlu grafit olarak düşünebilirler. Burada bahsettiğimiz kimyasal bileşenleri aynı olan yapıların, atomları arasındaki bağlantı yapılarının farklı olması, boyut kavramını doğurmaktadır. Diğer bir deyişle, sıfır boyuttan üç boyuta kadar olan boyut yük taşıyıcıların boyutudur.



Şekil 2.2. Grafenin formları. (a) elmas, (b) grafit, (c) altıgen elmas, (d)-(f) fullerenler, (C_{60} , C_{540} , C_{70}), (g) amorf karbon, (h) karbon nanotüp [41].

2.1. Grafenin Bant Yapısı

Grafen, grafitin tek atomik tabakasıdır. Grafende, altıgen örgü içindeki karbon atomları sp^2 hibritleşmesiyle kovalent bağ yaparak bağlanır. Karbon atomunun dört valans elektronundan üçü, en yakın komşulukları ile her biri üç σ (sigma) bağı yapar. Kovalent σ bağları, bağlı atomlar arasında güçlü bağlar oluştururlar ve örgü yapı içindeki karbonun tüm allotroplarının dayanıklılığında sorumludur. Her karbon atomu üzerindeki, yarı dolu p orbitali ise, grafen düzlemine diktir.

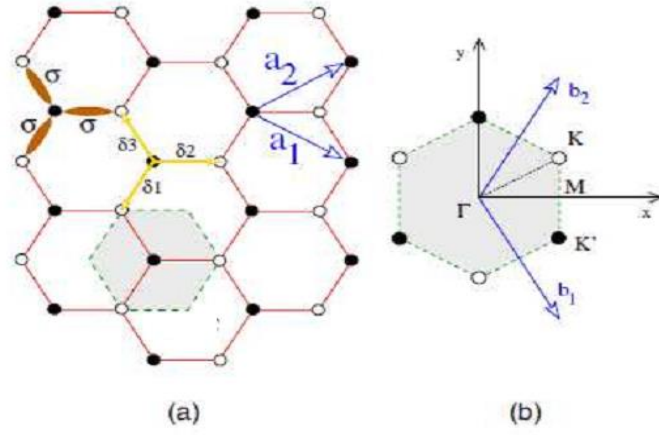


Şekil 2.3. İki boyutlu grafenin σ ve π bantları için enerji dağılımı [45].

Bağlanma ve anti-bağlanma π bağlarına karşılık gelen bantlar Fermi seviyesi yakınında yerleşirler. Fermi enerjisi (sıfır noktası boyunca), E_F ile gösterilmiştir. Şekil 2’de gösterilen π bantları, π ve π^* bantları olarak ikiye ayrılır. Altta kısm valans bandı, π bandına karşılık gelirken, üstteki kısım ise iletim bandı π^* bandına karşılık gelmektedir. Grafende π bantlarının konik yapısı K noktasındaki dağılım bağıntısının şekline kaynaklanır ki, burada kütsüz elektronlar ve deşikler K noktası civarında lineer dağılım bağıntısı gösterirler.

Şekil 2.3’de grafenin örgü yapısı gösterilmektedir. Birim hücrede iki tane karbon atomu bulunmaktadır. Her karbon atomu dört valans elektronuna sahip olup grafen düzlem üzerinde diğer üç karbon atomu ile kimyasal bağ yapar [8]. Bu bağlar σ bağları olarak ifade edilmektedir. Dördüncü elektron $2p_z$ orbitalinde olup düzlem dik olarak yönelmiştir. σ bağları oldukça lokalizedir ve elektronik iletme katkı sağlayamamaktadır. Bu yüzden elektriksel iletimde grafenin bant yapısında yalnızca

dördüncü elektronun enerji bandının etkisi ile ilgilenilmektedir. Bunlar π bağları olarak bilinmektedir. Grafenin birim hücresi içerisinde iki elektron bulunmaktadır. Bu yüzden iki tane π bandı olmalıdır. Biri valans bandındaki π , diğeri iletim bandındaki π^* dir [46].



Şekil 2.4. (a) Grafenin örgü yapısı, (b) Birinci Brillouin bölgesi [45].

\vec{a}_1 ve \vec{a}_2 iki boyutlu grafenin reel uzayda birim örgü vektörleridir. $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ ve $\vec{\delta}_3$ birim öteleme vektörleri ve \vec{b}_1 ve \vec{b}_2 ise momentum uzayında ters örgü vektörleridir. Γ , M , K , K' birinci Brillouin bölgesinin en yüksek simetri noktalarıdır. Grafenin birim örgü vektörleri

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, -1) \quad (2.1)$$

ve (x-y) koordinat düzlemindeki örgü sabiti $a = \sqrt{3}a_0$ dir. Burada a_0 en yakın iki komşu atom arasındaki mesafe olup 0.142 nm'dir. İlkel örgü vektörünün boyu 0.246 nm'dir [46]. Bu örgü vektörlerinin ters örgü vektörleri ise

$$\vec{b}_1 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \hat{x}, \frac{1}{2} \hat{y} \right)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} \hat{x}, \frac{1}{2} \hat{y} \right) \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

Grafenin Brillouin bölgesi K ve K' noktalarında en yüksek simetri içermektedir. Bu noktaların koordinatları ise;

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{2}{3}, 0 \right) \quad \vec{K}' = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \quad (2.3)$$

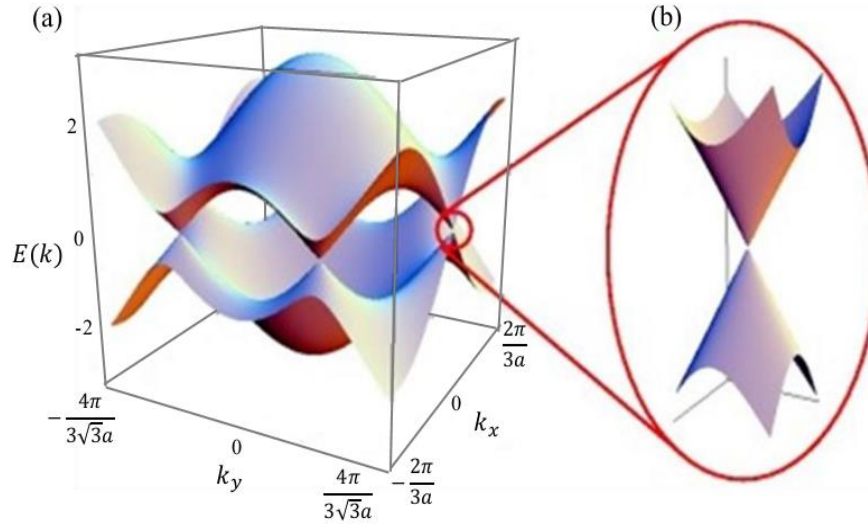
şeklindedir. Böylelikle, birim öteleme vektörleri $i = 1, 2, 3$ değerlerini almak üzere

$$\vec{\delta}_1 = \left(\frac{a}{\sqrt{3}}, 0 \right) \quad (2.4)$$

$$\vec{\delta}_2 = - \left(\frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{a}{2} \right) \quad (2.5)$$

$$\vec{\delta}_3 = \left(\frac{-a}{2\sqrt{3}}, \frac{-a}{2} \right) \quad (2.6)$$

ile ifade edilebilmektedir [47].



Şekil 2.5. Grafenin bağ yapısının şematik görüntüsü (a) $-\pi/a < k_x, k_y < \pi/a$ için grafenin tüm bant yapısı ve (b) Bant yapısının K ve K' -noktası etrafında büyütülmüş hali [48].

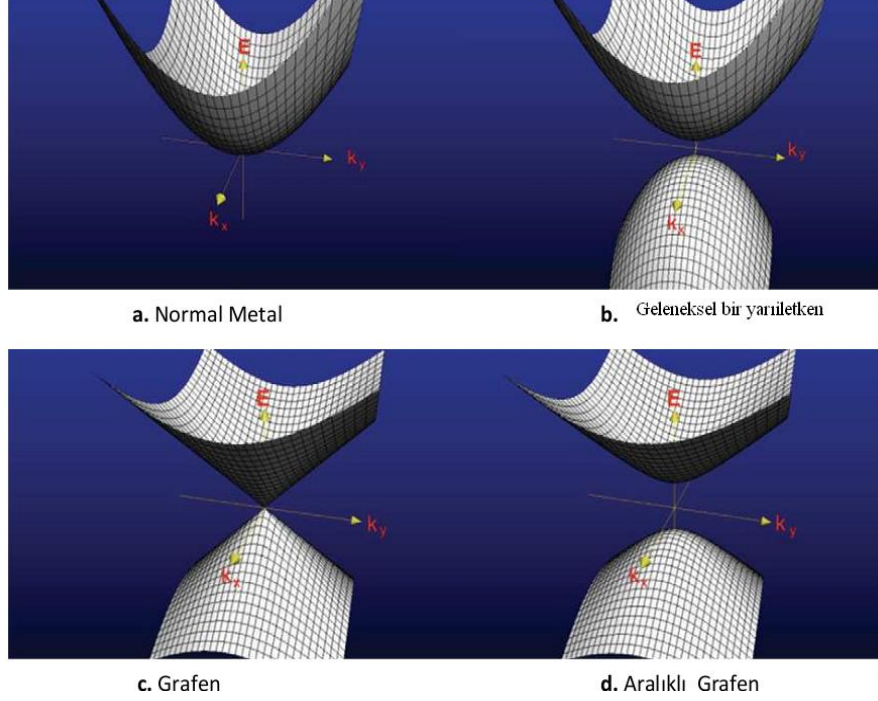
Grafende bant aralığı çok küçük olup tabaka kalınlığı değiştiğinde bu değer 4 meV'dan 20 meV'a kadar değişim göstermektedir. Üç boyutlu grafitte, iki boyutlu grafene nispeten bant aralığı değeri daha yüksektir ve yaklaşık olarak 40 meV değerindedir. Tabaka sayısının giderek azalmasıyla bant aralığının giderek azaldığı

gözlemlenmiştir. Sonuçta tek tabakalı grafen sıfır bant aralıklı yarıiletken olarak tanımlanmaktadır [4].

2.2. Grafenin Elektriksel Özellikleri

Fiziksel açıdan alışılmamış elektronik özellikler sergilemesinden dolayı, bir atom kalınlığındaki grafen yapısı son yıllarda üzerinde en çok çalışılan 2-boyutlu yapıların başında gelmektedir. Grafen, kendine özgü enerji bant yapısı nedeniyle; ambipolar alan etkisi, minimum iletkenlik ve manyetik direnç gibi birçok malzemede bulunmayan sıra dışı elektriksel özelliklere sahiptir [49].

Grafen, eşsiz elektronik özellikleri yanı sıra iyi bir metalik özellik gösterir. Grafen özel kimyasal bağ yapısından dolayı dış safsızlıklara karşı daha az enerji kaybı ile cevap verdiği için diğer yarıiletkenlere oranla elektriksel iletkenliği oldukça kuvvetlidir [50]. Grafen sıfır aralıklı bir yarıiletken olup, düşük enerjili elektronik özellikleri Dirac fermiyonları aracılığıyla tanımlanır [51]. Grafen bal peteği örgü yapısından dolayı, enerji-momentum ilişkisi de birçok malzemedeki farklıdır. Göreli olmayan elektronların boşluktaki hareketi için enerji momentum ilişkisi $E=p^2/2m$ şeklinde verilir. Çok sayıda malzeme elektronlarla örgü arasındaki etkileşimde ve elektronların kendi aralarındaki etkileşiminde bu enerji momentum ilişkisine uyar. Ancak, bal peteği örgü yapısındaki grafende enerji momentum ilişkisi $E=\pm v_F p$ şeklindedir. Burada, artı ve eksi işaret grafenin iki konisi veya bant yapısı olarak düşünülebilir. Bu ilişki nötrino gibi kütsüz rölativistik parçacıkların dağılım bağıntısı ile aynıdır. Yalnız, burada c ışık hızı yerine v_F (ışık hızının 300 de biri) Fermi hızı kullanılır. Bu enerji-momentum ilişkisindeki farklılık grafen elektronlarının farklı fiziğinden kaynaklanmaktadır. Şekil 2.6'da görülebileceği gibi normal metaller ile grafen arasındaki ilk belirgin fark; metalleri tanımlamak için genellikle bir enerji bandı gerekmesine rağmen grafende görece sistem gibi iki bant vardır, biri elektronlar diğeri ise deşiklerdir. Uyarılmamış grafende iletim bandı boş, valans bantları ise tamamen doludur. Ayrıca, grafen sıradan yarıiletkenlerden de farklıdır.



Şekil 2.6. Yük taşıyıcıların malzemedeki durumları. (a) ve (b) Schrödinger fermiyonları (c) Kütlesiz göreceli Dirac fermiyonları (d) Kütleli Dirac fermiyonları [52, 53].

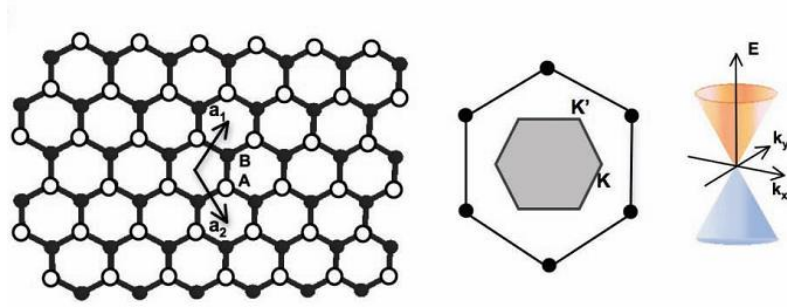
Yoğun madde fizikinde yük taşıyıcıları Schrödinger denklemi $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m^*}$ ile tanımlanır. Burada m^* etkin kütesidir. Yük taşıyıcıları grafende kütlesiz Dirac fermiyonları olarak adlandırılır ve Dirac denkleminin iki boyutlu (2D) analogu ($\hat{H} = v_F \vec{\sigma} \hat{p}$) ile tanımlanır. Burada $v_F \approx 1.10^6$ m/s Fermi hızıdır. Bal peteği örgüsünün iki alt örgüsü ise $\vec{\sigma}$, 2 boyutlu spin matrisi ile tanımlanır. İki tabakalı grafen kütleli Dirac denklemi ($\hat{H} = v_F \vec{\sigma} \hat{p} + \beta m v_F^2$) ile tanımlanır Grafen, birinci Brillouin bölgesinin K ve K' simetri noktalarında metalik özellik gösteren, diğer kısımlarda ise yasak bant aralığına sahip bir materyaldir. Yani, normal metalin bant aralıklarına ve enerji aralıklarına sahip değildir. Ayrıca, grafende yük taşıyıcıları (elektronlar ve/veya deşikler), Brillouin bölgesinde, K ve K' Dirac noktaları civarında lineer dağılım bağıntısına uyarlar. Böylece, grafende elektronlar kütlesiz göreceli parçacıklar gibi davranır. Sonuç olarak, grafen, ışık hızından daha düşük bir hızda, $v_F (=c/300)$ Fermi hızında göreceli etkileri gözleme imkanı sağlar [54]. Grafeni benzersiz kılan tüm bu özellikler göz önüne alındığında, grafenin normal metalin uyduğu serbest elektron teorisine uymadığı anlaşılmaktadır. Grafen alanında yapılan

çalışmaların çoğu grafen bant yapısında aralık oluşturma odaklıdır. Bant aralığı oluştuğunda enerji momentum ilişkisi $E = \sqrt{(v_F^2 p^2 + m^2 v_F^4)}$ şeklindedir.

Grafen, valans bandına ve iletim bandına sahiptir ve bunlar Şekil 2.5'te görüldüğü gibi birinci Brillouin bölgesindeki K ve K' noktalarında birbirine dokunmaktadır. Enerji-momentum ilişkisi bu noktalarda lineerdir ve foton benzeri davranmaktadır. Grafenin bant yapısının tümü sıkı-bağ Hamiltoniyeni kullanılarak elde edilebilir ve Eşitlik 2.7 ile sıkı bağ yaklaşımı kullanılarak hesaplanan grafenin enerji dağılımı bağıntısı

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{\left(1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3} k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}\right)} \quad (2.7)$$

şeklindedir. Bu denklemin Fermi hızlarında, Dirac eşitliğini sağladığı bilinmektedir. Burada $a = \sqrt{3} a_{C-C}$ olup C-C bağ uzunluğu (0.142 nm), t yaklaşık 2.8 eV genliğindeki yakın komşu atlama enerjisidir. Eksi işareti grafende tam dolu valans (π) için geçerlidir, artı işareti ise boş iletim bandı (π^*) bandına karşılık gelmektedir. Açıkça, bantların enerjilerinin sıfır nokta etrafında simetrik olmasından dolayı, elektron-boşluk simetrisi görülmektedir [55].



Şekil 2.7. Kristal yapı gösterimleri, Brillouin bölgesi ve grafenin dağılım spektrumu [56].

Sıfır bant aralıklı bir yarıiletken olarak grafenin ambipolar elektrik alan etkisi göstermesi grafenin her iki yük taşıyıcısı olan elektron ve holleri içerdiğini göstermektedir. Yük taşıyıcıları oda sıcaklığındaki $200,000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ aşan mobiliteleriyle, 10^{13} cm^{-2} gibi yüksek konsantrasyona sahip elektron ve holler arasında sürekli ayarlanabilmektedir (Şekil 2.8a). Yük taşıyıcılarının dışardan uygulanan kapı gerilimi ile hem türü hem konsantrasyon kontrol edilebilmektedir.

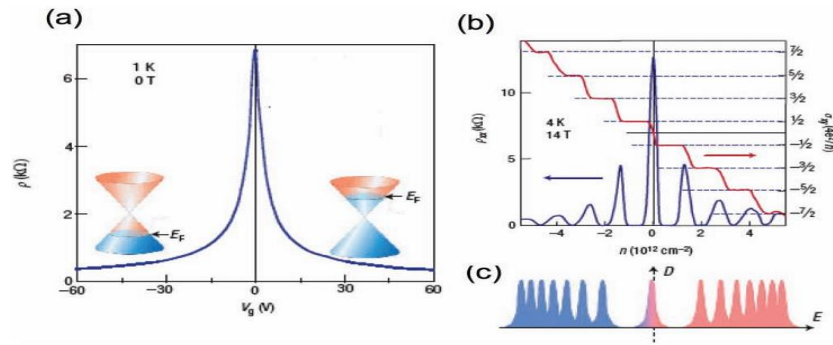
Ayrıca, gözlenmiş bu mobiliteler sıcaklığa zayıf bir şekilde bağlıdır, oda sıcaklığında grafende ultra yüksek mobilitenin gerçekleştirilebileceği düşünülmektedir.

Grafende yük taşıyıcılarının mobilitelerini hesaplayarak; ambipolar alan etkisi, kuantum Hall etkisi gibi fiziksel nicelikleri deneysel olarak gözlemlenmiştir [4]. Düşük sıcaklıklarda uygulanan bir manyetik alan altında elektrik alan etkisinin kuantize olması grafenin kuantum Hall etkisine sahip olduğunu göstermektedir. Grafenin Hall etkisi, alışılmış bir metalden bir grafen tabakasını kesin şekilde ayırmaktadır. Kuantizasyonun netliği kuantum Hall etkisinin öz direncin ölçülmesinde kullanılmasını sağlamaktadır [16].

x-y boyutundaki öz direnç;

$$\sigma_{xy} = \pm \frac{4e^2}{h} \left(N + \frac{1}{2} \right) \quad (2.8)$$

şeklinde ifade edilen Hall iletkenliği, Şekil 2.8(b)'de gösterilmiştir. 2.8 eşitliğindeki N, Landau seviyesi indisidir ve grafendeki kütleless Dirac fermiyonlarına dayanmaktadır. Grafenin iletkenliği kapı geriliminin bir fonksiyonu olarak değişmektedir. Şekil 2.8(b)'ye göre iletkenliğin kapı gerilimine göre değişmesi öz direncin de değiştiğini göstermektedir. Kapı geriliminin artması ile öz direnç azalmakta iken iletkenlik lineer olarak artmaktadır. $V_g=0$ noktası civarında Hall etkisinin işareti değişmektedir [20].



Şekil 2.8. (a) Tek tabakalı grafende ambipolar elektrik alan etkisi. (b) Kütleless Dirac fermiyonlarına özgü, yarı kesirli $4e^2/h$ lık σ_{xy} deki kuantum Hall etkisi platosu. (c) Grafende D durumlarının yoğunluğundaki Landau seviyeleri kütleless Dirac fermiyonları için $E_N \propto \sqrt{N}$ ile açıklanması [16].

Şekil 2.8(a) içerisindeki Dirac konileri gerilimin değişmesiyle Fermi enerjisindeki konumun değişikliğini göstermektedir. Grafendeki Hall etkisindeki işaret değişimi taşıyıcı tipinin değiştiğini göstermektedir. Pozitif kapı geriliminde elektron konsantrasyonu, negatif kapı geriliminde ise hol konsantrasyonu değiştirilebilmektedir. Geçiş bölgesi V_g den uzaklaştıkça Hall katsayısı $R_H=1/ne$ ile değişim gösterir. Burada n , elektron veya hol konsantrasyonu ve e ise elektron yüküdür. Alan etkisiyle değişen yüzeydeki yük yoğunluğu $n/V_g \approx 7.2 \times 10^{10} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$ olarak belirtilmiştir [4]. Alan kuvveti B ile bir manyetik alanda grafenin elektronik yapısının enerji kuantizasyonu ise

$$E_N = \pm v_F \sqrt{2e\hbar BN} \quad (2.9)$$

ile verilmektedir, burada \pm işareti elektron ve holleri ifade etmektedir. Özellikle vurgulanması gereken, grafende kuantum Hall etkisine (KHE) yol açan elektronlar ve holler tarafından paylaşılan $N=0$ 'daki sıfır enerji durumunun varlığıdır [56].

2.3. Raman Spektroskopisi

Moleküllerdeki titreşimleri tespit etmek için kullanılan başlıca spektroskopiler kızılötesi absorpsiyon ve Raman saçılımına dayanmaktadır. Bu spektroskopiler, yaygın olarak kimyasal yapılar ve fiziksel formlar hakkında bilgi vermek, karakteristik spektrum desenlerinden maddeleri tanımlamak ve bir numunedeki madde miktarını kantitatif ve yarı kantitatif olarak tespit etmek için kullanılırlar. Numuneler tüm fiziksel durumlarda incelenebilir örneğin; katı, sıvı ya da buhar olarak, sıcak ve soğuk hallerde, toplu olarak, mikroskopik parçacıklar olarak ya da yüzey tabakaları gibi. Spektroskopi tekniği, çok geniş kapsamlı olmakla birlikte ilginç ve zorlu analitik problemlere ana çözümler sunar. Raman saçılması, floresans ve numune bozulması problemleri nedeniyle kızılötesi absorpsiyona göre daha az yaygındır. Ancak, cihaz teknolojisindeki son gelişmelerle spektroskopi ekipmanı basitleştirilmiş ve esas problemler azaltılmıştır.

Pratikte modern Raman spektroskopisi basittir. Değişken cihaz parametreleri azdır, spektral düzenleme minimumdur ve verilerin yorumlanması oldukça basittir. Ancak Raman saçılması çok kullanılmayan yada tanınmayan az gelişmiş bir tekniktir. Işığın inelastik saçılması olgusu ilk olarak 1923 yılında Smekal [57] tarafından öne

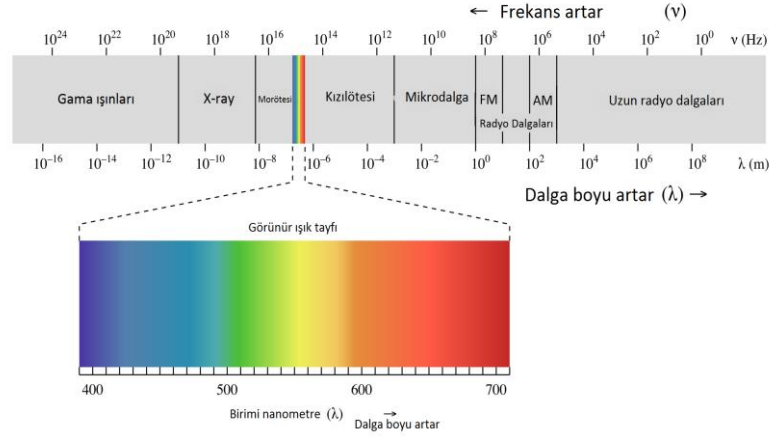
sürülmüş, Raman ve Krishnan [58] tarafından 1928'de deneysel olarak ilk defa gözlemlenmiştir. Hintli fizikçi C.V. Raman, bazı moleküller tarafından saçılan az miktardaki ışının dalga boyunun gelen demetin dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyundaki kaymaların saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısına göre değiştiğini keşfetti; buluşu ve sistematik açıklamalarıyla 1931'de Nobel Fizik ödülünü kazandı. O zamandan beri bu olgu Raman spektroskopisi olarak bilinmektedir.

Raman saçılmasının teorisine göre olay, kuantize titreşim değişikliklerinin sonucudur. Gelen ve saçılan ışın arasındaki dalga boyu "farkı" orta-IR bölgeye düşer. Raman spektrumunun en önemli avantajı suyun spektrumu engellememesidir; Raman spektrumu sulu çözeltilerden elde edilebilir. Ayrıca, cam veya kuvarz hücreler kullanılabilir [59].

2.3.1. Raman Spektroskopisinin Teorisi

Işık madde ile etkileşirken ışık fotonları ya saçılır ya absorbe edilir yada herhangi bir etkileşime girmeden madde içinden geçebilir. Gelen fotonun enerjisi bir molekülün temel durumu ve uyarılmış durumu arasındaki enerji geçişleri ile ilişkilendirilirse foton absorbe edilir ve molekül yüksek enerjili uyarılmış duruma geçer. Bu değişiklik absorpsiyon spektroskopisinde ışık radyasyonunun enerji kaybı olarak ölçülür. Ancak bu durum fotonun molekülle etkileşmesi sonucunda saçılma olduğunda mümkündür. Böylece, molekülün iki enerji seviyesi arasındaki farkla uyuşan bir fotona ihtiyaç yoktur. Absorpsiyon olmadığı durumda Raman emisyonunun gücü, kaynağın frekansının dördüncü kuvvetiyle artar; ancak ultraviyole ışınlandırmada parçalanma olasılığı nedeniyle, bu bağıntı nadiren bir avantajdır. Raman şiddetleri, çoğunlukla aktif taneciklerin konsantrasyonu ile orantılıdır. Bu bakımdan Raman spektroskopisi, konsantrasyon-şiddet bağıntısının logaritmik olduğu absorpsiyon spektroskopisinden çok, fluoresans spektroskopisine benzer. Saçılma yaygın olarak kullanılan bir tekniktir örneğin; parçacık boyutunun ölçülmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra moleküllerin belirlenmesi için kullanılan başlıca saçılma tekniği Raman saçılımıdır. Absorpsiyon işleminde spektroskopi teknikleri geniş kapsamlı kullanılmaktadır. Örneğin; temel ve uyarılmış durumlar arasındaki enerji farkı çok küçük ise akustik spektroskopi, enerji farkı çok büyük ise X-ışını absorpsiyon spektroskopisi kullanılmaktadır. Bu iki aşırı

uç arasında ise yaygın olarak NMR, EPR, infrared absorpsiyon, elektronik absorpsiyon, floresans emisyon ve vakum UV spektroskopi kullanılır. Şekil 2.9’da elektromanyetik spektrum gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Elektromanyetik Spektrum Gösterimi.

Radyasyon genellikle dalga boyu (λ) ile karakterize edilir. Bununla birlikte spektroskopi enerji bakımından incelendiğinden, enerji ile lineer bağlantılı olan frekans (ν) veya dalgasayısı (ω) ölçeklerini kullanmak daha yararlı olur. Bu ölçekler arasındaki bağıntı;

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (2.10)$$

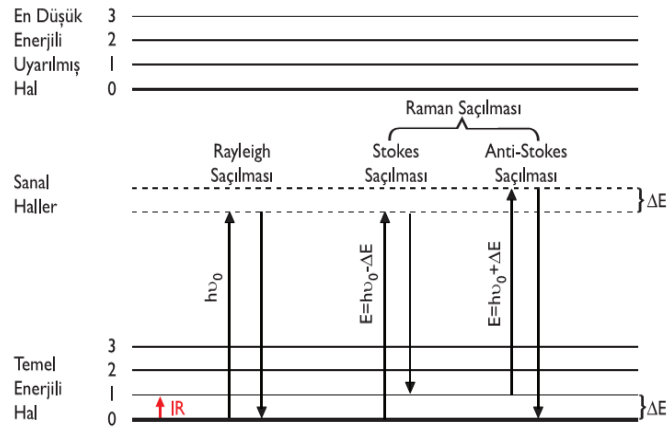
$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \quad (2.11)$$

$$\omega = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.12)$$

şeklindedir. Enerjinin dalgaboyu ile ters orantılı olduğu (2.10)-(2.12) eşitliklerinde açıkça görülmektedir, dolayısıyla en yüksek enerji bölgesi Şekil 2.9’da gösterilen spektrumun sol bölgesinde iken en uzun dalga boyu spektrumun sağ bölgesindedir. 1928’de Hintli fizikçi C.V. Raman, kendisine 1931 yılında Nobel Fizik Ödülü’nü kazandıran çalışmasında moleküllerle etkileşim sonucunda saçılan ışığın dalga boyunun büyük bir kısmının gelen ışık ile aynı dalga boyunda olduğunu çok az bir kısmının ise farklı dalga boylarına kaydığını ve bu kaymanın saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısına bağlı olduğunu bulmuştur. Işığın farklı dalga boylarına kayması Raman saçılması olarak adlandırılır ve Raman saçılmasının fiziksel temeli, ışık demetini oluşturan tanecikler ile ortamda bulunan moleküllerin

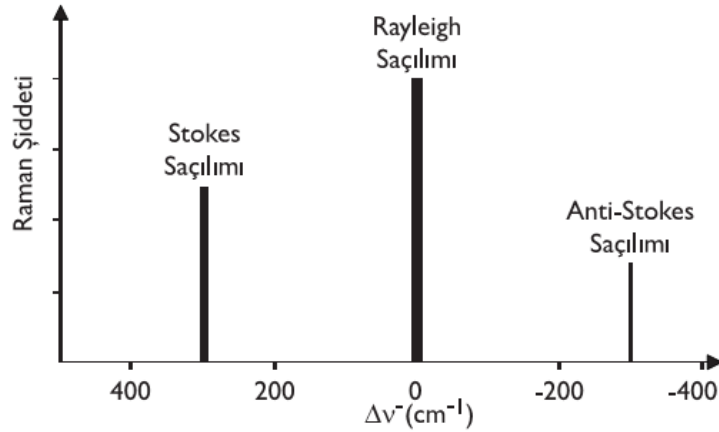
çarpışması ile oluşan elastik olmayan saçılmadır. Elastik olmayan saçılma ile kastedilen fotonlarla moleküllerin çarpışması sonucunda fotonların enerjisinde dolayısıyla da dalgaboyunda değişim olmasıdır. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisi ve moleküller ile etkileşen ışığın enerjisi eşit ise bu tür saçılmaya da elastik saçılma adı verilir ve Rayleigh saçılması olarak bilinir. Rayleigh saçılmasında, Raman saçılmasına göre 10^4 - 10^5 kez daha şiddetli saçılmış ışık oluşur. Raman saçılması sırasında toplam enerji korunduğu için fotonun kaybettiği ya da kazandığı enerji, molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerjiye eşit olmalıdır. Fotonun kazandığı ya da kaybettiği enerji miktarı belirlenerek moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edilebilir ve spektroskopinin bu türüne Raman spektroskopisi adı verilir.

Raman spektroskopisi, infrared (IR) spektroskopisi gibi titreşimsel spektroskopinin bir türüdür. Bir numune, $h\nu_0$ enerjisine sahip görünür bölge veya yakın-infrared monokromatik ışınından oluşan bir lazer kaynağıyla ışınlandığında fotonların enerjisinin bir kısmı moleküllere aktarılır veya moleküllerden de az sayıdaki fotona enerji aktarılır. Bu aktarım sonucunda molekülün enerjisi temel hal ile birinci uyarılmış hal arasında sanal haller adı verilen sonsuz sayıdaki değerden herhangi birini alabilir. Şekil 2.10'dan görülebileceği gibi sanal hale uyarılmış bir molekülden yayılan ışın üç tipte olabilir. Birincisi daha önce bahsedildiği gibi uyarılma enerjisine eş enerjide ışın yayılması ile sonuçlanan elastik saçılma yani Rayleigh saçılmasıdır ve Rayleigh saçılmasında, enerji kaybı olmaz. Bu nedenle foton ve molekül arasındaki çarpışmaların elastik olduğu söylenir. Diğer ikisi ise aslında Raman saçılmasının türleri olan Stokes saçılması ve anti-Stokes saçılmasıdır. Stokes ve anti-Stokes saçılmalarında enerji değişimleri, titreşim enerji düzeyleri arasındaki fark (ΔE) kadardır. Stokes saçılmasında yayılan ışının enerjisi uyarılma enerjisinden küçük, anti-Stokes saçılmasında ise daha büyüktür. Boltzmann dağılım yasasına göre, fotonla etkileşmeden önce uyarılmış titreşim enerji düzeylerinde bulunan moleküllerin sayısı, temel titreşim enerji düzeyinde bulunan moleküllerin sayısından çok daha az olduğu için anti-Stokes saçılımının meydana gelme olasılığı Stokes türü saçılıma göre daha azdır. Ayrıca Rayleigh saçılımı da Raman saçılımına göre yüksek bir gerçekleşme olasılığına sahiptir. Çünkü temel haldeki moleküllere enerji aktarımı ve bu moleküllerin temel hale geri dönüşleri en olası olaydır.



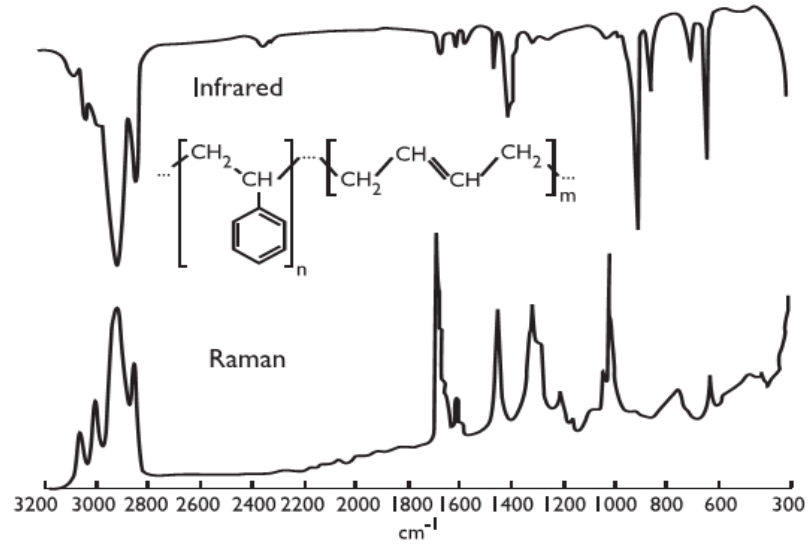
Şekil 2.10. Rayleigh ve Raman saçılımının molekül enerji diyagramı ile gösterimi.

Raman spektrumları şekil 2.11’de verildiği gibi yatay ekseninde dalga sayısı kaymasına karşı düşey ekseninde Raman şiddeti olarak elde edilir. Stokes ve anti-Stokes saçılımlarına ait enerji değerleri uyarılma enerjisinden ΔE kadar farklı olduğu için alınan spektrumlarda Stokes pikleri, Rayleigh pikine göre daha küçük dalga boyu değerlerinde, anti-Stokes pikleri ise daha büyük dalga boyu değerlerinde gözlenmektedir. Ayrıca genel olarak anti-Stokes piklerinin şiddeti Stokes piklerinin şiddetinden düşüktür. Bu nedenle spektrumların Stokes kısmı kullanılır. Ancak; floresans özelliğine sahip maddelerin spektrumlarının Stokes pikleriyle girişim yapabilmeleri nedeniyle anti-Stokes sinyalleri kullanılmalıdır.



Şekil 2.11. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılımlarının gösterimi.

Raman spektroskopisi ve IR spektroskopisinin genel olarak titreşim enerji düzeyleri geçişleri ile ilgili olmaları nedeniyle benzerdir. Bir molekülün infrared absorpsiyonu gerçekleştirebilmesi için molekülün dipol momentinde (μ) bir değişiklik olması veya bununla ilişkili bir yük dağılımı olması gerekir. Bu sayede molekül infrared fotonunu absorblayabilir ve bir titreşim düzeyine uyarılır. Raman spektroskopisinde ise moleküldeki bağın etrafındaki elektron bulutunun dağılımında anlık bir bozulma olması ve bağ normal haline geri dönerken ışın emisyonu meydana getirmesi gerekir. Yani; bir molekülün Raman aktif olabilmesi için molekülün titreşimi sırasında etkileştiği fotonun frekansına eşit frekanslı olarak polarlanabilmesi (α), periyodik ve geçici bir dipol momentinin oluşması gereklidir. Bu nedenle Şekil 2.12’de verildiği gibi aynı maddeye ait Raman ve IR spektrumlarında piklerin şiddeti çoğu kez farklıdır ve hatta bazı pikler diğer spektrumda yoktur. Hidrojen gibi diatomik molekküllerin ise dipol momentleri yoktur, bu nedenle titreşim frekansında ışık absorblamazlar ve IR inaktiftirler. Ancak bu molekküllerde iki atom arasındaki bağ polarlanabilir ve Raman saçılması gözlenir.



Şekil 2.12. Stiren/Bütadien kauçuğunun Raman ve IR spektrumları.

Bir Raman ve bir infrared spektrum arasındaki farklılıklar, temel mekanizmalar düşünüldüğünde sürpriz değildir; infrared absorpsiyon molekülün dipol momentinde veya yük dağılımında bir değişiklik olmasını gerektirir. Sadece bu koşulda aynı frekanstaki ışın molekülle etkileşir ve onu uyarılmış bir titreşim haline yükseltir. Tersine saçılma olayında, moleküldeki bir bağ etrafında dağılmış olan elektronlar ani

bir esnek bozulmaya uğrarlar, sonra bağ normal haline dönerken ışımaya meydana gelir. Bozulmuş haldeyken molekül geçici olarak polarize durumdadır; böylece relaksasyon ve yayılmayla kaybolan ani bir tesirle dipol oluşur. Bir bağın saçılmaya karşı etkinliği elektronların normal konumlarından bozulmaya olan eğilimlerine bağlıdır, buna bağların "polarize olabilme" özelliği denir; elektron yoğunluğunun artması bağ kuvvetinin artması ve bağ uzunluğunun azalması, polarize olabilme özelliğinin azalmasına neden olur. Saçılan ışında Raman kayması olabilmesi için, dipol moment değişikliğine değil, "polarize olabilmede değişikliğe" gereksinim vardır; yani, bir titreşim şeklinin Raman aktifliği onun infrared aktivitesinden çok farklıdır. Örneğin, azot, klor, veya hidrojen gibi homonükleer bir molekülün, ne denge konumunda, ne de iki çekirdek arasındaki uzaklığını değiştiren bir gerilme titreşimi durumunda, dipol moment yoktur. Bu nedenle titreşim frekansı ışının absorpsiyonu gerçekleşemez. Diğer taraftan, böyle bir molekülün iki atomu arasındaki bağın polarize olabilmesi, gerilme titreşimleri ile periyodik olarak, en yüksek ayrılmada bir maksimuma ve en fazla yakınlaşmada bir minimuma ulaşarak, faz içinde değişir. Bu titreşim şeklinin frekansında bir Raman kayması oluşur.

2.3.2. Raman Piklerini Oluşturan Geçişler

Raman spektrumunu karakterize eden farklı enerji kaymaları kuantize enerji geçişlerinin varlığını gösterir. Bu kaymalar, ışının elektrik alanının numunenin elektronları ile etkileşerek periyodik polarizasyon ve depolarizasyona sebep olması şeklinde açıklandığı daha önce belirtilmiştir. Sonuçta ışının enerjisi bozulmuş tanecikler halinde bir an "fiili" bir halde alıkonur. Bu işlemin enerjileri Şekil 2.13'ün sol tarafındaki iki dik okla (1,2) gösterilmiştir; etkileşimlerde, absorpsiyonun tersine, daha yüksek enerji seviyesine geçiş yoktur.

Şekildeki ikinci ok foton ve ısı olarak birinci titreşim seviyesine uyarılmış bir molekül arasındaki etkileşimi gösterir. 10^{-15} – 10^{-14} saniye kadar bir alıkonma süresinden sonra tanecikler kendi temel hallerine dönerler (3 ve 4), bu sırada her yönde kaynakla aynı enerjide ışın yayarlar. Bu ışının demetle açı yaparak geçirilen küçük bir bölümü Rayleigh saçılmasına uğrar.

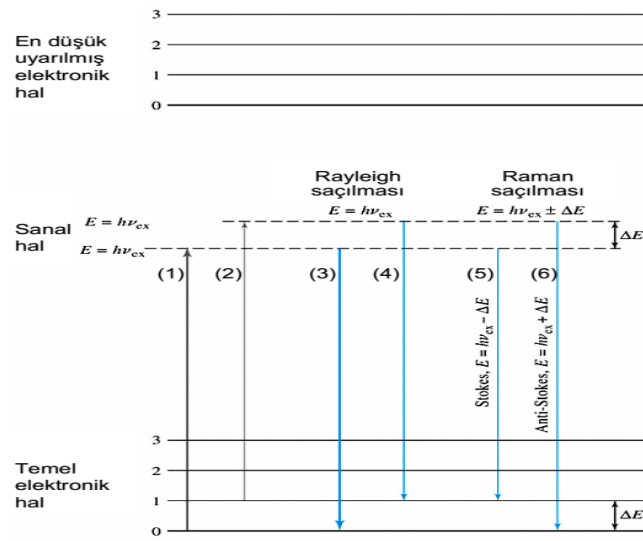
Bazı koşullar altında molekül bozulmuş veya fiili halden, temel halin birinci uyarılmış titreşim seviyesine geçebilir (5). Bu geçişte emisyonlanan frekans, temel

hal ve birinci titreşim seviyesi arasındaki enerji farkı(ΔE) kadar (kuantize miktarda) daha düşük olur. Yani,

$$h\nu = h\nu_s - \Delta E \quad (2.13)$$

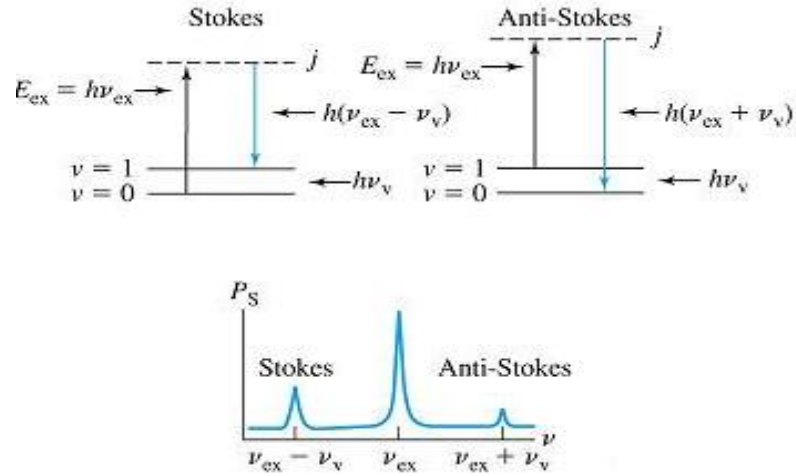
$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h} \quad (2.14)$$

yazılabilir. ν ve ν_s sırasıyla Raman pikinin ve kaynak pikinin frekansları, h Planck sabitidir.



Şekil 2.13. Rayleigh ve raman spektrumunun gösterimi.

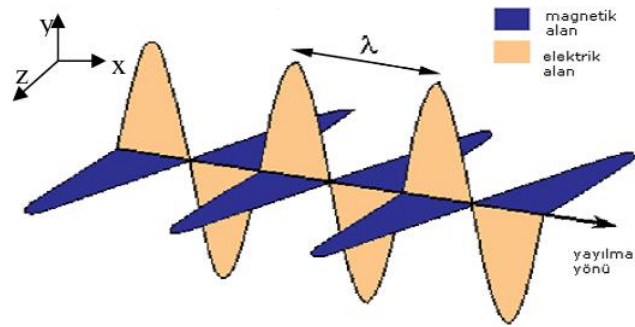
Şekil 2.13'ün sağında (6) numaralı ok ile işaret edildiği gibi, ışının başlangıçta kendi birinci titreşim seviyesinde bulunan bir molekül ile etkileşimiyle anti-Stokes saçılma olur. Sonuçtaki emisyonun frekansı, eğer bozulmuş tanecikler temel titreşime geri dönerlerse, ΔE 'nin miktarı kadar artar. Birinci uyarılmış haldeki moleküllerin miktarı, oda sıcaklığındaki temel halde bulunan miktardan daha az olduğundan anti-Stokes pikleri Stokes'lardan daha zayıftır. Şekil 2.14'te stokes ve anti-stokes saçılmaları gösterilmiştir.



Şekil 2.14. Stokes ve anti-Stokes saçılmalarının şematik gösterimi.

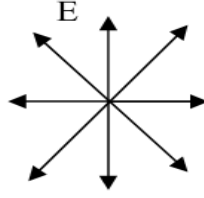
2.3.3. Polarlanabilirliğin Doğası ve Polarlanabilirliğin Ölçülmesi

Işık, bir elektromanyetik dalgadır. Elektromanyetik dalgalar maddesel ortamlarda olduğu gibi boşlukta da yayılabilirler. Girişim, kırınım ve kutuplanma olayları ışığın dalga karakteri ile açıklanır. Girişim ve kırınım, hem enine hem de boyuna dalgalarda gözlenebilen olaylardır. Ancak kutuplanma sadece enine dalgalara has bir özelliktir. Bu nedenle ışık dalgalarında kutuplanma gözlenir. Yayılma doğrultusuna paralel olarak titreşen dalgalara boyuna dalgalar denir. Gaz ya da sıvı içindeki ses dalgaları boyuna dalgalara örnektir. Boyuna dalgalarda kutuplanma gerçekleşmez. Yayılma doğrultusuna dik olarak titreşen dalgalara ise enine dalgalar denir. Su dalgaları ve elektromanyetik dalgalar enine dalgalardır. Kutuplanma enine dalgalarda gözlenir. Bu nedenle, kutuplanma terimi, enine dalgaların yoluna dik bir düzlemdeki titreşim hareketinin mümkün tüm yönelimlerini tanımlar.



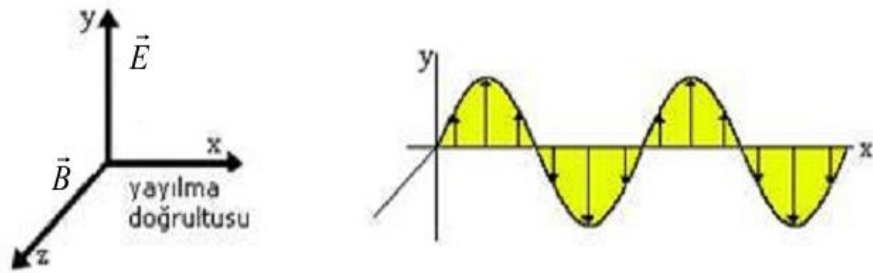
Şekil 2.15. Elektromanyetik dalganın gösterimi.

Sıradan bir ışık kaynağından çıkan ışık ışınları, ışık kaynağındaki atomlar tarafından yayınlanan çok sayıda dalgadan oluşmuştur. Her atom, elektrik alan vektörü belli bir yönde olan bir elektromanyetik dalga üretir. Bileşke elektromanyetik dalga, farklı yönlerde titreşen dalgaların üst üste binmiş halidir. Dolayısıyla böyle bir ışık kaynağından çıkan ışık dalgasının elektrik alan vektörünün mümkün tüm yönlerde bileşeni vardır ve her yönde aynı olasılıkla titreşir. Anlaşma olarak, bir ışık dalgasının kutuplanma yönü olarak elektrik alan vektörünün titreştiği yön seçilir. Böyle, sıradan bir ışık kaynağından çıkan ışık ışınlarına rastgele kutuplu ya da kutuplanmamış ışık denir.



Şekil 2.16. Rastgele kutuplu ışığın elektrik alan vektörü

Her bir elektrik alan vektörü, her bir atom tarafından oluşturulmuş bağımsız elektrik alan vektörlerini göstermektedir. Bileşke alan E , bu elektrik alan vektörlerinin toplamıdır. Eğer bileşke dalganın elektrik alan vektörü, uzayda belli bir noktada hep aynı yöne titreşiyorsa, böyle dalgaya çizgisel kutuplu ya da düzlem kutuplu dalga denir. Elektrik alanın titreşim doğrultusu ile yayılma doğrultusunun oluşturduğu düzleme kutuplanma düzlemi denir. Şekil 2.17’ de düzlem kutuplu bir dalga gösterilmektedir. Elektrik alan sürekli olarak y -yönünde titreşmektedir, yayılma doğrultusu x ’ dir ve xy -düzlemi de kutuplanma düzlemdir.



Şekil 2.17. Düzlem kutuplu ışık [60].

Düzlem-polarize elektromagnetik ışın bazı kaynaklardan elde edilebilir. Örneğin bir antenden çıkan radyo dalgaları genellikle bu karakterdedir. Tek bir atom veya molekülden çıkan ışının da düzlem-polarize olduğu sanılmaktadır. Genel ışık kaynaklarında her yönde hareket eden çok sayıda tanecik bulunduğundan sonuçta ışık yolu ekseni etrafında her yönde eşit olarak titreşen bir ışık demeti ortaya çıkar. Işının bazı maddeler tarafından absorblanması onun polarizasyon düzlemine bağlıdır. Örneğin, bir ışın demetine karşı özel bir konumda yerleştirilen anizotropik kristaller seçimli olarak bir düzlemde titreşen ışınları absorblar. Bir polarizasyon levhası, polarize olmamış bir ışık demetinden gelen ışınların yarısını uzaklaştırır, diğer yarısını ise geçirir. Geçirilen kısım, düzlem-polarize ışınlardır ve bunların polarizasyon düzlemi, gelen ışın demeti önüne konan polarizasyon levhasının konumuna bağlıdır. Birbirlerine göre 90^0 açı yapan iki polarizasyon levhasının ışın demeti yolu üzerine dik olarak yerleştirilmesi halinde ışın geçişi olmaz. Levhalardan biri döndürülmeye başlandığında ışın geçişinin de başladığı, iki levhanın aynı yöne geldiği anda ise, ışın geçişinin maksimum olduğu görülür. Işının bazı maddeler tarafından yansıtılması, saçılması, geçirilmesi veya kırılması olayları da polarizasyon yönüne bağlıdır. Bu özellikler dikkate alınarak refraktometre, polarimetre gibi cihazlarla gerçekleştirilen bazı analitik yöntemler geliştirilmiştir [61].

Doğrusal polarize ışık molekül ile etkileşirken elektron bulutu bir miktar bozulur bu etkiye neden olan ışık düzlemsel polarizedir ancak elektron bulutu üzerine etkisi tüm yönlerdedir. Bu moleküldeki dipol değişim x , y ve z kartezyen koordinatlarıyla açıklanabilir. Basit bir ifade ile anlatmak gerekirse bir molekülde oluşan dipol gelen fotonun oluşturduğu alan tarafından oluşturulur ve şu şekilde ifade edilir:

$$\mu = \alpha E \quad (2.15)$$

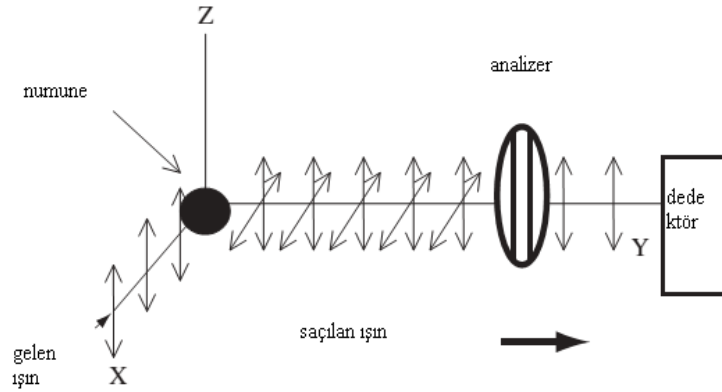
Molekülün polarizasyon bileşenleri şu şekilde gösterilir;

$$\mu_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \quad (2.16)$$

Buradaki birinci x molekülün polarlanabilirliğin yönünü ikinci x ise gelen ışığın polarizasyonunu ifade eder ve μ_y ve μ_z için de benzer ifadeler geçerlidir. Buna göre molekülün polarlanabilirlik tensörü

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

olarak yazılır. Bu oldukça karmaşık gibi görünen düzenlemenin özel avantajları vardır. Raman saçılımı gelen ve saçılan ışınlarla ilişkilidir. Raman saçılımı oluşturmak için kullanılan belirli bir polarizasyon ışını saçılan ışının polarizasyonu ile ilişkiliyken gelen ışının polarizasyonu ile aynı olması gerekmez. Bu yüzden bir Raman spektrometre gelen ışının polarizasyonunu kontrol etmek için optik elemanına yani polarizöre sahiptir. Bu gelen ışının düzlemsel polarize olmasını sağlar ve gelen ışının düzlem açısını belirler. İkinci bir eleman olan analizör, gelen ışının polarizasyonunu analiz eder. Analizör, polarize ışının tek bir düzlemden detektöre ulaşmasına izin verir. Başlangıçta gelen ışının düzlemde saçılan ışının iletilmesine izin vermek üzere ayarlanır (paralel saçılma adı verilir). Gelen ışınınmolekül tarafından değiştirilen yönünün detektöre ulaşmasını sağlamak için analizör bu yönde 90° de tutulur. Bu gösterim Şekil 2.18’te verilmiştir.



Şekil 2.18. Polarizasyona bağlı Raman saçılımını gösteren şema.

Şekil 2.18’de oklar gelen ve saçılan ışınların düzlemini göstermektedir. Analizör sadece paralel saçılmayı geçirecek şekilde ayarlanır. 90° ye döndürüldüğünde ise sadece dik saçılmaya izin verecektir. Tek kristal örnek olarak kullanıldığı takdirde tüm moleküler eksenler her bir hücre için aynı yöndeki birim hücre içinde sıralanmıştır. Bu nedenle gelen ışının polarizasyon yönü moleküler eksenle ilişkisine dayanır. Böyle bir düzenlemeyle, (2.17) eşitliğinde belirtilen tensörün bileşenlerinin her birini analiz etmek mümkündür. Yüksek simetriden alan gruplarındaki kristaller için çok iyi çalışsa da kübik yapılar için aynısını söylemek mümkün değildir. Işık, malzemenin optik eksenleri birbirine 90° ayarlandığında dipol özelliğindedir. Tetragonal alan grubu gibi bazı yüksek simetriden alan gruplarında optik ve kristal

eksenler dik açıdır ve böylece gelen ışının polarizasyon yönüne eşleşmek için hizalanabilir. Bu koşullar altında z eksenini boyunca kristalden geçen z eksenini yönündeki polarize ışık, α_{zz} bileşenini bulacaktır. Büyük olasılıkla z eksenini boyunca moleküler eksen olacaktır ve bu moleküler özelliklerle ilişkilidir. Ancak çoğu durumlarda analizler daha karmaşıktır. Işık, kristal eksenine aşağıya doğru gönderilemediğinden birçok kristal alan gruplarında ve içinde dönecektir, kristal eksenleri dik açı değildir ve moleküler eksenle karmaşık bir ilişkisi vardır. Bu yüzden bu yaklaşım çok sınırlı sayıda numune için çok bilgilendiricidir. Tek kristal numuneler kullanılırken bant yoğunluklarının yapısından etkilendiği unutulmamalıdır.

İzotropik saçılma gelen ışının düzlemine göre paralel analizör ile ve anizotropik saçılma ise düzleme göre dik analizör ile ölçülmektedir. Bu tensörü çözmek ve dik saçılmanın paralel saçılmaya göre oranını hesaplamak mümkündür. Bu oran gerçek ölçümlere dayanır ve depolarizasyon oranı (ρ) adını alır. Tensörün izotropik (2.18) ve anizotropik (2.19) kısımları aşağıdaki eşitliklerde verilmektedir:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2.18)$$

$$\gamma^2 = \frac{1}{2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)] \quad (2.19)$$

ve aşağıdaki eşitliklerde paralel ve dik polarizasyon üzerine etkisi verilmiştir:

$$\bar{\alpha}_{\parallel}^2 = \frac{1}{45}(45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma^2) \quad (2.20)$$

$$\bar{\alpha}_{\perp}^2 = \frac{1}{15}\gamma^2 \quad (2.21)$$

Paralel ve dik saçılma arasındaki oran ise

$$\rho = \frac{\bar{\alpha}_{\perp}^2}{\bar{\alpha}_{\parallel}^2} = \frac{3\gamma^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\gamma^2} \quad (2.22)$$

ile verilmektedir.

Ayrıca, çözelti içinde ya da gaz fazında kayda değer simetriye sahip bir molekül için, depolarizasyon oranı titreşimin simetrisine bağlı olarak değişir. Simetrik titreşimlerin düşük depolarizasyon oranları vardır. Böylece depolarizasyon oranını elde etmek için analizör kullanılarak dikey ve paralel saçılmaların ölçülmesi piklerin atanması üzerine rastgele bir kontrol sağlar. Bu kontrol infrared gibi absorpsiyon spektroskopisiyle mümkün değildir.

	V_a	V_{as}	δ_s		
Titreşim					
Dipol moment					
	$\partial\mu/\partial Q = 0$	$\partial\mu/\partial Q \neq 0$	$\partial\mu/\partial Q \neq 0$		
Polarlanabilirlik					
	$\partial\alpha/\partial Q \neq 0$	$\partial\alpha/\partial Q = 0$	$\partial\alpha/\partial Q = 0$		
İnfrared spektrum					
Raman spektrum					
	10	3000	2000	1000	ν

Şekil 2.19. Karbon disülfidde dipol ve polarizasyon değişimlerinin Raman ve İnfrared spektrumlarındaki sonuçları [62].

2.4. Yüzey Zenginleştirilmiş Raman Saçılımı (YZRS)

1974 yılında pürüzlendirilmiş gümüş yüzeyi üzerindeki piridin Raman spektrumu üzerine ilk gözlemler yapılmıştır [63]. 1977 yılında keşfedilmesinden bu yana SERS'e ilgi ve kullanım katlanarak büyümüştür [64]. Pürüzlendirilmiş gümüş elektrotlar kullanılarak SERS sinyalleri daha da güçlendirilmiş, algılama ve görüntüleme uygulamalarındaki hassasiyet artırılmış, tek molekülü bile belirleme kabiliyeti kazandırılmıştır [65-66]. En temel düzeyde SERS yapısal olarak zengin Raman saçılma tekniğinin daha zayıf gelen sinyalini önemli ölçüde arttırmak için bir yoldur. Araştırmacılar, uyarılmış Raman proseslerinin kullanılması ve elektronik rezonans zenginleştirilmesi de dahil Raman verimliliğini arttırmak için çeşitli yöntemler uygulamaya koymuşlardır, bunun yanında Raman sinyalinin en önemli

amplifikasyonu SERS'ten gelmektedir [67-68]. En karmaşık düzeyde SERS, plazmonik yüzeylere yakın veya bağlı moleküllerin küçük sayılarının karakterizasyonu için olağanüstü bir tekniktir.

Yüzey zenginleştirilmiş Raman saçılması (SERS), normal Raman saçılmasının üzerindeki saçılma oranında 10^6 kadarlık bir zenginleştirme gösterir fakat bu potansiyel, anlaşılır bir teori ile problemler ve tekniğin karmaşıklığı nedeniyle şimdiye kadar tam manasıyla yerine getirilememiştir. Raman rezonans saçılması gibi diğer tekniklerin anlaşılması daha kolaydır ve duyarlılıkta kayda değer gelişme sağlar fakat tümünün keskin sınırları vardır. Örneğin; rezonans Raman saçılmasıyla teknik, bazı renkli moleküller için etkilidir ve floresans girişim problemleri ve numune foto bozunumu kullanımı daha da kısıtlayabilir. Aslında SERS moleküllerin geniş bir aralığında etkilidir ve bazı hedefler için dikkate değer hassasiyette daha büyük bir artış gösterir.

Son zamanlarda, rezonans kromoforlarına sahip analitler ile SERS'in kullanımı üzerine yayınlanan çalışmaların sayısı artmaktadır. Bu tekniğe yüzey zenginleştirilmiş rezonans raman saçılması (YZRRS) denir ve SERS 'in üzerinde bir kaç avantajı vardır. SERS ile karşılaştırıldığında bu teknik zenginleştirmede önemli bir artış gösterir ve floresansla ulaşılabilenden baskın ya da ona rakip hassasiyete sahiptir. Floresanslanan kromoforlu bir molekül, SERS aktif metal yüzey üzerine adsorblanırken, floresans neredeyse tümüyle bastırılır.

Sonuç olarak, teknik; rezonans Raman saçılımı veya floresans yerine moleküllerin geniş bir yelpazesinde uygulanmaktadır ve normalde florofor olduğu düşünülen moleküller SERRs ile tespit edilebilmektedir. Ayrıca, bir spektrumdaki belirli özelliklerden özel bir molekülün yerinde tespiti genellikle SERRs ile çok daha kesindir. Bu nedenlerden dolayı, SERRs az gelişmiş olsa da nanoteknoloji ve bioanalizler gibi alanlarda bilgi sağlamak için bir prob olarak artık potansiyel ilgi alanında yer almaktadır.

SERS üzerine ilk gözlemlerin pürüzlendirilmiş gümüş metali üzerine absorplanan piridinin spektrumlarının incelenmesi üzerine yapıldığını daha önce belirtmiştik. Gümüş, SERS için özellikle iyi bir alttaş olup ancak başka metallerin de SERS için etkili olduğu yapılan çalışmalarla doğrulanmıştır. Bunlar arasında Au metali yaygın olarak kullanılmaktadır ve Cu iyi bir zenginleştirme verdiği bilinmektedir. Li ve Na

gibi diğerk bazı metallerde iyi iş gördüğü söylenebilir. Birçok farklı pürüzlendirilmiş yüzeyler hazırlanmıştır, en sık rastlanılan gümüş ada filmleri ve gümüş kaplamalı boncuklar da soğuk kaplanmış metal film elektrotlar ve kümelenmiş kolloidal süspansiyonlardır. Yüzeyin SERS-aktif olabilmesi için bir dizi gereksinimin karşılanması gerekmektedir. Analitin etkili yüzey absorpsiyonu olduğu esastır. Genellikle bu ihmal edildiğinden sonuç, kötü, değişken olur. Ek olarak, SERS deneyleri birçok ortamda gerçekleştirilebilmektedir. Bunlar, analit ihtiva eden biyolojik ortam ve havaya açık küvetlerde küçük miktarlardaki saf analiti içeren atmosfer kontrollü vakum odası arasında değişebilir. Demirin yüzeyini pürüzlendirmek ve bazı yüzey zenginleştirmeleri elde etmek mümkündür fakat demirin genellikle etkisiz olduğu tespit edilmiştir. Bakır metalinin de SERRs için çok etkili olduğu birçok çalışmada belirtilmiştir. Bunun yanında bu iki metalle başarısızlığın nedeni olarak pürüzlendirilmiş yüzeylerde oksijenin varlığında çok hızlı bir şekilde oksitlenme meydana gelmesi gösterilmektedir. Bu yüzey yapısını değiştirmektedir ve tavlama ve yüzey pürüzlülüğü kaybına yol açmaktadır. Ancak, metal yüzeyi ve oksit tabakasının dış kısmı arasındaki mesafe gerçek gümüş metalinden uzaktaki analiti aralıkla ve SERS'i azaltan bir bariyer olarak hareket edebilir. Çözücüler aracılığıyla nitrojen veya oksijen gazının köpürme etkisi, kimyasal veya fiziksel bir etkinin ya da her ikisinin birlikte SERRs üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Böylece, bir SERS deneyine başlamadan önce kimyasalın kontrol edilebilir ve tanımlanmış olduğundan emin olmak esastır. Bu sağlandıktan sonra, doğru metali seçmek ve yüzeyin uygun bir şekilde pürüzlendirilmesi gerekmektedir.

2.5. Elektromanyetik ve Yük İletim Zenginleştirmeleri

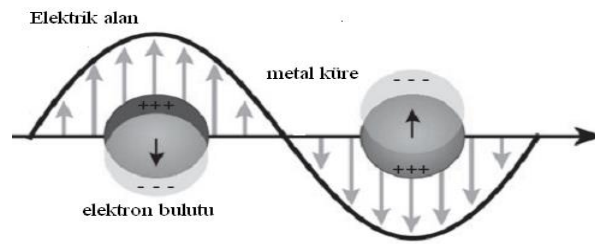
Şu anda kullanılan iki farklı zenginleştirme teorisi vardır. Bunlardan ilki; analit üzerine absorplanır ya da metal yüzeyin en yakınında tutulur ve analit ve plazmonlar arasında etkileşim meydana gelir. Buna elektromanyetik zenginleştirme adı verilmektedir. Diğeri ise; yüzeyi kimyasal bağlı adsorplayıcıdır. Uyarılma moleküle metalden elektronların iletimi aracılığıyla oluşur ve elektronlar tekrar metale döner. Buna yük iletimi veya kimyasal zenginleştirme adı verilir. Tanım olarak; elektromanyetik zenginleştirme ikinci veya daha fazla tabakada oluşurken kimyasal zenginleştirme yüzeye bağlanmış analitin ilk tabakasında mümkün

olabilmektedir. Bazı zenginleştirmelerin yüzeyden 20 Å' a kadar ya da daha uzak mesafede olduğu iddia edilmektedir.

2.5.1 Elektromanyetik Zenginleştirme

Elektromanyetik yüzey zenginleştirme Raman saçılımı (EM-SERS) basit bir açıklama ile küçük metalik küre modeline dayanmaktadır. Bir elektromanyetik dalga metal yüzeri ile etkileşim halinde olduğunda yüzey, uzak alanda gözlenenenden farklıdır. Yüzey pürüzlü ise, yüzeye yakın elektromanyetik alanların amplifikasyonu sonucu yüzey üzerindeki lokalize yüzey plazmonları uyarılabilir. Gelen ve saçılan ışınların (dalga boyları farklı olmasına rağmen) şiddetlerinin arttırıldığı varsayılacak olursa Raman saçılımının şiddetinde de büyük bir zenginleştirme ortaya çıkması mümkündür. Bu kavram yaygın olarak EM-SERS olarak bilinmektedir ve 1970'lerdeki keşfinden bu yana SERS'in anlaşılmasında önemli bir model olarak hizmet vermektedir.

Bir metal nanoparçacığında iletim elektronlarının kollektif titreşimde gelen ışının frekansıyla rezonansında lokalize yüzey plazmon rezonansı (LSPR) oluşur (Şekil 2.20). Karakteristik sönüm spektrumunun özelliklerini kavramak spektral konum ve yarı-maksimumda tam genişliği üzerinde şekil, boyut ve dielektrik ortamın etkileri nedeniyle karmaşık olabilir. Küçük bir metal küre lazer kaynağından gelen elektrik alana maruz kaldığında yüzeydeki alan



Şekil 2.20. Lokalize yüzey plazmon rezonans etkisinin gösterimi [68].

$$E_r = E_0 \cos \theta + g \left(\frac{a^3}{r^3} \right) E_0 \cos \theta \quad (2.23)$$

şeklinde verilmektedir. Burada E_r ; küre yüzeyinden r uzaklıktaki toplam elektrik alan, a kürenin yarıçapı, θ elektrik alanının yönüne bağlı açı, g ise dielektrik sabitlerine bağlı bir sabittir şöyle ki;

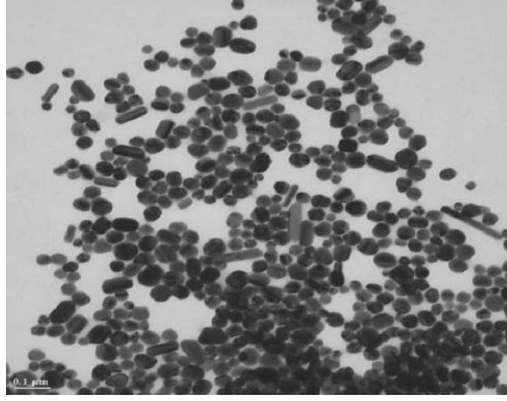
$$g = \left(\frac{\epsilon_1(\omega_L) - \epsilon_0}{\epsilon_1(\omega_L) + 2\epsilon_0} \right) \quad (2.24)$$

olarak tanımlanır. Burada ϵ_0 ve ϵ_1 sırasıyla kürenin ve metal küreyi çevreleyen ortamın dielektrik sabitleri, ω_L ise gelen ışının frekansdır.

Paydanın minimum olduğu noktada g değeri maksimum olacaktır. ϵ_0 genellikle 1'e yakındır ve dolayısıyla bu maksimumdur, genellikle ϵ_1 , -2 'ye eşit olur. Bu frekansta, plazmon rezonans frekansı, yüzey plazmonunun uyarılması metal yüzey üzerine absorplanan molekülün bulunduğu lokal alan büyük ölçüde artar. Esas olarak, molekül, serbestçe hareket eden elektron bulutu içinde kalmıştır ve bu hareket yüzey elektronlarının polarizasyonunu şiddetlendirir. Yüzey üzerinde absorplanmış analit molekülündeki elektronlar bu bulutla molekül çevresindeki büyük bir kutuplaşmaya neden olan etkileşime girer. Metal yüzeyindeki toplam elektrik alan küçük kürenin tüm yüzeyi üzerinden ortalama alınarak hesaplanır. Yüzey üzerinde herhangi bir noktadaki elektrik alan yüzeye paralel ortalama alan ile yüzeye dik ortalama alanın bileşimi olarak tarif edilebilir. Açıkçası; metalin ve ortamın dielektrik sabitlerine ve aynı zamanda lazerin frekansına da bağlıdır. Metalin dielektrik sabiti genellikle 1 olduğundan, (2.23) ve (2.24) eşitliklerinde yerine koyarak görmek mümkündür, elektrik alanın yüzeye dik bileşeni paralel bileşeninden daha büyüktür. Bu nedenle en fazla zenginleştirme yüzeye dik kutuplanmış ve yüzey üzerine absorplanmış bir molekül için gözlenmektedir. Ayrıca alan, r^3 ile ters orantılı olduğundan SERS zenginleştirmesinin büyüklüğü yüzeyden olan uzaklıkla hızla devre dışı kalır. Esas olarak büyük zenginleştirme, bazı birleşik parçacıklar veya parçacık kümelerinin arasındaki noktalardan başka yalıtılmış parçacığın her yerinde eşit değildir, yüzey üzerine absorplanmış küçük parçacıklar üzerinde artık pek çok deney olduğu bilinmektedir. Tek parçacıklardan zenginleştirme özellikle SERS için gözlenmiştir. Ancak; en büyük zenginleştirme parçacıklar arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Nanoparçacıklar bir tabaka oluşturmak için yüzey üzerine absorplandığında yüzey boyunca zenginleştirmenin dağılımını incelemek mümkündür. Uygun herhangi bir lazer frekansıyla yüzeyin bazı kısımları aşırı aktif hale gelirken diğer kısımlar inaktif kalırlar. Sıcak noktalar olarak adlandırılan bu aktif bölgeler kullanılan uyarım frekansına bağlıdır. Parçacıklar arasında özellikle aktif yerler olduğu gösterilebilir. Her bir parçacığın sadece dalga boylarının küçük bir aralığından karşılanan rezonans durumu için bir plazmona sahip olacaktır. Tek

parçacıklar için plazmonun gerçek frekansı, düşük frekanslardaki plazmon rezonanslarına sahip dimerler, trimerler vb. parçacıklara benzer şekilde parçacık boyutu arttıkça azalacaktır. Diğer lokalize özellikler de toplam saçılmaya büyük ölçüde katkıda bulunabilir. Bu durumda düşük frekans, parçacık boyutu, şekli ve parçacıklardaki organize kümeler SERS zenginleştirmesine katkıda bulunacak şekilde seçilir.

Çoğu pratik uygulamalarda kolloidal parçacıkların süspansiyonları kullanılmaktadır böylece çoğu parçacıktan saçılmalar tespit edilebilmektedir. Şekil 2.21’de SERS’te kullanılan tipik bir kolloid görülebilmektedir.



Şekil 2.21. SERS’de kullanılan tipik bir gümüş kolloid.

2.5.2. Yük İletimi

Yük iletimi veya kimyasal zenginleştirme, analit ve bir metal yüzey arasında bir bağ oluşmasına yol açar. Bu bağların, analiti ve bazı yüzey metal atomlarını içeren yüzey türlerini ürettiği ileri sürülür. Bu da, analite metal yüzeyden yük (elektronlar ya da holler) aktarımını sağlar. Yüzey türlerinin oluşumu metal elektronlarla etkileşim nedeniyle molekülün moleküler polarlanabilirliğini önemli ölçüde arttıracaktır. Temel olarak zenginleştirme, analit ile metal yüzey arasındaki bağ oluşumundan kaynaklanan yeni elektronik durumlar üzerinden devam edeceği düşünülmektedir. Bu yeni durumların Raman saçılımında rezonans ara ürünleri olduğuna inanılmaktadır. Bu yüzden, yüzey üzerindeki plazmonlar aracılığıyla saçılan ya da absorplanan ışının aksine ışın metal içinde absorplanır. Bir hol, absorbat metal atom kümesi içine aktarılır, daha sonra Raman süreçleri oluşur, uyarım metale geri aktarılır ve metal yüzeyinden yeniden ışınım meydana gelir.

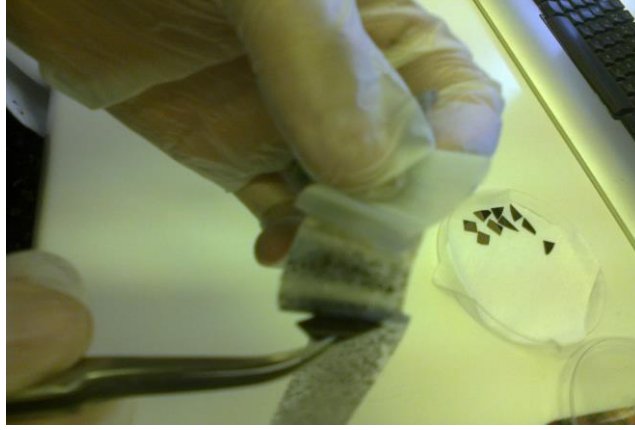
Kimyasal zenginleştirme, doğrudan doğruya yüzeye bağlanmış moleküllerden meydana gelir dolayısıyla tek tabakalı kaplama kadar artmalıdır. Ancak elektromanyetik zenginleştirme, daha uzun menzil etkisi olmasına rağmen, yüzeyden $1/r^3$ kadarlık mesafe ile devre dışı kalır [69].

3. GRAFENİN ELDE EDİLMESİ

1970 yılının sonlarından itibaren karbonun geçiş metalleri üzerinde ince grafit tabakaları halinde çökeldiği bilinmektedir. İnce grafit film tabakaları elde etmenin birçok tekniği mevcut olmakla birlikte bu tabakaların yalıtıcı alttaş üzerinden izole edilmesi ya da başka bir deyişle ayrıştırılması gerçekleştirilememiştir. Dolayısıyla bu ince tabakanın elektronik özellikleri de öğrenilememiştir. 2004 yılında grafenin keşfinden sonra ince grafit film tabakalarından birkaç tabakalı grafen tabakası üretme teknikleri üzerine çalışılmış ve bu çalışmalar ışığında grafen sentezi için 5 yöntem öne çıkmıştır. Bu yöntemler;

1. Metal alttaş üzerinde Hidrokarbonların buhar fazı çöktürmesiyle epitaksiyel büyütme (UHV)
 2. Mekanik Ayrıştırma- Kaydırma Yöntemi
 3. Kimyasal Ayrıştırma Yöntemi
 4. Silisyum-Karbon Yöntemi
 5. Kimyasal Buharlaştırma Yöntemi
- olarak sıralanır.

Bu çalışmada mekanik ayrıştırma-kaydırma metodunu kullanılmıştır. Grafen ilk olarak, yapıştırıcı bir bandın yüzeyine HOPG yapıştırılarak, yüzeyden aniden çekilmesi ile elde edilmiştir. Grafit, grafen tabakalarının üst üste yığılması sonucu olduğundan, bant uygulamasının defalarca tekrarlanması sonucu farklı tabaka sayısına sahip grafen filmler oluşur. Andre Geim ve Kostya Novoselov geliştirdikleri bu yöntemle [4], boyutları 10 μm 'ye varan tek tabaka veya birkaç tabakadan oluşan grafen filmler elde etmiş ve bu filmleri Si/SiO₂ alttaşlar üzerine transfer ederek, elektriksel özelliklerini çalışmışlardır. Birkaç tabakadan oluşan grafen filmlerde yük taşıyıcıların oda sıcaklığında balistik özelliğe sahip olduklarını deneysel olarak göstermiş ve bu filmlerin mobiliteleri 250,000 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ olarak ölçmüşlerdir.



Şekil 3.1. HOPG'den yapıştırıcı bant yardımıyla izole edilen grafen tabakalarının görüntüsü.

Mikromekanik olarak HOPG tabakalarından izolasyon yöntemiyle grafen sentezinde önemli olan sadece grafen filmlerin izole edilmiş olması değil, aynı zamanda bu filmlerin yarıiletken endüstrisinin standart malzemesi olan oksitlenmiş Si üzerine transfer edilmesidir. Çünkü farklı tabaka sayısına sahip grafen filmler, transfer edildikleri Si alttaşın üzerinin belirli kalınlıkta SiO_2 ile kaplanması sonucu, optik mikroskop altında farklı renkte görülebilmektedir. Böylece grafen filmlerin tabaka sayıları hakkında optik mikroskop kullanılarak kolaylıkla bilgi edinilmektedir. HOPG tabakasından izole edilen grafen filmler, Andre Geim ve Kostya Novoselov tarafından Si/ SiO_2 alttaşlar üzerine transfer edilmemiş olsa, hala grafen keşfedilmemiş olabilirdi.

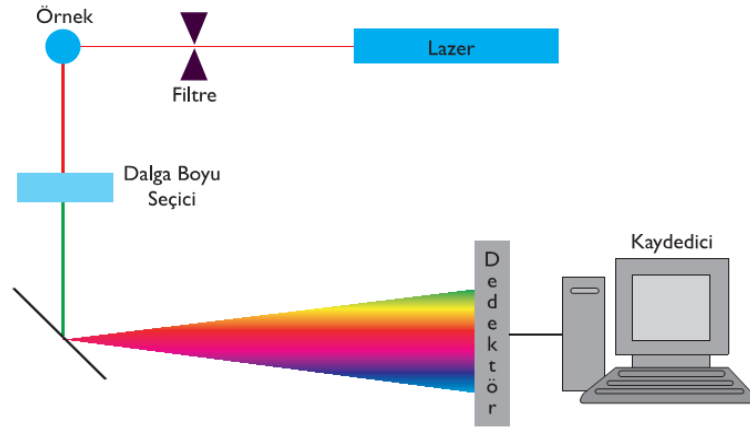


Şekil 3.2. Si/ SiO_2 alttaş üzerindeki grafenin optik mikroskop (100x) görüntüsü.

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

3.1. Raman Spektroskopi Sistemi

Modern Raman spektroskopi cihazı üç kısımdan oluşur, bunlar şiddetli bir kaynak, bir örnek aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrofotometredir.



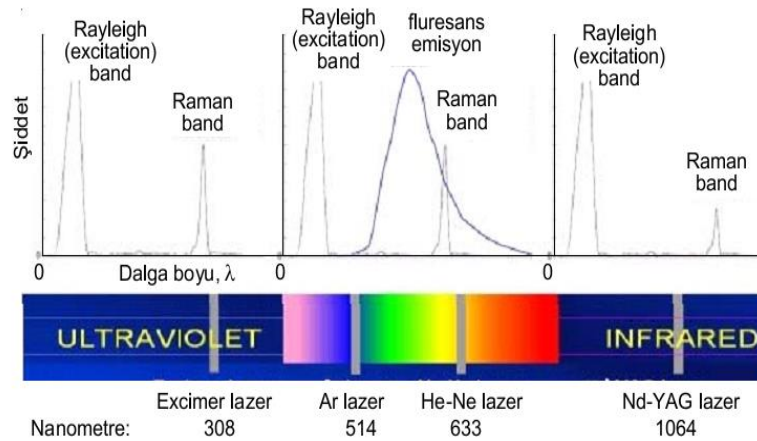
Şekil 3.3. Raman spektrofotometresinin elemanları.

Raman spektrofotometresi Şekil 3.3'te görüldüğü gibi bir ışık kaynağı, örnek hücresi, dalga boyu seçici, dedektör ve kaydediciden oluşur. Raman spektrofotometrelerinde Raman saçılmalarının etkili bir şekilde oluşturulması için yüksek şiddette ışık yayabilen lazerler kullanılır. En çok kullanılan lazer çeşitleri ve yaydığı ışının dalga boyu Tablo 1'de verilmiştir. Lazer kaynağı numunenin küçük bir alanına kolaylıkla odaklanabilir ve dolayısıyla yayılan ışında bir yarık üzerine verimli olarak odaklanabilir. Bu nedenle çok küçük numunelerin bile Raman spektrumlarını almak mümkündür.

Tablo 3.1. Raman spektroskopisi için kullanılan bazı lazerler.

Kaynak Tipi	Dalga Boyu (nm)
Ar ⁺	457.9 – 488.0- 514.5
Kr ⁺	406.0 – 647.0 – 752.0
He-Ne	632.8
Nd/YAG	1064.0 – 532.0 – 355.0 – 26.0
Diyod Lazeri	782.0 – 830.0

Örnek hücresi olarak genellikle cam kapilerler kullanılır. Raman spektrofotometrelerinde keskin monokromatik ışık elde edildiğinden ışık kaynağından sonra filtre kullanılması yeterlidir ancak örnekten çıkan Raman saçılmasının şiddeti çok zayıf olduğundan sadece ilgili dalga boyunun seçilmesi amacıyla örnek ve dedektör arasında dalga boyu seçiciler kullanılmalıdır. Dalga boyu seçiciden geçen ışık kullanılan lazer türüne göre uygun ve o dalga boyuna duyarlı bir detektöre gönderilerek elektrik sinyaline dönüştürülür ve kaydedilir.

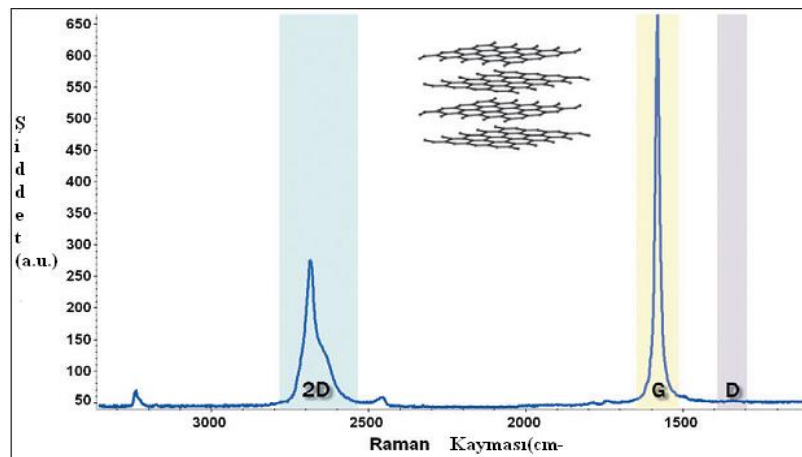


Şekil 3.4. Değişik lazer kaynaklarıyla elde edilen raman spektrumları.

3.2. Raman Spektroskopisi ve Grafen

İkinci bölümde grafenin elektronik, yapısal ve diğer benzersiz özelliklerinden bahsetmiştik. Bu bölümde grafenin Raman spektroskopisi aracılığıyla görüntülenmesi üzerinde durulacaktır. Grafendeki kusurlar, kenar ve tane sınırları, kalınlık, katkılama, gerginlik ve ısı iletkenlik gibi birçok bilgi Raman spektroskopisi ile değişen fiziki koşullar altında incelenebilmektedir. Raman spektroskopisinde numunedeki fononlar ve moleküler titreşim modları ile etkileşim için monokromatik lazer kullanılmaktadır. Sadece lazer uyarımı kullanılarak titreşim modlarının belirlenmesi Raman spektroskopisini, grafen ve ilgili malzemelerin karakterizasyonu için tahribatsız bir yöntem haline getirmiştir.

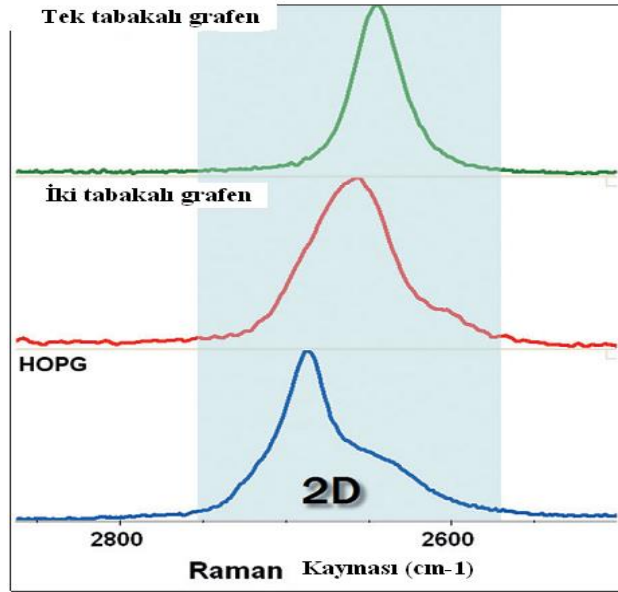
Raman spektroskopisi tarihsel olarak, grafitik malzemelerin yapısal ve elektronik özelliklerini incelemek için birçok çalışmada kullanılmıştır; kusurlar (D bandı), sp^2 karbon atomlarının düzlem içi titreşimi (G bandı) yanı sıra tabaka sayısı ($2D$ bandı) hakkında bilgi sağlamaktadır. Bu çalışmalar ilginç bir fenomenide ortaya çıkarmıştır; tek ve keskin ikinci bir Raman bandı ($2D$) tek tabakalı grafenin varlığını doğrulamak için Raman spektroskopisinin basit ve etkili bir yol olarak sıkça kullanılmasını sağlamıştır. Ayrıca Raman Spektroskopisi grafendeki katkı konsantrasyonu ve katkı tipini belirlemek için de etkili bir yöntemdir. Yine grafenin yüksek termal iletkenliği Raman spektroskopisi ile gözlemlenebilmektedir. Bu tezde de grafenin Raman spektrumuna sıcaklığın etkisi incelenmiştir.



Şekil 3.5. 633 nm dalga boylu uyarıcı lazer altındaki HOPG'nin Raman spektrumu.

Raman spektroskopisi sp^2 ve sp^3 hibritli karbon atomlarının karakterizasyonunda çok etkili bir yöntemdir. Tek tabaka, iki tabaka ve birkaç tabaka grafenin elektronik ve

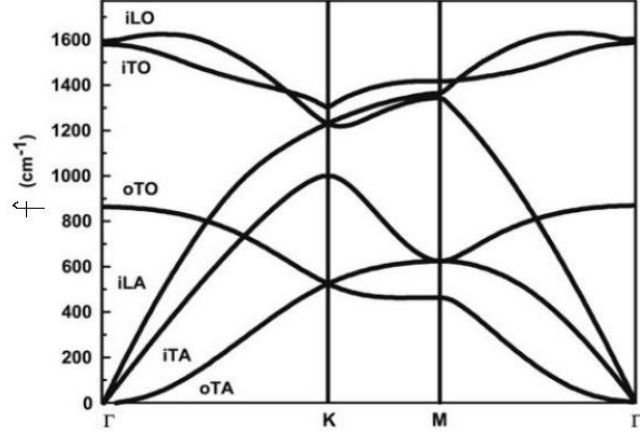
titreşim özellikleri rezonans Raman saçılmasıyla kolaylıkla araştırılabilir. Grafende düzlem-içi enine ve boyuna optik fononlar Raman aktiftir [69]. Grafenin 1. Brillouin bölgesinde Γ noktası yakınlarında düzlem-içi enine ve boyuna optik fononlar dejeneredir. sp^2 karbonlu grafitik yapılarda C-C bağının düzlem-içi gerilmesi ve esnemesi sonucu bu dejenerelik bozularak, 1583 cm^{-1} civarında bir Raman modunun oluşmasını sağlar. Bu mod ilk olarak grafitte gözleendiğinden G -modu olarak adlandırılmıştır. Bir enine optik fononun kristal kusurundan inelastik saçılması sonucu 1350 cm^{-1} civarında oluşan D -modu, sp^2 karbonlu malzemelerin düzensizliğini temsil eder ve grafen üzerindeki kusurların anlaşılmasını sağlar. D pikinin şiddeti malzemedeki kusur yoğunluğunun düzeyi ile ilgilidir. Ayrıca tüm sp^2 karbonlu malzemelerde $2500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ arasında kuvvetli bir $2D$ piki gözlemlenir. $2D$ modu enine optik fononun kristal kusurundan saçılmak yerine başka bir enine optik fonondan inelastik saçılması sonucu oluşmaktadır [70].



Şekil 3.6. 633 nm dalga boylu uyarıcı lazer altında grafen tabakalarının sayısının artmasıyla $2D$ pikindeki değişikliğin gösterimi.

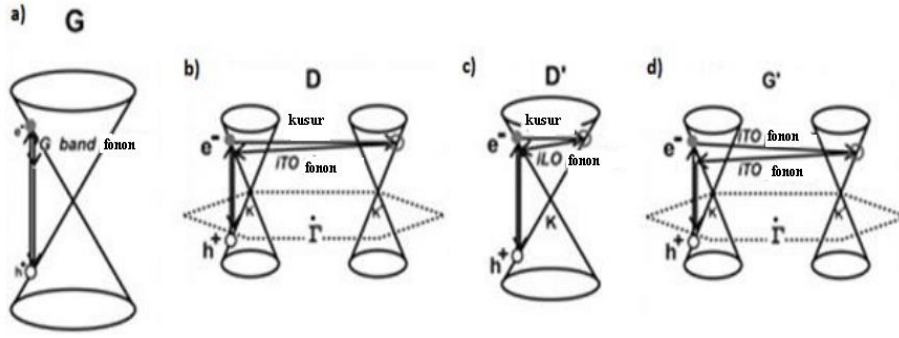
Grafenin tabaka sayısı ve kalitesinin Raman spektrumu kullanılarak ayırt edilmesinde 3 temel öge vardır. Bunlardan ilki; tek tabakalı grafende G bandı şiddetinin azalması, diğeri $2D$ bandının şeklinin değişimidir. Tek tabakalı grafen için $2D$ bandı daha keskin pik verirken, çok tabakalı grafen için pikin şekli genişleyerek

bozulmaya başlar. Sonuncusu ise, kusurlu yapılarda D bandının belirgin hale gelmesidir.



Şekil 3.7. Grafendeki E_{laser} fonksiyonu olarak titreşim modlarının teoriksel hesaplanmış 6 çeşidinin fonon dağılımı [72].

Fonon dağılımı grafenin düzlem dışı modlarında Γ noktasında kuadratik, düzlem içi modlarında ise lineerdir. Şekil 3.7'de Γ - K - M - Γ çizgileri Brillouin bölgesinin yüksek simetri noktalarıdır ve grafenin dağılım ilişkisini göstermektedir. Tek bir fonon sürecinin uyarılması birinci derece (Şekil 3.8(a)) olarak bilinir oysaki aynı büyüklükte fakat zıt işaretli (Şekil 3.8(d)) dalga vektörüne sahip iki fonon veya bir fonon ve bir kusur (Şekil 3.8(b)) uyarıcı olabilir; bu süreç ikinci derece saçılma olarak bilinir. Bir tabakalı grafenin Raman spektrumunda üç önemli pik vardır. Bunlardan ilki 2.41 eV uyarıcı lazer kullanıldığında $\sim 1582\text{cm}^{-1}$ 'de görülen birinci derece Raman saçılması olan G bandıdır. Şekil 3.7'de görüleceği üzere iTO ve iLO modları $q \approx 0$ olan fonon dalga vektörü Γ noktasında iki kat dejeneredir ve Grup teorisine göre dejenere fonon modları Raman aktif modlardır. Şekil 3.8(a)'da Γ noktasında birinci dereceden Raman süreci görülmektedir, bir elektron K etrafında foton enerjisini emer ve fonon tarafından inelastik olarak saçılır. Bu süreç grafenin G bandından sorumludur.



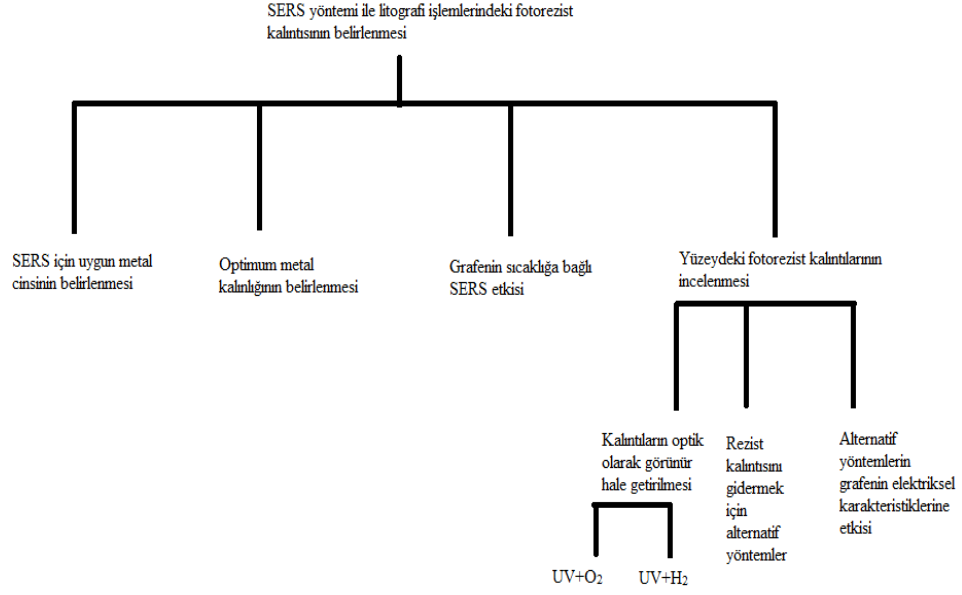
Şekil 3.8. Birinci derece (a) ve ikinci dereceden saçılma süreçleri (b,c,d).

Diğer önemli pikler ise; kusurlardan kaynaklanan ve 1350 cm^{-1} 'de görülen D piki ile 2700 cm^{-1} 'de görülen $2D$ pikidir (2.41 eV uyarıcı lazer altında). Şekil 3.7'deki fonon dağılımından görülebileceği gibi iTO dalı K noktasında dejenere değildir fakat iLO ve iLA fonon dalları iki kat dejenere olmasıyla K noktasında çakışır. İkinci dereceden bir fonon süreci; kusur saçılmasının bir elastik saçılması ve iTO fononunun emilmesi ve yayılmasıyla bir elastik olmayan saçılma olayı kusurlar hakkında bilgi veren D pikini oluşturur (Şekil3.8(b)). İkinci dereceden iTO fonon süreci zıt yönelimli iTO fononlarının saçılmasıyla $2D$ pikini oluşturur (Şekil3.8(d)). Şekil 3.11 (c)'de iLO fononlu D' bant sürecidir ve $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ 'de görülebilen bir kusur saçılmasıdır [70].

G ve $2D$ Raman pikleri grafen tabakalarının sayısı ile; göreceli şiddet, konum ve şekil değiştirmektedir. Bu durum elektronik yapının değişimini ve elektron-fonon etkileşimini yansıtmaktadır. Katılama hem elektronlar hem de holler için G pikini keskinleştirmekte ve yukarı çekmektedir. Yine D piki aracılığıyla moleküldeki ya da atomdaki kusurlar izlenebilmektedir. Bu yüzden Raman spektroskopisi, grafen nano yapılarındaki hapsedilme, doping seviyesi, tabakaların sayısı, tabakaların kalitesi gibi özellikleri izlemek için etkili bir araç olarak kullanılmaktadır.

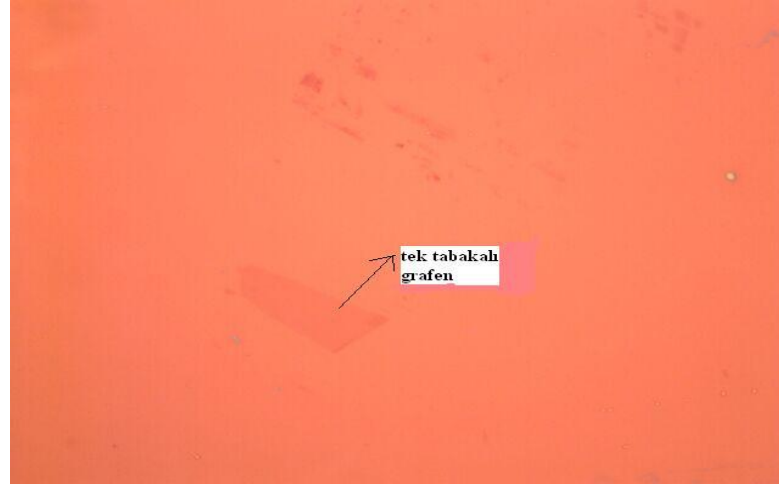
4. DENEYSEL BULGULAR

Grafen kullanılarak üretilen elektronik devre elemanlarında grafen üzerinde litografik süreçlerden kalma yabancı madde (özellikle kullanılan fotorezist) kaldığı düşünülmektedir. Litografi süreci sonunda bu maddelerin çözücülerle uzaklaştırılması gerekmektedir. İşlemler sonucunda çözücülerle fotorezistin yüzeyden tamamen uzaklaştırıldığı optik olarak mikroskop altında veya görsel görünümünden anlaşılrsa da, özellikle grafenin teorik olarak hesaplanan mobilitesi ve deneysel olarak elde edilen mobiliteleri arasındaki farkın büyük olması, optik olarak görülemeyen yüzey kalıntılarının varlığına işaret etmektedir. Bu durumda yüzeyde proseslerden kalan kalıntılar yüksek verimle çalışacak grafen devre elemanlarının verimleri açısından en büyük sınırlayıcı etken olarak ortaya çıkmaktadır. Teorik olarak grafenin elektron mobilitesinin $200,000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ civarında olması ve deneysel olarak elde edilen mobilite değerlerinin yalnızca birkaç bin $\text{cm}^2/\text{V.s}$ düzeyinde kalması bu problemi daha önemli hale getirmektedir. Literatürdeki bu problemden yola çıkarak bu tez çalışmasında grafen yüzeyinde kalan ancak optik litografi esnasında görülemeyen bu kalıntılar SERS yöntemi gibi hassaslık yönünden güçlü bir yöntemle incelenmiş, yüzeyde litografik atıkların varlığı kanıtlanmıştır. Ayrıca yüzeyde kalan kalıntılar optik olarak ta görünür hale getirilmesi için litografi işleminden geçmiş yüzeyler ultraviyole ışık altında oksijen ve hidrojen gazlarına maruz bırakılmıştır. Bu iki işlem sonucunda yüzeydeki kalıntılar yalnızca SERS yöntemi ile değil optik olarak ta görünür hale getirilmiştir. Ancak yüzeydeki kalıntıların optik görüntüler dışında daha hassas olarak incelenmesi elbette ki SERS yöntemi ile mümkündür. Tezin son aşamasında yüzeyde daha az kalıntı bırakacak bir lift-off çözücüsü gerek SERS verilerinden gerekse optik görüntülerdeki piksel kontrast oranlarından elde edilen verilerden önerilmektedir. Bu tez kapsamındaki çalışmalar aşağıdaki şemada belirtilmiştir;



Şekil 4.1. Tez çalışmasının ağaç diyagram ile gösterimi.

Bu çalışmada kullanılan grafen numuneler Kish grafitten mekanik ayrılma yöntemi ile elde edilmiştir. İlk olarak; selo bant yüzeyine Kish grafit uygun miktarda konulmuş daha sonra grafiti tek tabakalara ayırmak için bant ardı ardına yapıştırılıp açılarak grafitin tüm yüzeye yayılması sağlanmıştır. Si/SiO_2 alttaş; aseton, trikloretilen, metanol, hidroklorik asit ve saf su ile yıkama ve N_2 ile kurutma aşamasından geçirildikten sonra selo bant yüzeyindeki grafitin Si/SiO_2 yüzeyine aktarılması gerçekleştirilmiştir. Grafinin yerinin belirlenebilmesi için optik mikroskop kullanılmıştır. Yüzeydeki grafit kalıntıları optik mikroskopla incelenerek en şeffaf olanı seçilmiştir. Bunun nedeni grafinin grafitte göre daha açık renkte olması ve kalınlığının artmasıyla renginin koyulaşmasıdır. Uygun büyüklükte ve genişlikteki grafen tespit edilerek bir sonraki aşamaya geçilmiştir. Laboratuvarımızda bu yöntemle 100-120 μm büyüklüğünde grafenler elde edilebilmiştir.



Şekil 4.2. Tek tabakalı grafenin optik mikroskopta 100x mercekle altındaki görüntüsü.

Tez çalışmamızda Renishaw in Via Raman spektroskopisi ve mikroskobu kullanılmıştır. Cihazın önemli bir parçası olan lazer kaynağı 785 nm dalga boyundaki diyot lazerdir.



Şekil 4.3. Renishaw in via Raman Mikroskop.

4.1. SERS İçin Kullanılan Metaller ve Kalınlıkları

Grafenin karakterizasyonunda kullanılan spektroskopik yöntemlerden en önemlisi Raman spektroskopisidir. 785 nm lazer ışığı altında grafenin floresansı nedeniyle Raman spektrumu alınamamaktadır. Spektrumun alınabilmesi için öncelikle floresans etkisinin ortadan kaldırılması gerekmektedir. Grafen yüzeyine metal nanofilm biriktirilerek bu sorun ortadan kaldırılabilir. Tez çalışmamızın bu kısmında grafenin SERS karakterizasyonunda hangi metal filmlerin uygun olduğunu belirleyebilmek için çalışmalar yapılmıştır. Kullanılan metal filmin kalınlığı da önemli bir faktör olduğundan optimum kalınlık tespit edilmiştir. Bu çalışmada

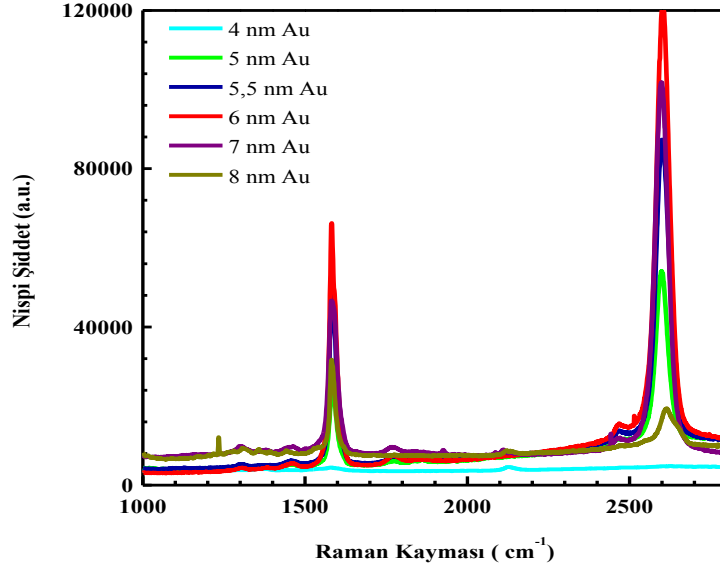
grafenin tüm Raman spektrumları için optimum kalınlıktaki aynı metal film kullanılmıştır. Metal film grafen yüzeyine metal buharlaştırma yöntemiyle elde edilmiştir.

Tablo 4.1. Grafenin SERS ile karakterizasyonunda kullanılan metaller ve metallerin SERS aktiflikleri.

Kullanılan Metal	Metal Kalınlığı (nm)	Metal SERS Aktif mi?
Ni	7	Hayır
Cr	6	Hayır
Ti	7	Hayır
Au	4-8	Evet
Ag	7	Hayır

Grafenin Raman spektrumunu alabilmek için grafen yüzeyine Ni, Cr, Ti, Au ve Ag metalleri kullanılmıştır. Bu metallerin hangi kalınlıklarda kullanıldığı Tablo 2’de verilmiştir. Metal filmler grafen yüzeyine metal buharlaştırma yöntemiyle 10^{-6} torr basınç altında homojen bir şekilde buharlaştırılarak büyütülmüştür. Filmler buharlaştırıldıktan sonra grafenin Raman spektrumları incelendiğinde farklı sonuçlar elde edilmiştir. Cr, Ag, Ni ve Ti filmler grafen ile etkileşmediğinden grafene özgü G ve 2D pikleri gözlenememiştir. Fakat Au metali buharlaştırılan grafenin Raman spektrumlarında G ve 2D pikleri görülmüştür. Dolayısıyla Cr, Ag, Ni ve Ti metalleri SERS aktif değilken Au metalinin SERS aktif olduğu söylenebilmektedir.

Metal buharlaştırma yöntemi ile ~% 99.95 saflıktaki Au nanofilm grafen yüzeyine biriktirilmiştir. Buharlaştırma işlemi 10^{-6} torr basınç altında gerçekleştirilmiştir. Au filmlerin grafen yüzeyine sırasıyla 4 nm, 5 nm, 5.5 nm, 6 nm, 7 nm ve 8 nm kalınlıklarında biriktirilmesinin ardından grafen Raman spektroskopisinde incelenmeye hazır hale getirilmiştir.



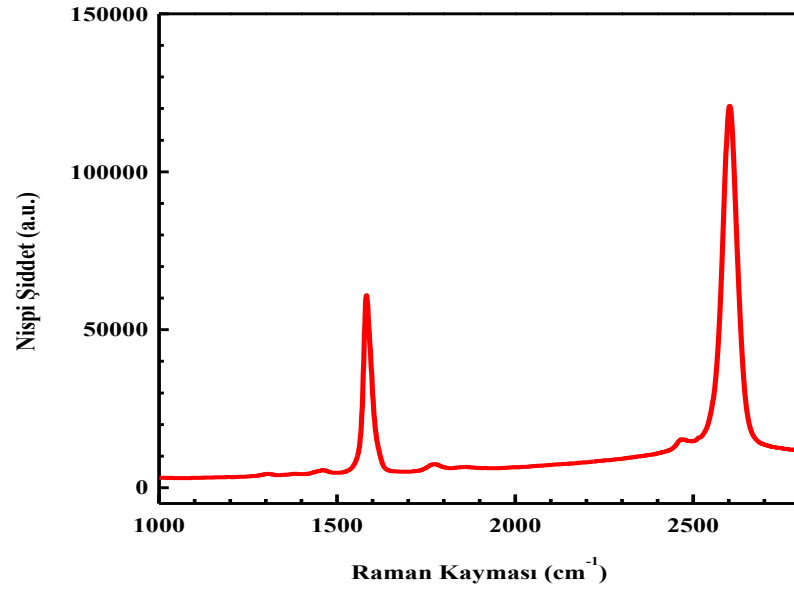
Şekil 4.4. Farklı kalınlıklı altın nano-filmlerin SERS tepkileri.

İncelenen Au nano filmlili grafenler farklı spektrumlar vermişlerdir. Şekil 4.4'te farklı kalınlıklardaki Au filmlerin SERS tepkileri görülebilmektedir. 4 nm kalınlığındaki Au film grafenden SERS için yetersiz kalmış, grafende görmeyi beklediğimiz *G* ve *2D* piklerine rastlanamamıştır. 5 nm, 5.5 nm, 6 nm ve 7 nm kalınlıkta altın parçacıklı grafenlerde *G* ve *2D* pikleri görülmüştür ancak bu kalınlıklarda da *G* ve *2D* piklerinin konumlarında farklılıklar görülmüştür. Tablo 3'de bu farklı konumlar verilmiştir. 8 nm kalınlıktaki altın kaplı grafenin Raman spektrumu incelenecek olursa tek tabakalı grafenden ziyade grafitin Raman spektrumuna daha yakın olduğunu söylenebilir.

Tablo 4.2. SERS aktif altın nanofilm kalınlığına bağılı raman spektrumundaki G ve 2D piklerinin konumları.

Kalınlık (nm)	G-piki (cm^{-1})	2D-piki (cm^{-1})
4	-	-
5	1583.9	2598.2
5.5	1580.8	2599.8
6	1581.9	2603.9
7	1582.0	2599.1
8	1582.0	2614.5

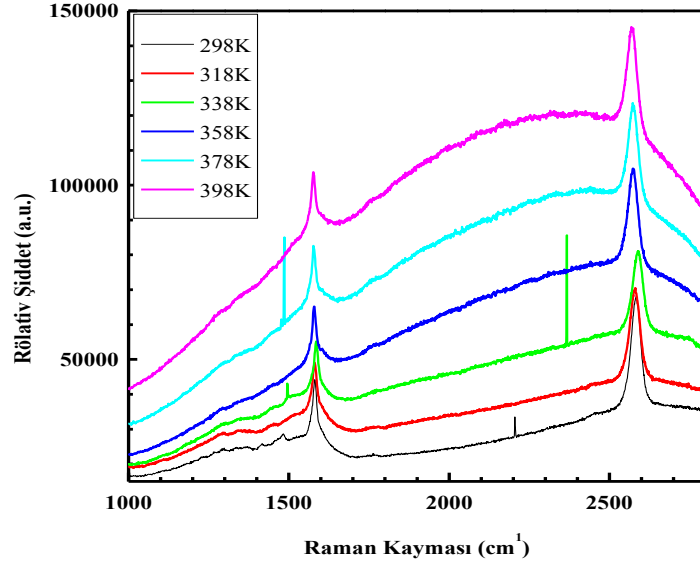
G ve 2D piklerinin konumları ve şiddetleri açısından değerlendirildiğinde grafenin SERS ölçümleri için optimum kalınlık 6 nm olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.5'te 6 nm kalınlıklı Au nanofilmin SERS etkisi görülebilmektedir.



Şekil 4.5. 6 nm kalınlıklı altın nano-filmin SERS tepkisi.

4.2. Sıcaklık Değişimine Bağlı Yüzey Zenginleştirilmiş Raman Spektrumunun İncelenmesi

Bu aşamada grafenin sıcaklık değişimine bağlı SERS karakterizasyonu incelenmiştir. Sıcaklık değerleri 298 K'den 398 K' e kadar değiştirilerek grafenin G ve 2D piklerindeki değişimler gözlenmiştir.

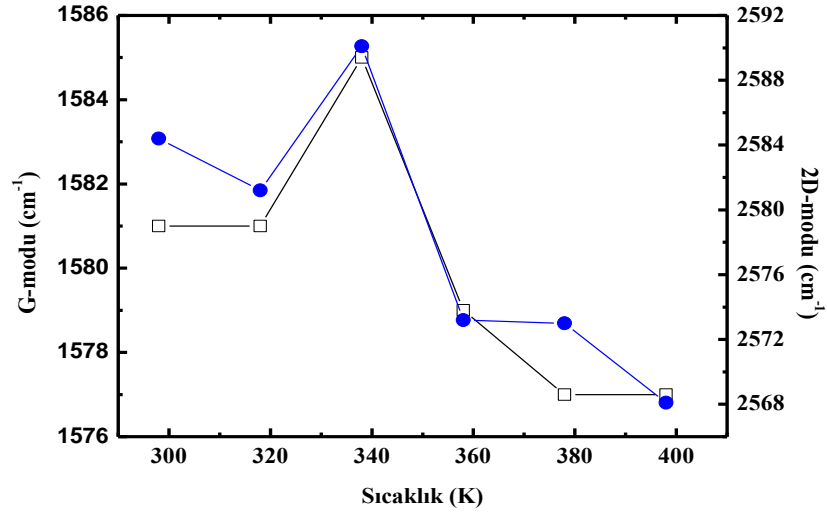


Şekil 4.6. Farklı sıcaklık değerleri altında grafenden elde edilen SERS gösterimi.

Şekil 4.6'da 298 K ile 398 K değerleri altında grafenin SERS karakterizasyonu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde sıcaklık değişimine bağlı olarak grafendeki G ve 2D piklerinin konumlarında bir kayma olduğu saptanmıştır. Bu kaymalar Tablo 4.3'de verilmektedir.

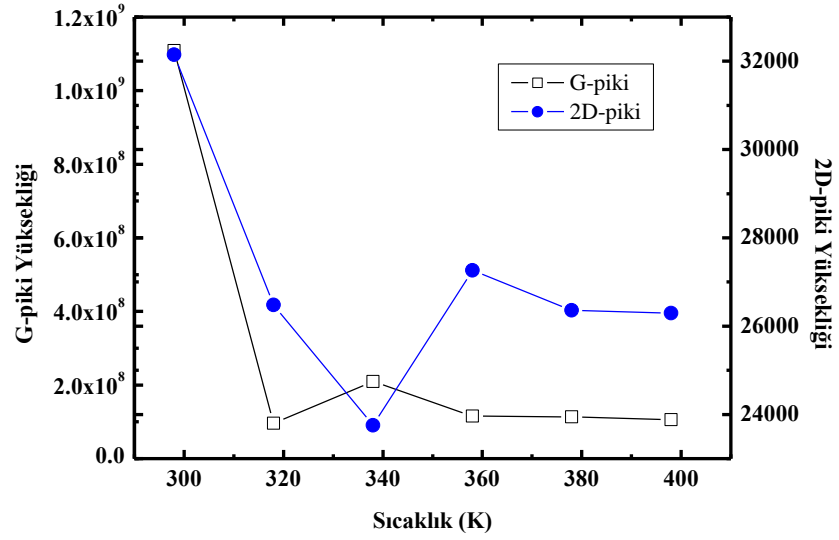
Tablo 4.3. Grafenin G ve 2D-modlarının sıcaklığa bağlı SERS değişimleri.

Sıcaklık (K)	G-Modu (cm^{-1})	2D-Modu (cm^{-1})
298	1581.0	2584.4
318	1581.0	2581.2
338	1585.0	2590.1
358	1579.0	2573.2
378	1577.0	2573.0
398	1577.0	2568.1



Şekil 4.7. Grafenin G ve 2D-modlarının sıcaklığa bağlı SERS değişimleri.

Şekil 4.7’de grafenin G ve 2D-modlarının sıcaklığa bağlı SERS değişimi incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla G ve 2D-pikleri daha küçük dalga sayılarında konumlandığı görülmektedir. Yine sıcaklık artışına bağlı olarak G ve 2D piklerinin genliğinde de azalma olduğu Şekil 4.8’de görülebilmektedir.



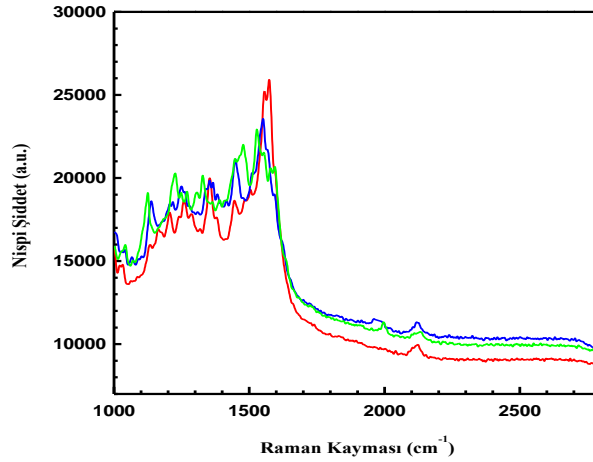
Şekil 4.8. Grafenin sıcaklığa bağlı olarak G ve 2D- piklerinin şiddetindeki değişim.

4.3. Grafende Fotoresist Kalıntılarının SERS Yöntemiyle Gözlenmesi ve Litografik Süreçlerin Optimizasyonu

Grafen ve grafen temelli malzemeler üzerine literatürde yer alan çalışmaların birçoğunda grafenin elektriksel özelliklerini olumsuz etkileyen faktörler belirtilmiştir [71, 72, 73]. Grafen yüzeyinde biriken grafen dışındaki yabancı atomlar veya moleküller grafenin elektronik yapısını direkt olarak etkilemektedir. Grafen yüzeyinde optik litografi esnasında kullanılan AZ 5214 fotorezist kalıntılarında kaynaklanan kirlilikler, grafenin elektriksel özelliklerini değiştiren problemlerden en önemlisidir. Litografi süreci bitiminde fotorezistin çözücü kullanılarak grafen yüzeyinden tamamen uzaklaştırılması istenilen bir durumdur. Çalışmanın bu aşamasında, grafen yüzeyindeki kirlilikleri görünür hale getirmek için farklı yöntemler uygulanmış ve uygulamanın etkisi hem optik mikroskopla hem de SERS ile incelenmiştir. Yüzey üzerine uygulanan ultraviyole ve gaz işlemi monomer yapılı fotorezisti aktif hale getirerek polimerleşmesini sağlamaktadır. Böylece yüzey üzerinde optik olarak görülemeyen fotorezist polimerleşerek görünür hale gelmektedir.

4.3.1. Fotorezist Kalıntılarının Optik Olarak Görünür Hale Getirilmesi

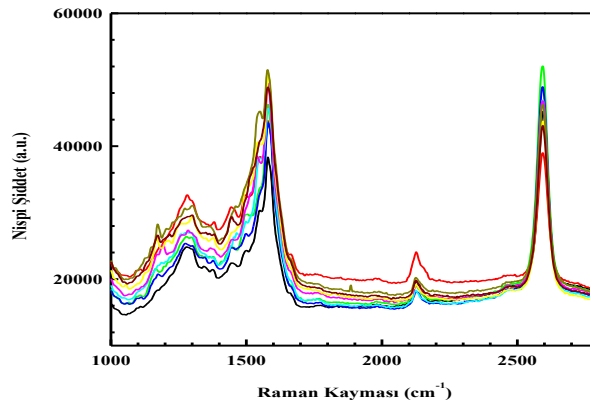
Si/SiO₂ alttaş üzerine fotorezist damlatılarak Spincoat G3P-12 cihazı aracılığıyla yüzey homojen olarak kaplandıktan sonra ısıtıcıda 100⁰ C’de bir dakika ısıtılmıştır. Daha sonra maske kullanılarak optik litografi yöntemiyle desenlendirme yapılmıştır. Numune yüzeyine uygun desenlendirme işleminin ardından istenilen şeklin açılması için AZ726 MIF (Tetramethyl Ammonium Hidroksit Solüsyonu; developer) çözümü içerisinde yaklaşık bir dakika bekletilmiştir. Kurutulma işleminin ardından metal buharlaştırma yöntemiyle numune yüzeyi 10⁻⁶ torr basınç altında 6 nm Au nano film ile buharlaştırılmıştır. Raman spektroskopisinde incelendiğinde Şekil 4.9’daki spektrum elde edilmiştir. Spektrumdan görülebileceği üzere Si/SiO₂ üzerinde fotorezist kalıntıları SERS yöntemi ile açıkça görülebilmektedir.



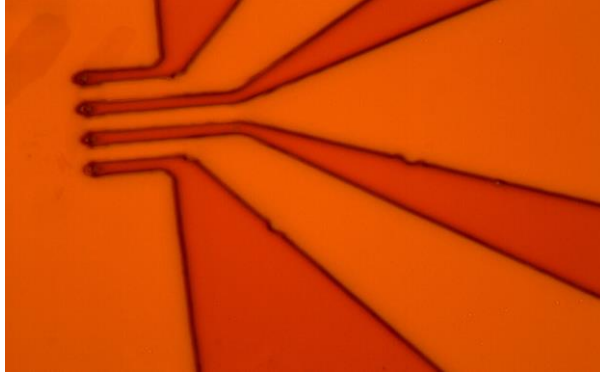
Şekil 4.9. Bir SiO₂ üzerinde litografi süreci sırasında kalan AZ5214 kalıntılarının SERS ile tespiti.

Yüzeyinde grafensiz bir Si/SiO₂ alttaş denemesinin ardından aynı işlemler grafen konumlandırılmış Si/SiO₂ için yapılmıştır. Si/SiO₂ alttaş üzerine mekanik ayrılma yöntemiyle izole edilen grafenin yüzeyi fotorezist damlatılarak spinner cihazında homojen bir şekilde kaplanma yapılmıştır. Daha sonra 100⁰ C’de bir dakika ısıtılarak fotorezistin kuruması sağlanmıştır. Optik litografi yöntemiyle uygun desenlendirme işleminin ardından numune aseton içerisinde daldırılarak yüzey üzerindeki tüm fotorezist kaldırılmıştır. Metanol ve saf su ile durulama ve kurutma işleminin

ardından 100°C 'de ısıtma işlemi yapılmıştır. SERS ile incelendiğinde Şekil 4.10'dan görüldüğü üzere grafene ait $\sim 2600\text{ cm}^{-1}$ 'de $2D$, $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 'de G pikleri elde edilmiştir. Bunun yanı sıra hem Şekil 4.9'da hem de Şekil 4.10'da görülebilen $1000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ lerdeki pikler yüzeyde çok miktarda kalıntının varlığını göstermektedir. Bu pikler grafen yüzeyinde fotorezist kaplama işlemi yapıldıktan sonra ortaya çıktığı için piklerin sebebinin fotorezist kalıntısı olduğunu söylememiz mümkündür.



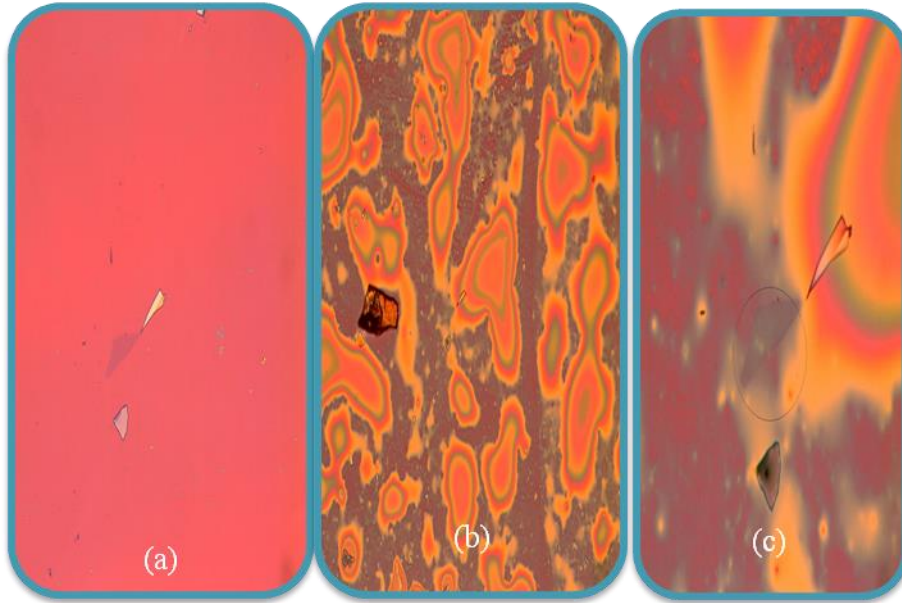
Şekil 4.10. Grafen üzerinde litografi sürecinden kalan AZ5214 kalıntısının ardıl olarak alınan SERS ölçümleri ile tespiti.



Şekil 4.11. Litografi uygulanmış bir Si/SiO_2 'nin optik görüntüsü.

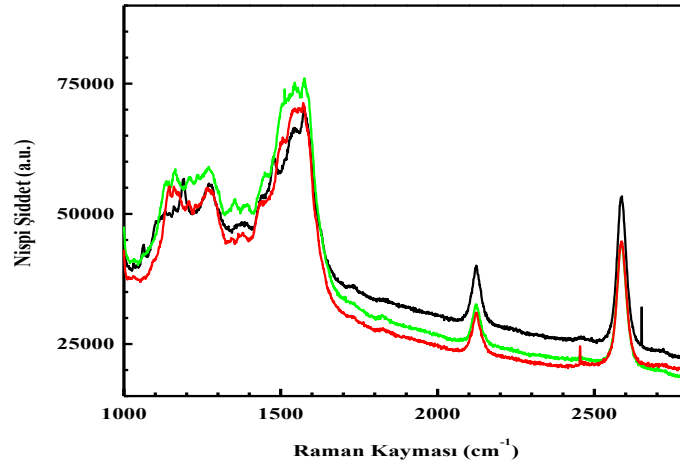
Si/SiO_2 alttaş üzerine fotorezist kaplama işleminin ardından optik litografi ile herhangi bir desen yüzeye aktarılmıştır. Litografi işleminin ardından numune %100 MIF ve %50 seyreltilmiş MIF içerisinde yaklaşık 4.5 dk bekletilerek desen çözülmüştür. Yüzey optik mikroskopla görüntülenmiştir (Şekil 4.11). Optik mikroskopla bakıldığında yüzeyde kalıntı izine rastlanmamıştır.

Si/SiO₂ alttaş üzerine aktarılan grafen optik mikroskopa tespit edildikten sonra (Şekil 4.12(a)) yüzey fotorezist ile spinner aracılığıyla homojen olarak kaplanmıştır. Ardından optik litografi ile uygun bir şekilde desenlendirildikten sonra aseton içerisine daldırılmıştır. Metanol ve saf su ile durulama ve kurutma işleminin ardından UV-O₂'ye maruz bırakılmıştır. 3×10^{-4} mBar basınç, $V_{led}=3V$ ve $I_{led}=0,38A$ altında 60 dk O₂'ye maruz bırakılmıştır. Daha sonra sistem kapatılarak numunenin optik görüntüsü incelenmiştir. Kalıntılar yüzey üzerinde çıplak gözle görülebilir hale gelmiştir. Şekil 4.12(b,c)'de açıkça görülebileceği üzere tüm numune yüzeyinde ve grafen üzerindeki kalıntılar görülebilmektedir.



Şekil 4.12. Grafenin;(a) optik mikroskopa görüntüsü. Vakum ortamında 60 dk UV ve O₂'ye maruz kaldıktan sonraki optik mikroskopta (b) 20x ve (c) 100x görüntüsü.

Optik mikroskopa görüntüleri kaydedilen numune yüzeyine metal buharlaştırma işlemi ile 6 nm kalınlıkta Au nano parçacıklar biriktirilmiştir. Buharlaştırma işlemi kaliteli bir film için 10^{-6} torr basınç altında gerçekleştirilmiştir. SERS yöntemiyle incelenen numunenin spektrumu Şekil 4.13'de verilmiştir.

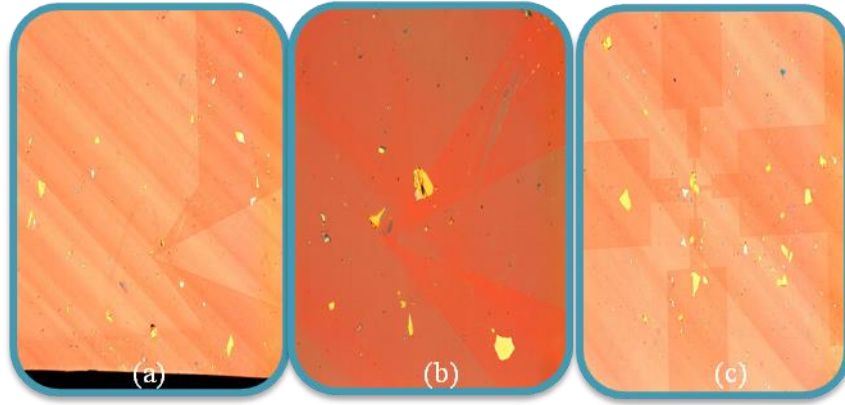


Şekil 4.13. 60 dk UV-O₂ işlemine maruz bırakılan grafenin ardı ardına alınan SERS tepkisi.

Bir saat boyunca UV-O₂'ye maruz bırakıldıktan sonra elde edilen grafenin Raman spektrumunda (Şekil 4.13); G, 2D ve fotorezist pikleri görülebilmektedir. Ancak bu spektrum tek tabakalı grafenin spektrumundan farklıdır. 2D pikinin şiddetinde azalma olurken G pikinin şiddetinde artış olmuştur. Ayrıca ~2100 cm⁻¹ civarında da fotoreziste ait pikler oluşmuştur. Bu da gösteriyor ki litografi işlemi sırasında kalan fotorezist kalıntıları UV+O₂ işlemi ile grafen yüzeyinde birikerek kalın bir tabaka oluşturmuştur. Bu yüzden spektrum tek tabakalı grafenin spektrumundan ziyade grafitin spektrumuna benzemektedir.

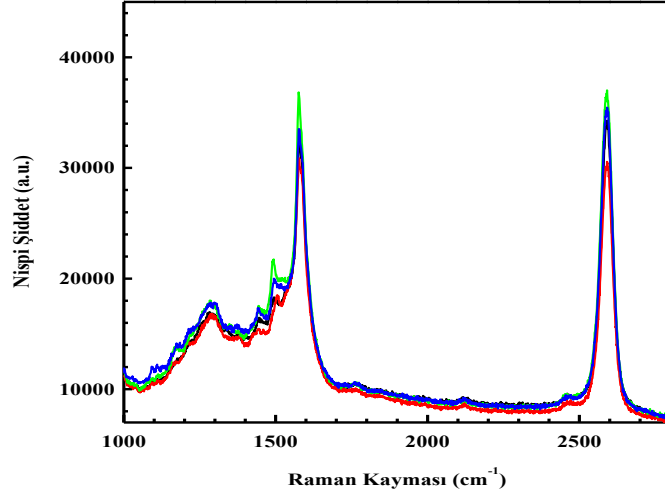
Ultraviyole+O₂ işlemi farklı sürelerde denenmiştir (30 dk, 45 dk, 60 dk, 3 saat). Farklı sürelerin hepsinde de optik mikroskopla tespit edilemeyen kalıntılar bahsedilen UV+O₂ işlemi ile yüzeyde hem optik mikroskopla hem de SERS ile görünür hale gelmiştir. Ancak bu ultraviyole ve oksijen gazı maruziyeti yüzeydeki kalıntıları temizlememiş sadece görünür hale getirmiştir. Yine literatürde yer alan çalışmalar baz alınarak yukarıdaki aynı işlemler UV+H₂ ile yapılarak kalıntılar üzerine UV+H₂'nin etkisi incelenmiştir. Grafen yüzeyinin litografik işleme desenlendirilmesinin ardından deseni yüzeyden kaldırmak için grafen aseton içerisine daldırılmıştır. 30 dk sonra grafen çıkarılarak yüzey optik mikroskopla incelenmiştir. Yüzeyde kalıntı izine rastlanılamamıştır. Aseton sürecinin ardından grafen 6,3x10⁻⁵ mBar basınç, V_{led}=3V, I_{led}=0.36A altında vakuma alınmıştır. Numune

30 dk boyunca UV+H₂'ye maruz bırakılmıştır. Sistem kapatıldıktan sonra numune optik mikroskopla incelenmiş ve Şekil 4.14'de görülebilen resimler elde edilmiştir. Yüzeyde maske izleri belli olacak şekilde ortaya çıkmakla birlikte UV+O₂ işleminde olduğu gibi renk değişimi olmamıştır. Şekillerden görülebileceği gibi aseton grafen yüzeyindeki fotorezistin çözünmesinde yetersiz kalmış, UV+H₂ maruz kalması fotorezist kalıntılarını yüzeye çıkarmıştır.



Şekil 4.14. Asetonda 30 dk bekletilen grafenin vakum ortamında 30 dk UV-H₂'ye maruz kaldıktan sonraki (a) 5x, (b) 20x ve (c) yüzeyden herhangi bir optik görüntüsü.

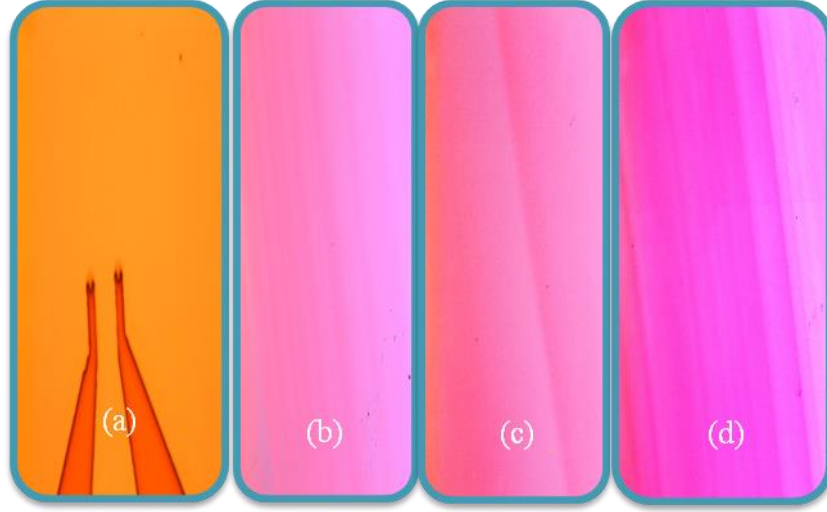
Asetonda bekletildikten sonra UV-H₂ işlemine maruz bırakılan grafen üzerine 10⁻⁶ torr basınçta 6 nm Au metal film buharlaştırılmıştır. Raman spektroskopisi ile incelendiğinde Şekil 4.15'deki spektrum elde edilmiştir. Spektrumda *G*, *2D* ve *D* pikleri olmakla beraber grafen spektrumundan ziyade grafitin spektrumuna benzer bir spektrum oluşmuştur.



Şekil 4.15. 30 dk asetonunda bekletilen grafenin UV-H₂ işleminin ardından alınan SERS tepkisi.

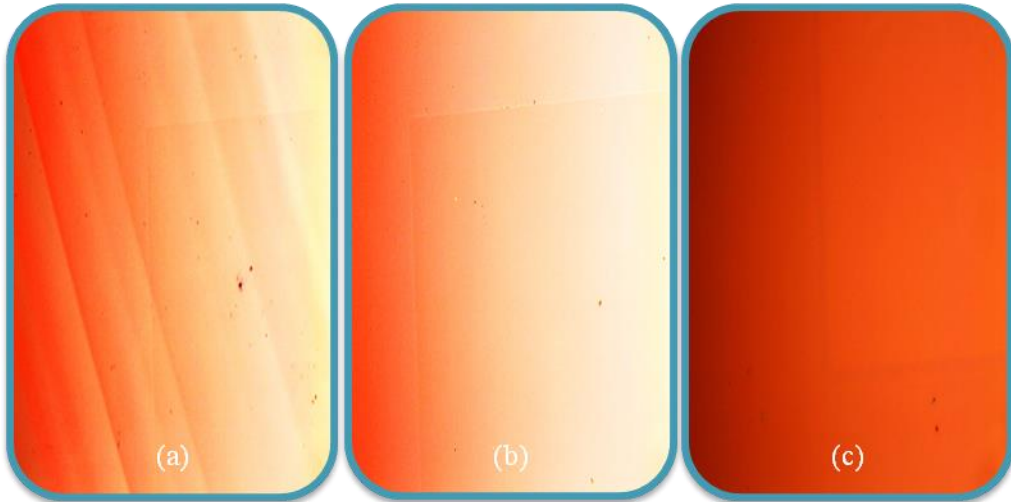
4.3.2 Fotorezist Kalıntılarını Gidermek İçin Alternatif Yöntemler

Fotorezist kalıntısını ortadan kaldırmakta asetonun yetersiz kaldığını gördükten sonra farklı kimyasal çözücülerle aynı işlemler yapılmıştır. Bu çözücülerden biri de 1-Methyl, 2-pyrrolidone'dur. Si/SiO₂ yüzeyi fotorezist ile homojen bir şekilde kaplandıktan sonra litografik işlemle desenlendirilmiştir. Daha sonra desen %100, %75 ve %50'lik konsantrasyonda hazırlanmış MIF içerisinde 2 dk bekletilerek çözülmüştür (Şekil 4.16(a)). Ardından 1-Methyl, 2-pyrrolidone çözücüsü içerisinde 30 dk bekletilmiştir. Metanol ve saf su ile durulama işlemlerinin ardından kurularak optik mikroskop ile incelenmiş ve Şekil 4.16 (b, c, d)'deki görüntüler elde edilmiştir. Optik mikroskopla incelenen numune üzerinde herhangi bir kalıntı izine rastlanılamamıştır.



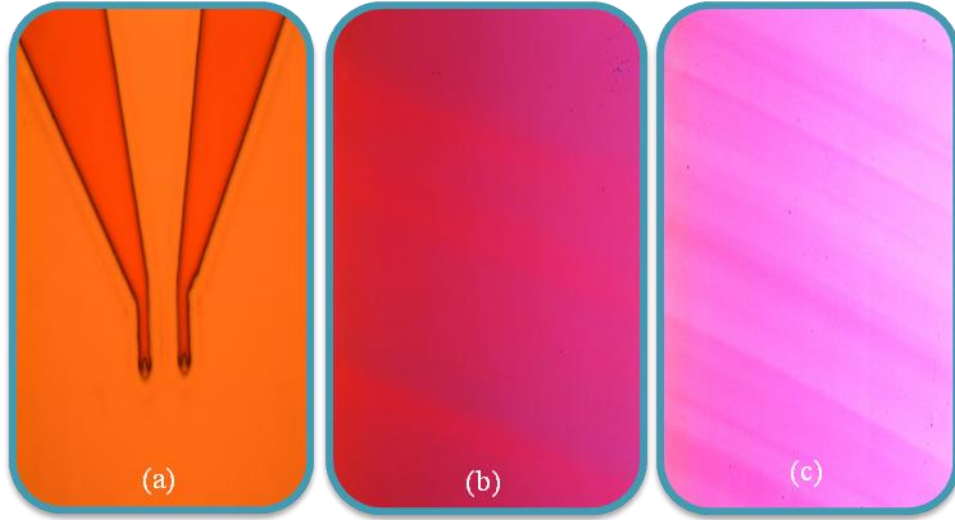
Şekil 4.16. (a)'da optik görüntüsü verilen Si/SiO₂'nin 30 dk 1-methyl,2-pyrrolidone sıvısında bekletildikten sonraki optik görüntüsü. (b) 5x, (c) 20x ve (d) 100x görüntüsü.

1-Methyl, 2-pyrrolidone işleminin ardından numune 3×10^{-5} mBar basınç, $V_{led}=3V$ ve $I_{led}=0,50A$ altında vakuma alınmıştır. Sistem içerisinde 30 dk boyunca UV-H₂'na maruz bırakılan Si/SiO₂ işlem sonrasındaki optik görüntüleri Şekil 4.17'de verilmiştir. Numunenin üzerinde UV-H₂ maruziyeti öncesinde optik mikroskopla görülemeyen kalıntılar UV ve H₂ ye maruz kalması sonrasında belirgin hale gelmiştir.



Şekil 4.17. 1-methyl, 2-prolidone sıvısında 30 dk bekletilen Si/SiO₂'in, vakum ortamında 30 dk UV-H₂ 'ye maruz bırakılmasından sonraki optik görüntüsü; (a) 5x, (b) 20x, (c) 100x.

1-Methyl, 2-pyrrolidone uygulanan yüzey kalıntıları UV-H₂ işlemi ile açığa çıkmıştır. UV-H₂ maruziyeti fotorezist kalıntısının yüzeye çıkmasını sağlayarak optik mikroskopla görülebilmesini sağlamıştır. Ayrıca UV-H₂ işlemi sonrasında, UV-O₂ işlemi ardından olduğu gibi yüzeyde noktalanmalar, renk değişimi yerine desenin sadece kenar çizgilerinde belirginlik olmuştur.

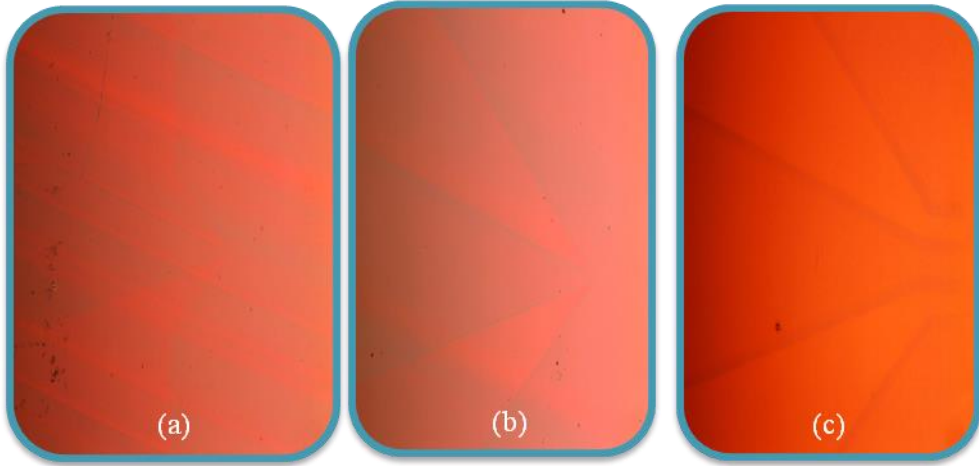


Şekil 4.18. (a)'da optik litografisi yapılmış Si/SiO₂'nin, litografiden sonra 30 dk aseton içerisinde bekletildikten sonraki optik görüntüsü; (b) 20x, (c) 100x.

Bir başka Si/SiO₂ yüzeyi optik litografi ile Şekil 4.18 (a)'da görüldüğü şekilde desenlendirilmiştir. Desen yüzeyden %100, %75 ve %50'lik konsantrasyonlarda hazırlanmış MIF içerisinde 2 dk bekletilerek çözülmüştür. Ardından aseton içerisine daldırılarak 30 dk boyunca desen izi kalkana kadar bekletilmiştir. Şekil 4.18(b,c)'de görülebileceği gibi aseton deseni kaldırmış gibi görünmekle birlikte küçük bir yerde hala desen izi kalmıştır.

Aseton ile deseni kaldırılan numune vakum sistemine konulmuştur. 1.2×10^{-5} mBar basınç $V_{led} = 3V$ ve $I_{led} = 0.38A$ led değerleri altında 30 dk UV-H₂'ye maruz bırakılmıştır. Daha sonra vakum kırılarak sistem içerisinde çıkarılan numune optik numune ile incelenmiştir. Bu sürecin sonuçları Şekil 4.19'da görülebilmektedir. Uygulama öncesinde aseton tarafından kaldırılmış gibi görünen izler UV-H₂ maruziyeti sonrasında açığa çıkmıştır. UV-H₂ işlemi uygulanan ve 1-Methyl, 2-pyrrolidone ile kaldırılan desen izi aynı işleme tabi tutulan aseton ile kaldırılan

desene göre daha belirgindir. Yüzeyde sadece desenin izleri belirgin haline gelmiştir onun dışında UV-O₂'de olduğu gibi yüzeyde renk değişimi, noktalanmalar vs. yoktur.



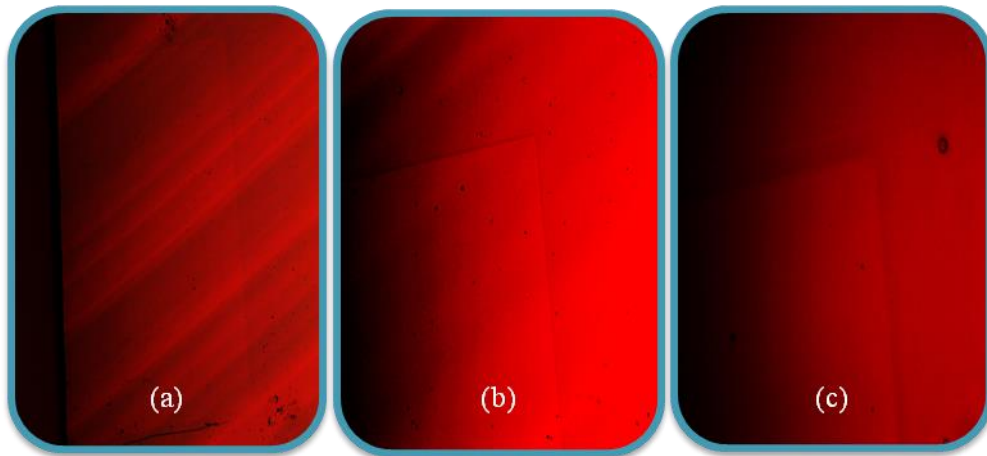
Şekil 4.19. 30 dk asetonda bekletilen numunenin vakum ortamında UV-H₂'ye maruz kaldıktan sonraki optik görüntüleri verilmiştir; (a) 5x, (b) 20x ve (c) 100x.

Şekil 4.20 (a)'da görülebilen şekilde desenlendirilen Si/SiO₂ litografi işleminin ardından desenin çözünmesi için %100, %75 ve %50'lik konsantrasyonlarda hazırlanmış MIF içerisinde 2 dk bekletilmiştir. Ardından M,N-Dimethylformamide sıvısı içerisinde 30 dk bekletilmiştir. İşlem sonrası elde edilen görüntüler Şekil 4.20 (b,c) verilmiştir. Desen izlerine optik mikroskopla rastlanılamamıştır.



Şekil 4.20. Si/SiO₂'nin 30 dk M,N-dimethylformamide sıvısında bekletildikten sonraki görüntüsü; (b) 5x ve (c) 10x.

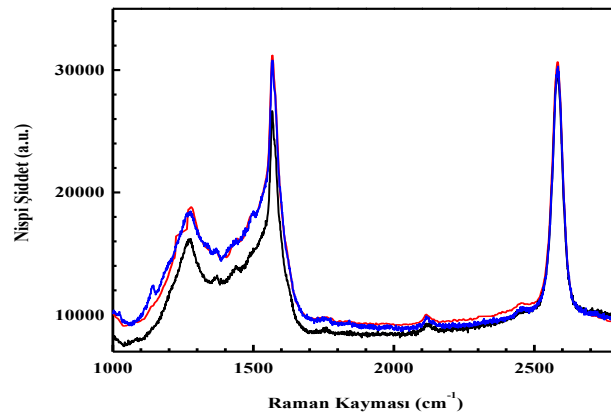
Şekil 4.20 (a)'da optik litografi ile desenlendirilmiş numunenin optik görüntüsü verilmektedir. Sıvı çözelti uygulamasının ardından numune UV-H₂ maruz bırakılmıştır. Numune 2.2x10⁻⁵ mBar basınç, V_{led}=3V, I_{led}=0.75A altında 30 dk boyunca UV-H₂'ye maruz bırakılmıştır. Optik mikroskopla incelenen yüzeyde Şekil 4.21'de görülebilen izler ortaya çıkmıştır. Bu izler de 1-methyl, 2-pyrrolidone ve aseton işleminde olduğu gibi çıplak gözle fark edilmeyip optik mikroskopla tespit edilmiştir. Yüzeyde sadece desenin uygulandığı bölgede fotorezist kalıntıları ortaya çıkmıştır.



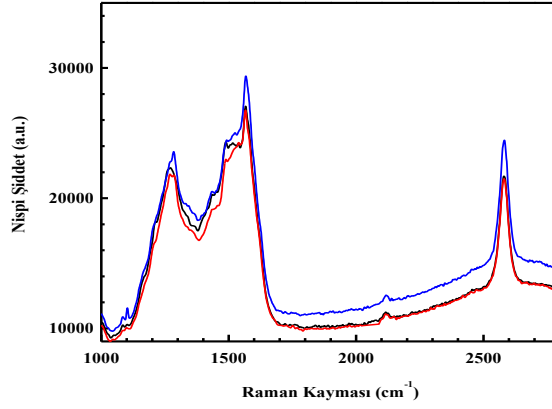
Şekil 4.21. M,N-dimethylformamide ile deseni kaldırılan Si/SiO₂'nin vakum ortamında UV-H₂'ye maruz kaldıktan sonraki optik görüntüleri; (a) 5x, (b) 20x ve (c) 100x.

Si/SiO₂ yüzeyi optik litografi süreci ile desenlendirilmesinin ardından aseton, 1-methyl, 2-pyrrolidone ve M,N-dimethylformamide sıvıları yüzeydeki fotorezist kalıntılarını ortaya çıkarmak için kullanılmıştır. Bu sıvılarda 30 dk bekletilen numunelere yine 30 dk UV-H₂ işlemi uygulanmış ve sonuçlar optik mikroskopla görüntülenmiştir. Her üç sıvı içinde ayrı ayrı bekletilen numunelerde başlangıçta kalıntı izine rastlanmamış ancak sonrasında uygulanan UV-H₂ işleminin ardından kalıntılar optik mikroskopla görünür hale gelmiştir. UV-H₂ uygulaması yüzeyden fotorezist kalıntısını tamamen kaldırmasa da UV-O₂ uygulamasında olduğu gibi yüzeyde renk değişikliği ve noktalanmalara sebep olmamıştır. Ayrıca 1-methyl, 2-pyrrolidone uygulanan yüzey diğer iki kimyasala göre daha belirgin haldedir yani yüzey daha kirlidir.

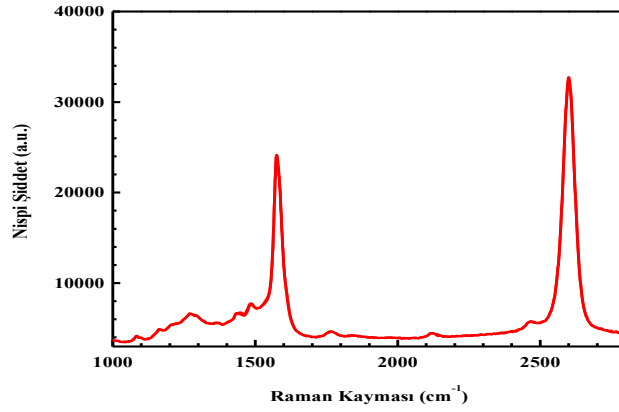
Bu çözücülerin kalıntıları optik olarak görünür hale getirme işleminin ardından grafenin SERS karakterizasyonunu nasıl etkilediği incelenmiştir. Bunun için üç farklı grafen yüzeyi litografi ile desenlendirilmiş ardından 6'şar dakika aseton, 1-methyl, 2-pyrrolidone ve M,N-dimethylformamide çözücülerinde bekletilerek desenin yüzeyden kaldırılması sağlanmıştır. Çözücü işlemlerinin ardından her üç grafen yüzeyi 10⁻⁶ torr basınç altında 6 nm kalınlıktaki Au film ile kaplı grafenlerin SERS karakterizasyonları incelenmiştir.



Şekil 4.22. Aseton ile yıkanmış grafenin ardına alınmış SERS tepkisi.



Şekil 4.23. 1-Methiyl, 2-Pyrolidone ile yıkanmış grafenin ardı ardına alınan SERS tepkisi.

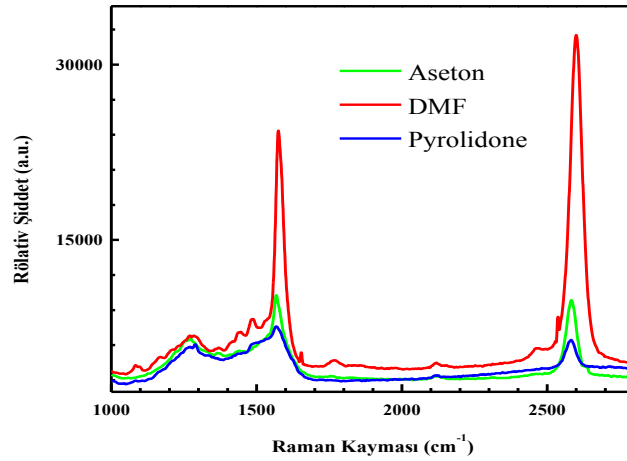


Şekil 4.24. M, N-dimethylformamide ile yıkanmış grafenin SERS tepkisi.

Aseton, 1-methyl, 2-pyrolidone ve M,N-dimethylformamid çözücülerinin fotorezist kalıntılarını optik olarak görünür hale getirdiği yukarda resimlerle birlikte belirtilmiştir. Yüzeydeki kirliliklerin ultraviyole ve gaz işlemi ile görünür hale geldiği SERS karakterizasyonu ile de tespit edilebilmiştir. Yukarıdaki üç kimyasalın spektrumları incelendiğinde kimyasalların fotorezist kalıntılarını çözmede farklı etkileri olduğunu açıkça görmek mümkündür. Bu spektrumlar arasında D piklerinin varlığı karşılaştırıldığında M,N-dimethylformamid sıvısı ile durulanan grafenin en temiz grafen olduğu söylenebilmektedir.

Bu kirlilikler SERS yöntemi ile tespit edilebildiği gibi optik piksel kontrast oranları ile sayısal olarak da hesaplanmıştır. Bu işlem yapılırken çekilen fotoğrafların matris değerleri bir program yardımıyla elde edilmiştir. Farklı fotoğraflarda değişik ışık

şiddetlerinin kullanılmış olabileceği ihtimaline karşı her bir fotoğrafta grafen üzerindeki ve grafensiz bölgedeki kontrast değerleri oranlanmış, böylece ışık şiddetine olan bağlılık ortadan kaldırılmıştır. Çekilen fotoğraflara eşkil eden matris iki adet konum bilgisini, ve bu konuma ait pikselin kontrast değerini vermektedir. Kontrast değeri sıfıra doğru yaklaştıkça bölgeler koyu renkte görünmekte, yüksek değerler aldıkça görüntüyü oluşturan piksel bölgesi beyaza yaklaşmaktadır. Grafen yüzeyinde resist kalıntısı yoksa grafenin de yüksek transparanlığı gereği grafen bölgesi piksel değeri/grafensiz bölge piksel değerinin 1'e yakın bir değer çıkması beklenir ancak grafen yapılan litografik işlemler sonucu kirlenmişse doğal olarak bu oran 1 den daha düşük değerler alacaktır. Deneylerde kullanılan kimyasalların ardından bu oranlar 1-methyl, 2-pyrrolidone, aseton ve M,N-dimethylformamid sıvıları için sırasıyla 0.96, 0.98, 1.00 olarak bulunmuştur. Buna göre 1-methyl, 2-pyrrolidone sıvısı ile yıkanan numune diğer iki sıvıyla yıkanan numunelere göre daha kirlidir yani 1-methyl, 2-pyrrolidone sıvısının fotorezisti yüzeyden kaldırmak için yeterli olmadığını söylemek mümkündür. Diğer taraftan M,N-dimethylformamid sıvısının kalıntıları kaldırmada daha etkili olduğu söylenebilmektedir. Bu üç kimyasalın piksel kontrast oranları ile tamamen uyumlu SERS tepkileri Şekil 4.25'de gösterilmektedir.



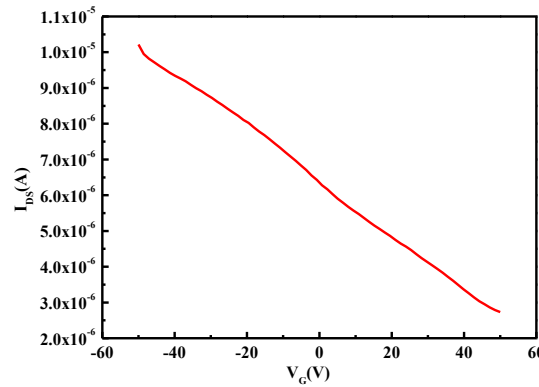
Şekil 4.25. Aseton, 1-methyl, 2-pyrrolidone ve M,N-dimethylformamid sıvılarında litografi deseni kaldırılan grafenlerin SERS tepkileri.

4.3.3. Alternatif Yöntemlerin Grafenin Elektriksel Karakteristiğine Etkisi

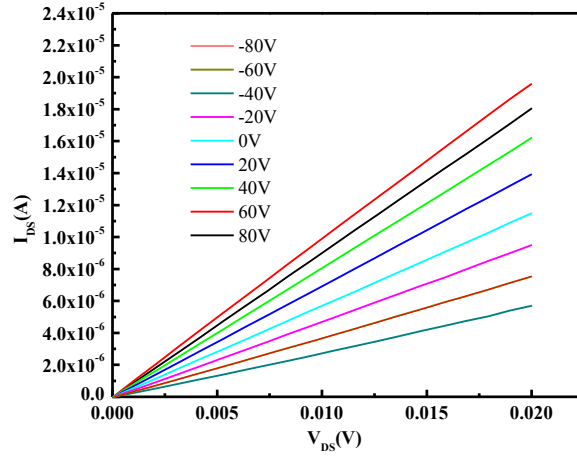
Bu aşamada; grafen yüzeyindeki fotorezist kalıntılarının optik olarak görünür hale getirilmesi işlemlerinde kullanılan alternatif çözücülerin grafenin elektriksel karakteristiklerini nasıl etkilediği incelenmiştir. Bunun için litografik işlemlerin ardından 10^{-6} torr basınç altında Cr/Au (20/30 nm) metal kontaklar yapılarak üç farklı grafen alan etkili transistör üretilmiştir. Bu transistörlerin üretiminin lift-off aşamasında aseton, 1-methyl,2-pyrolidone ve M,N-dimethylformamide çözücüleri kullanılmıştır. Çözücülerin her biri ayrı bir grafen alan etkili transistörün lift-off aşamasında kullanılmıştır. Ardından atmosfer ortamında her bir numunenin $I_{DS}-V_G$ ve $I_{DS}-V_{DS}$ ölçümleri alınmıştır.



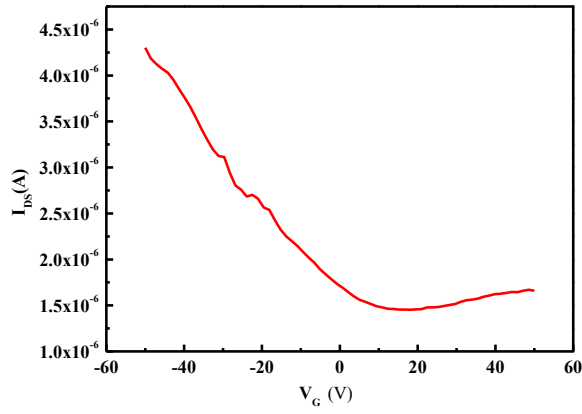
Şekil 4.26. Cr/Au (20/30nm) grafen alan etkili transistör.



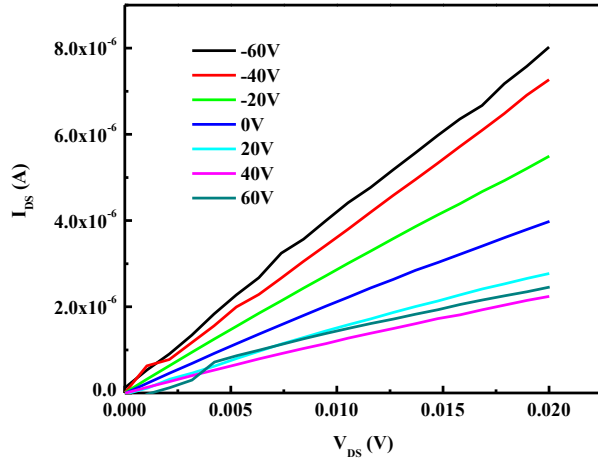
Şekil 4.27. Aseton ile lift-off yapılan Cr/Au grafen alan etkili transistörün $V_G=-60V$ ile $+60V$ da kapı voltajına bağlı transfer karakteristiği.



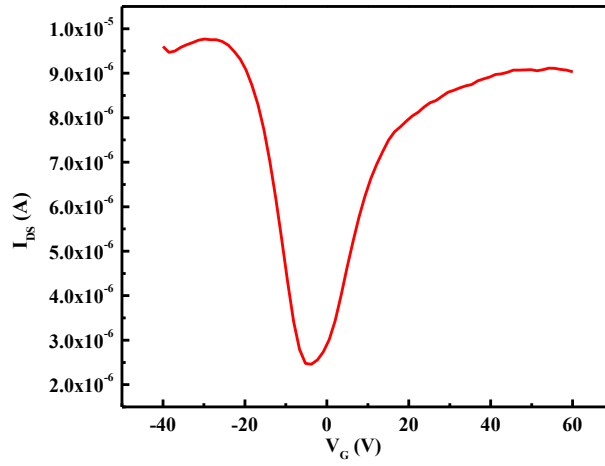
Şekil 4.28. Aseton ile lift-off yapılan Cr/Au grafen alan etkili transistörün çıkış karakteristiği.



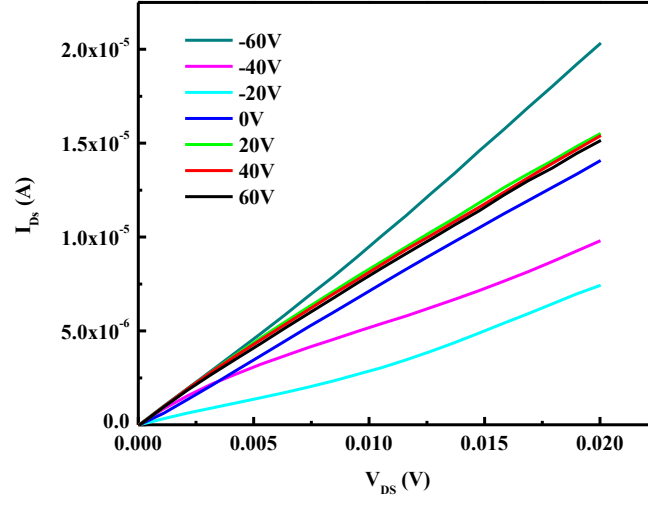
Şekil 4.29. 1- Methyl, 2-Pyrrolidone ile lift-off yapılmış Cr/Au grafen alan etkili transistörün $V_G = -60V$ ile $+60V$ aralığındaki transfer karakteristiği.



Şekil 4.30. 1- Methyl, 2-Pyrrolidone ile lift-off yapılmış Cr/Au grafen alan etkili transistörün çıkış karakteristiği.



Şekil 4.31. M, N-dimethylformamide ile lift-off yapılan grafenin $V_G = -40V$ ile $+40V$ aralığındaki transfer karakteristiği.



Şekil 4.32. M, N-dimethylformamide ile lift-off yapılan grafen alan etkili transistörün çıkış karakteristiği.

Aseton, 1-Methyl,2-Pyrolidone, M,N-Dimethylformamid çözücüleri ile lift-off yapılan grafen alan etkili transistörlerin mobilite değerleri tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4. Aseton, 1-Methyl,2-Pyrolidone, M,N-Dimethylformamid ile lift-off yapılan grafen alan etkili transistörlerin mobiliteleri

Lift-off Çözücüsü	Hole mobilite Değeri (cm^2/Vs)
Aseton	560
1-Methyl,2-Pyrolidone	1734
M,N-Dimethylformamide	4700

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Tez çalışmasının sonuçları maddeler halinde şöyle verilebilir;

- i- 785 nm dalgaboyundaki uyarıcı lazer altında silisyum altaş üzerindeki grafenin SERS yöntemi ile incelenbilmesinde kullanılacak metaller deneysel olarak araştırılmıştır. Tezde, yüksek vakum ortamında değişik kalınlıklarda buharlaştırılmış Ni Cr, Ti, Ag ve Au nanofilmler kullanılmış, bu filmlerden sadece 4-8 nm kalınlıklı Au'nun SERS aktif olduğu ve en yüksek SERS verimini 6 nm kalınlıktayken sağladığı tespit edilmiştir.
- ii- Oda sıcaklığından itibaren artan sıcaklığın hem SERS piklerinin konumunu değiştirdiği hem de artan sıcaklıkla SERS veriminin düştüğü gözlenmiştir. Artan sıcaklık grafende hem G hem de 2D piklerinin daha küçük dalga sayısı değerlerinde konumlanmasını sağlamaktadır.
- iii- SERS yönteminden elde edilen sonuçlara göre grafen, litografik işleminden geçtikten sonra karakteristik grafen spektrumunu sağlamadığından özden (intrinsic) grafen değildir. Bundan dolayı litografik işlemlerin ardından özden grafenin elektriksel özelliklerinden farklı özelliklere sahip bir yapı meydana gelmektedir. Teorik hesaplanan mobilite ile deneysel veriler arasındaki büyük farklılık litografik işleminden geçmiş grafenin yapısındaki yeni saçıcı merkezlerin oluşmasıyla açıklanabilir.
- iv- Yüzeyde resist kalıntıları UV ışık altında (~310 nm de pik değere sahip) O₂ veya H₂ maruz bırakıldığında optik olarak görünebilir hale gelmektedir. Bu duruma yüzeydeki monomer kalıntılarının fotonla aktive edilmesiyle polimerize olmasının neden olduğu düşünülmektedir.

- v- SERS sonuçlarına göre, lift-off işlemi M,N-dimethylformamid ile yapılması durumunda daha az kalıntılı, özden grafene daha fazla benzeyen grafen transistör üretiminin mümkün olacağını göstermektedir. Optik kontrast oranları da SERS sonuçlarını doğrulamaktadır. M,N-dimethylformamid kullanılması durumunda I_{ds} - V_{ds} ölçümlerinin lineerlikten sapması ise yüzeyde yük birikmelerinin vuku bulunduğunu göstermektedir; bu konu bu yüksek lisans tezinin kapsamı ve sınırları dışına çıkmaktadır ve üzerinde sonradan yapılacak daha detaylı çalışmalarla açıklanabilir.
- vi- Değişik kimyasallarla lift-off işleminin elektriksel karakteristiklere etkisini sorgulamak amacıyla taşıyıcı mobilitesi incelendiğinde lift-off işleminde aseton kullanılması durumunda mobilitenin en düşük değer aldığı, M,N-dimethylformamide kullanımında ise aseton kullanımına göre mobilite de yaklaşık 8 katlık bir artışın varolduğu gözlenmektedir. Mobilitedeki bu artış M,N-dimethylformamide ile daha az saçıcı merkezlerin oluşması ile bağdaştırılabilir ancak M,N-dimethylformamide ve 1-methyl, 2-pyrolidone kullanılmasıyla yük birikmelerinin ortaya çıkması veya bunların giderilmesi sonraki yapılacak çalışma olarak planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Zhou, R., Structural and electronic properties of two-dimensional silicene, graphene, and related structures, 54, 2012.
2. Moore, G., Cramming more components onto integrated circuits, Electronics 38, 1965.
3. Streetman, B. G., Solid state electronic devices, Prentice-Hall International, Inc., New Jersey, 1995.
4. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Electric field effect in atomically thin carbon films, Science, 306, , 666-669, 2004.
5. Peierls, R. E., Quelques proprietes typiques des corps solides, Ann, I. H., Poincare, 5, 177-222, 1935.
6. Landau, L. D., Theorie der Phasenumwandlung Phys. Z. Sowjetunion., 11, 26-47, 1937.
7. Geim, A. K., Novoselov, K. S., The rise of graphene, Nature Materials., Vol:6, 183-191, 2007.
8. Wallace, P. R., The band structure of graphite, Physical Review 71: 622–634, 1947.
9. Mouras, S. et al., Synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides., Revue de Chimie Minerale 24: 572-82, 1987.
10. DiVincenzo, D. P. and Mele, E. J., Self-consistent effective mass theory for intralayer screening in graphite intercalation compounds, Physical Review B 295 (4):1685, 1984.
11. Land, T. A., et. al., STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition., Surf Sci, 264, 261, 1992.
12. Nagashima, A., et. al., Electronic states of monolayer graphite formed on TiC(111) surface, Surf Sci., 291, 93, 1993.
13. Z.L., Wang, R.P., Gao, P., Poncharal, W.A. de Heer, Z.R., Dai, Z.W., Pan, Mechanical and electrostatic properties of carbon nanotubes and nanowires., biomimetic and supramolecular systems, C16, no.1-2, 3-10, 2001.
14. Novoselov, K. S., et. al., Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds., Science 306: 666, 2004.

15. Novoselov, K. S., et. al., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in Graphene, *Nature*, 438, 197-200, 2005.
16. Zhang, Y. B., et al., Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, *Nature*, 438, 201-204, 2005.
17. Singh, V., jounge, D., Graphene based materials: past, present and future, *Progres in Materials Sience.*, 56, 1178-1271, 2011.
18. Berger, C., et al., Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene, *Science*, 312 (5777), 1191–1196, 2006.
19. de Heer, W.A., Berger, C., and First, P. N., Patterned thin film graphite devices and methods for making same, US 7015142 B2.
20. Novoselov, K. S., et. al., Two-dimensional atomic crystals, *Nature*, vol. 102 no. 30, 2005.
21. Novoselov, K. S., et. al., Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene, *Nature Nature.*, 438, 197-200, 2005.
22. Zhang, Y. B., et. al., Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices, *APL* 86, 073104, 2005.
23. Zhang, Y. B., et. al., Electric field modulation of galvanomagnetic properties of mesoscopic graphite, *PRL* 94, 176803, 2005.
24. Geim, A., et. al., Raman spectrum of graphene and graphene layers, *PRL* 97, 187401, 2006.
25. Calizo, I. et.al, Temperature dependence of the raman spectra of graphene and graphene multilayers, *Nano Lett.*, Vol. 7, No. 9, 2007.
26. Staley, N., Wang, H., Lithography-free fabrication of graphene devices, *Applied Physics Letters.*, 90, 143518, 2007.
27. Ni, Z., Wang, Y., Yu, T., and Shen, Z., Raman spectroscopy and imaging of graphene, *Nano Res* 1: 273-291, 2008.
28. Calizo, I., et. al., Raman nanometrology of graphene: temperature and substrate effects, *Solid State Communications*, 149, 1132-1135, 2009.
29. Gracia, J. M., et. al., Graphene growth on h-BN by molecular beam epitaxy, *Solid State Communications.*, 152, 975–978, 2012.

30. Garcia, J. M., Pfeiffer, L.N., Devices with graphene layers, International App., No: PCT/US2008/013796, 2009.
31. Pfeiffer, L.N., Devices including graphene layers epitaxially grown on single crystal substrates, United States Patent., 7619257, 2009.
32. Yamazaki, Y., et. al., Low-temperature graphene growth originating at crystalline facets of catalytic metal, Applied Physics Express., 5, 025101, 2012.
33. Emani, N. K., et. al., Electrically tunable damping of plasmonic resonances with graphene, Nano Lett., 12, 5202–5206, 2012.
34. Ajayan, P. M., et. al., Graphene quantum dots derived from carbon fibers, Nano Lett., 12 (2), pp 844–849, 2012.
35. Varykhalov, A., et. al., Intact dirac cones at broken sublattice symmetry:photoemission study of graphene on Ni and Co, Pysc. Review. X 2, 041017, 2012.
36. Sarau, G., et. al., Enhanced raman scattering of graphene using arrays of split ring resonators, Adv. Optical Mater., 201200053, 2013.
37. Zheng, J., et. al., Sub-10 nm gate length graphene transistors: operating at terahertz frequencies with current saturation, Scientific Report., 3:1314, DOI: 10.1038, srep01314, 2013.
38. Nair, R., et. al., Dual origin of defect magnetism in graphene and its reversible switching by molecular doping, Nature Communications, 10.1038/ncomms3010, 2013.
39. Hao, Q., et. al., Tuning surface-enhanced raman scattering from graphene substrates using the electric field effect and chemical doping, Appl. Phys. Lett.102, 011102, 2013.
40. <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3661>
41. Erkoç, Ş., Nanobilim ve Nanoteknoloji, Odtü Yayıncılık, 2. Baskı, Ankara, Kasım 2007.
42. Geng, J. Z., Tutorial: Graphene Nanostructures, [https://nanohub.org/resources/15954/download/2012.07.20-NCN-SummerNEMO5-T4C Geng.pdf](https://nanohub.org/resources/15954/download/2012.07.20-NCN-SummerNEMO5-T4C%20Geng.pdf), 2012.
43. <http://en.wikipedia.org/wiki/Fullerene>, 2007.
44. Baughman, R. H., Zakhidov, A. A., de Heer, W. A., Carbon nanotubes the route toward, Applications Science., 297, 787, 2002.

45. Berashevich, J., and Chakraborty, T., Graphene and graphene: new stars of nanoscale electronics, 1003.6044v1.Cond-matt.mtrl-sci., 2010.
46. Pereira, V. M., Kotov, V. N. and Neto, A. H. 2008. Supercritical coulomb impurities in gapped graphene, Phys. Rev B, 78, 085101.
47. Neto, A.H., et. al., The electronic properties of graphene, 0709. 1163v2. Cond-mat.other, 2009.
48. Zhang, Y., Elektronik transport in graphene, ProQuest Dissertations and Theses, Columbia University, 2006.
49. Wu, Y. H., Pseudo spin-orbit coupling of Dirac particles in graphene spintronics, PACS: 71.70.Ej, 73.23.-b, 73.21.-b, 2010.
50. Novikov, D. S., Elastic scattering theory and transport in graphene, Phys. Rev B, 76, 245435, 2007.
51. Geim, A. K., Graphene: Status and prospects, Science. 324, 1530, 2009.
52. Neto, A. H., The carbon new age, Materialstoday. Volume 13. ISSN: 1369, 7021, 2010.
53. Zhu, Y., et. al., Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications, Adv. Mater., 22, 3906–3924, 2010.
54. Bayat, D., Grafen Tabanlı Nano Yapılarda Safsızlık Etkileri, ANKARA, 2010.
55. Yeğen, F. I., Grafen Şeritler, ANKARA, 2011.
56. Stander, N., Huard, B., Goldhaber-Gordon, D., Evidence for Klein tunneling in graphene p-n junctions, Phys. Rev. Lett. 102, 026807, 2009.
57. Smekal, A., Zur Quantentheorie der Dispersion, Naturwissenschaften, 43, 873, 1923.
58. Raman, C.V., Krishnan, K.S., A new class of spectra due to secondary radiation, Nature, 121, 501, 1928.
59. Smith, E., Dent, G., Modern Raman Spectroscopy– A Practical Approach, John Wiley & Sons, Ltd ISBNs: 0-471-49668-5 (HB); 0-471-49794-0 (PB), 2005.
60. Ozansoy, A., Ankara Üniversitesi, Fizik Bölümü, 2008.
61. Skoog, D. A., West, D. M., Principles of Instrumental Analysis, II. Ed. 1981.

62. Fadini, A., Schnepel, F. M., *Vibrational Spectroscopy: Methods and Applications*, Ellis Horwood Ltd, Chichester, 1989.
63. Fleischmann, M., et al., Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode, *Chem. Phys. Lett.* 26:163–166, 1974.
64. Jeanmaire, D. L., and Van Duyne, R. P., Surface Raman spectroelectrochemistry, *J Electroanal Chem* 84(1), 1977.
65. Doering, W. E., and Nie, S. M., Single-molecule and single-nanoparticle SERS: Examining the roles of surface active sites and chemical enhancement, *J Phys Chem B* 106(2), 311-317, 2002.
66. Moskovits, M., Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective, *J Raman Spectrosc* 36(6-7), 485-496, 2005.
67. Campion, A., and Kambhampati, P., Surface-enhanced Raman scattering, *Chem Soc Rev* 27(4), 241, 1998.
68. Stiles, P. L., et al., *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*, Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, Illinois 60208, 2008.
69. Ferrari, A. C., Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Communications* 143 47–57, 2007.
70. Malard, L. M., et al., Raman spectroscopy in graphene, *Physics Reports* 473 51-87, 2009
71. Ranganathan, S., et al., Photoresist-Derived Carbon for Microelectromechanical systems and electrochemical applications, *Journal of the electrochemical society*, 147(1) 277-282, 2000.
72. Yu Wang, Y., Burke, P. J., A large-area and contamination-free graphene transistor for liquid-gated sensing applications, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 103, 052103, 2013.
73. Rehacek, V., et al., Pyrolyzed photoresist film electrodes for application in electroanalysis, *Journal of ELECTRICAL ENGINEERING*, VOL. 62, NO. 1, 49–53, 2011.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Adana’da doğan Aslı Turan (ŞİMŞEK) ilkokulu Yavuz Selim İlkokulu’nda, orta ve lise öğretimini sırasıyla Açıköğretim Ortaokulu ve Açıköğretim Lisesi’nde tamamlamıştır. 2007 yılında kazandığı Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü 2011 yılında başarıyla bitirmiştir.

2011 yılında yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında başlamıştır. 2014 yılında Uğur ŞİMŞEK ile evlenerek Erzurum’a yerleşmiştir.

İletişim Bilgileri

Adres: Rabiana Mah. Osmanpaşa sok. İbrahimpaşa Apt: 1/3, Yakutiye

25050 ERZURUM

Telefon: (507) 836 07 02

E-posta: asli.trn22@gmail.com