



ZnSe/Grafen İnce Filmlerin Optik Özellikleri

Optical Properties of ZnSe/Graphene Thin Films

Hasan ÖZKAYA^{1,*} Ersin KAYAHAN²

¹SUNUM Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Sabancı Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, **Orcid:** 0000-0002-7586-6998

²Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi (LATARUM), Kocaeli Üniversitesi Teknoparkı, Kocaeli, Türkiye, **Orcid:** 0000-0001-5933-9824

Araştırma Makalesi

Gönderilme Tarihi : 04/06/2020

Kabul Tarihi : 01/12/2020

Anahtar Kelimeler

Çinko Selenit (ZnSe)

Grafen

Optik Özellikler

Özet

Bu çalışmada ZnSe altlık üzerine “wet transfer” yöntemi kullanılarak aktarılan grafen filmlerin optik özellikleri incelenmiştir. Silisyum pul üzerine fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi kullanılarak nikel ince film kaplanmıştır. Kaplanan ince film üzerine kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) kullanılarak grafen büyütülmüştür. Büyütülen grafen ZnSe altlık üzerine transfer edilmiştir. Yapılan spektroskopik incelemeler neticesinde grafen filme ait sp³ melezleşmesi gözlenmiştir. Ayrıca, ZnSe altlık üzerine grafenin transfer edilmesiyle optik geçirgenlikte 10% civarında azalma tespit edilmiştir.

Research Paper

Received Date : 04/06/2020

Accepted Date : 01/12/2020

Keywords

Zinc Selenide

Graphene

Optical Properties

Abstract

In this study, optical properties of graphene films which transferred on ZnSe substrate using “wet transfer” method are examined. Nickel thin film was coated on the silicon wafers using physical vapor deposition (PVD) method. Graphene was grown using a chemical vapor deposition method (CVD) on the coated thin film. The grown graphene was transferred to ZnSe substrate. After the spectroscopic investigations, sp³ hybridization of the graphene film was observed. It is also shown that the reduction in optical transmittance was showed about 10% after the transfer process of Graphene onto ZnSe substrate.

1. Giriş

Grafen, tek atom katmanı kalınlığında olduğundan iki boyutlu kabul edilen, kovalent bağ ile bağlı karbon atomlarının altıgen şeklinde yanı bal peteği örgüsü şeklinde dizilimleri sonucu oluşmuş sp² melezleşmesine sahip üstün özellikli nanomateryal olarak tanımlanır [1-2]. Ayrıca grafen malzemesi dünyanın en güçlü malzemesi olarak bilinir iken aynı zamanda çoğu malzemeye göre esneklik özelliğine de sahiptir. Grafen malzemesinin üstün özellikleri arasında sahip olduğu yüksek elektron mobilitesi (200000

cm²/(V.s), yüksek ısı iletkenliği (5000 Wm⁻¹K⁻¹), geniş yüzey alanı (2630 m²g⁻¹), yüksek Young modülü (~1100 GPa), yüksek optik geçirgenlik (~97,7%) ve yüksek kırılma direnci (~130GPa) olarak sıralanabilir [3-5].

Grafen sentezlemek için eksfoliasyon, epitaksiyel ve CVD gibi yöntemler mevcuttur. İlk olarak eksfoliasyon yöntemi grafit malzemesini inceltilecek tek atom katmanı kalınlığındaki grafen malzemesine ulaşmayı amaçlar. Grafit zayıf bağlar ile bağlanmış, paketlenmiş grafen tabakalarından oluşur. Grafit paketlerinin ayrılıp grafen elde edilebilmesi için mekanik veya elektrokimyasal yöntemler kullanılır. Grafitte yapıştırılan Scotch bant birkaç kez yapıştırılıp çekilerek grafit tabakaları inceltir. Daha sonra silisyum pullar yüzeyine bant yapıştırılarak grafen

* Sorumlu Yazar (Corresponding Author): hasan.ozkaya@hotmail.com



aktarılır [6-8].

İkinci olarak epitaksiyel büyüme yöntemi ile SiC yapısı vakum altında, büyüme şartlarına göre 1150°C ile 2000°C sıcaklıkta Si atomları yüzeyden uzaklaştırılır geride kalan karbon atomları yapısal olarak dizilimleri Kristal doğrultusunda gerçekleşir ana yapı ile aynı olarak bir araya gelir. Karbon atomlarının dizilimi grafen malzemesini oluşturur. Büyüyen ilk katman grafen SiC'un yüzey katmanındadır. Diğer büyümeler ilk katmanın altında gerçekleşir. Grafenin büyümesinin devamında yüzeyden uzaklaştırılmaya çalışılan Si atomları, büyüyen grafen tabakasının altında kalmaya başlar. Grafen tabakasının altında kalan Si atomları, grafen tabakasını aşamaz ve ortamı terk edemez bu durumda büyüme son bulur. Epitaksiyel yöntem ile büyük alanlı grafen üretilemez ancak yüksek kaliteli grafen üretilebilir [9-10].

Son olarak kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) temel olarak geçiş metalleri (Cu,Ni,Pd,İr vb.) üzerine karbon atomlarının biriktirilmesi esasına dayanır. Metal altlık yüksek sıcaklıkta tavllanır. Bu tavlama sonucunda metal altlığın tane yapısı kabalaşır [11]. Tane sınırları anizotropik olarak genişler. Karbon kaynağı olarak metan gazı sıcaklık altında yardımcı bir gaz ile parçalanır [12]. Parçalanmış metan gazındaki karbon atomları katalizör olan metal altlık içerisine hapis olur [13]. Soğutma esnasında karbon atomları metal altlığın yüzeyinde birikir. Karbon atomlarının yüzeyde birikmesi esnasında grafen yapısı oluşur. CVD yöntemi ile büyük yüzey alanına sahip grafen malzemesi büyütülebilir [14-15].

Grafen sentezlemek için incelediğimiz eksfoliasyon, kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve Epitaksiyel yöntemleri karşılaştırıldığında. Eksfoliasyon yönteminde düşük maliyetli, hızlı, kaliteli grafen elde edilir ve boyutları küçüktür. Epitaksiyel yöntemde ise yüksek maliyetli, uzun süreli, yüksek kaliteli grafen elde edilir ama boyutları küçüktür. CVD yöntemi ile kaliteli ve büyük boyutlarda grafen elde edilebilir. Bu çalışmada nikel ince film üzerinde CVD yöntemi kullanılarak büyütülen grafen malzemesi çinko selenit (ZnSe) yüzeyine aktarılarak optik özellikleri farklı spektroskopik yöntemler kullanılarak incelenmiştir.

2. Malzeme ve Yöntem

Grafen sentezinde kullanılan CVD sistemi MTI markasının OTF-1200X modeli olup üç ısıtma bölgesine ve dört gaz akış kanalına sahiptir. CVD fırını içinde yer alan kuvar tüp 5 inç çapındadır. Grafen büyüme işlemlerinde karbon kaynağı olarak yüksek saflıkta Metan (CH₄) gazı kullanılmıştır. Metanın parçalanması için yüksek saflıkta Hidrojen (H₂) gazı ilave edilmiştir. Sistemin soğutulması işlemi ise Argon (Ar) gazı altında gerçekleştirilmiştir.

2.1. Nikel İnce Film Kaplama

Grafen büyüme işlemi bir geçiş metali olan nikel ince film üzerinde gerçekleştirilmiştir. Nikel ince film PVD yöntemi, elektron demeti tekniği kullanılarak kaplanmıştır. Nova Electronic Materials, LLC. Firmasından temin edilen yüzeyi 300 nm termal oksit kaplı silisyum pul (Si/SiO_x) kullanılmıştır. Elektron demeti kaplama sistemi 8x10⁻⁶ Torr vakum değerine geldikten sonra ~3 Å/s kaplama hızı ile 300 nm kalınlığında nikel ince film kaplandı.

2.2. Grafen Büyütme

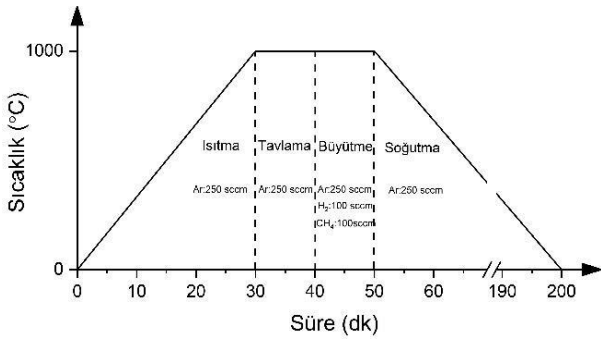
CVD sistemi mekanik bir pompa yardımı ile 10⁻² torr değerinin altına vakuma alınmıştır. CVD sistemi 250 sccm yüksek saflıktaki Ar gazı akışı altında ısıtılmaya başlanmıştır. Hedeflediğimiz ısı değeri olan 1000°C sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. 1000°C sıcaklık değerine ulaşıldıktan sonra Ar gazı akışı altında tavlama işlemi için 10 dakika beklenmiştir. Tavlama işlemi tamamlandıktan sonra 100 sccm H₂ ve 100 sccm CH₄ gazı 10 dakika boyunca sisteme gönderilmiştir. Bu süreçte grafen büyüme işlemi gerçekleştirilmiştir. Grafen büyüme işleminin sonunda CH₄ ve H₂ gazları kesilmiştir. Fırın kapağı açılarak sistem Ar gazı atmosferinde oda sıcaklığına soğumaya bırakılmıştır (Şekil 1).

2.3. Grafenin Yüzdürülmesi ve Aktarımı

Grafen büyütülmüş olan Si altlık artık sırası ile aşağıdan yukarıya doğru Si/SiO_x/Ni/Grafenden oluşmuştur. Altlık yüzeyine PMMA (polimetil metakrilat) polimeri spin kaplama yöntemi ile serilmiştir. Polimerin sertleşerek dayanıklı hale gelmesi için PMMA polimeri, 180°C'ye ayarlanmış olan sıcak tabla (hot plate) üzerinde ısıtılarak polimerin rijit hale gelmesi sağlanmıştır. Artık altlık Si/SiO_x/Ni/Grafen/PMMA yapısındadır. Hedeflediğimiz grafen malzemesine ulaşabilmek için öncelikle oksit tabakası (SiO_x) aşındırılmıştır. Aşındırma işleminde BOE 7:1 (HF:NH₄F = 12,5:87,5%) çözeltisi kullanılmıştır. BOE çözeltisi içerisinde yer alan hidroflorik asit (HF) cam aşındırıcı özelliğine sahiptir. Bu sebepten BOE ile yapılan aşındırma işlemlerinde Polietilen plastik kap kullanılmıştır. BOE çözeltisi içerisine örnek bırakılmıştır. Oksit tabakasının aşındırılması sonucunda Si puldan Ni/Grafen/PMMA yapısı ayrılmıştır. Sırada nikel aşındırma vardır. Nitrik asit (HNO₃) nikel aşındırma işleminde kullanılmıştır. Ni/Grafen/PMMA yapısı 1 molar hazırlanan HNO₃ çözeltisi (HNO₃:Deiyonize su = 16:234ml) içerisine bırakılmıştır. Nikel aşındırılmasından sonra Grafen/PMMA kalmıştır. Grafen/PMMA yapısı iyonlardan ayrıştırılmış su (deiyonize su) içerisine transfer edilmiştir. Grafeni

aktarmak istediğimiz altlık olan Çinko Selenit (ZnSe) temizlenmiştir. Grafen ıslak aktarma (wet transfer) tekniği kullanılarak transfer edilmiştir. Deiyonize su içerisinde Grafen/PMMA yüzer iken, suya daldırılan ZnSe arkadan dikkatlice yaklaştırılmıştır. Grafen/PMMA katmanları ZnSe yüzeyine dokunmasının ardından yavaş şekilde sudan çıkarılmıştır. Benzer aktarma işlemi referans 16 ve 17 'de belirtilmiştir.

Aktarma işleminin sonunda yapımız ZnSe/Grafen/PMMA şeklinde oluşturulmuştur. PMMA'ın yüzeyden temizlenmesi için önceden 80°C ısıtılmış sıcak aseton içerisinde 5-10 dk arasında bekletilmiştir. PMMA'ın yüzeyden uzaklaştırılmasından sonra ZnSe yüzeyine kaplanmış grafen yapısı elde edilmiştir.



Şekil 1. Grafen büyüme süreci.

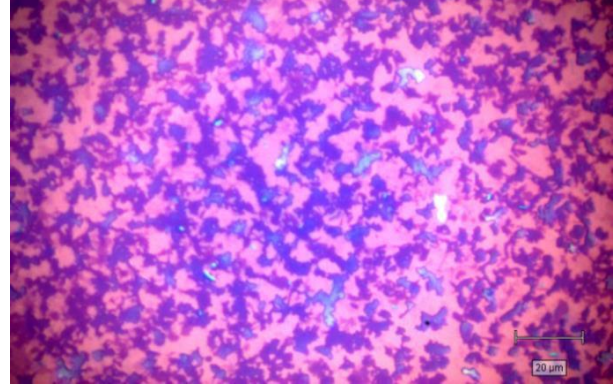
3. Bulgular ve Tartışma

CVD yöntemi ile üretimi gerçekleşen grafen ince filmlerin optik ve yapısal özellikleri optik mikroskop (Zeiss Axiolab A1), SEM (LEO Supra Gemini 35 VP), elipsometre (J. A. Woollam Co. M2000 and VASE Ellipsometers) ve Raman spektroskopisi (Renishaw inVia Reflex Raman Microscope and Spectrometer) kullanılarak incelenmiştir.

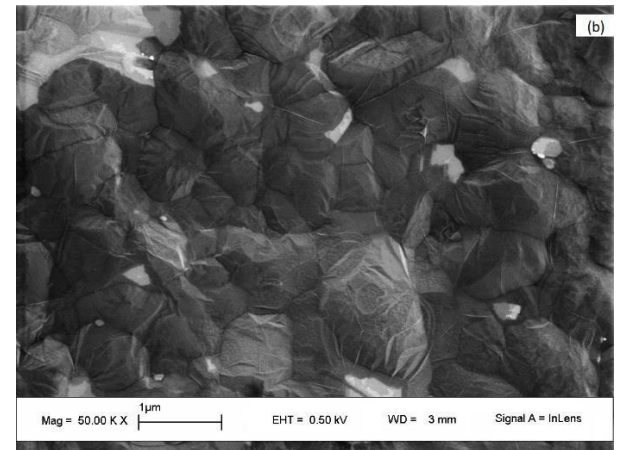
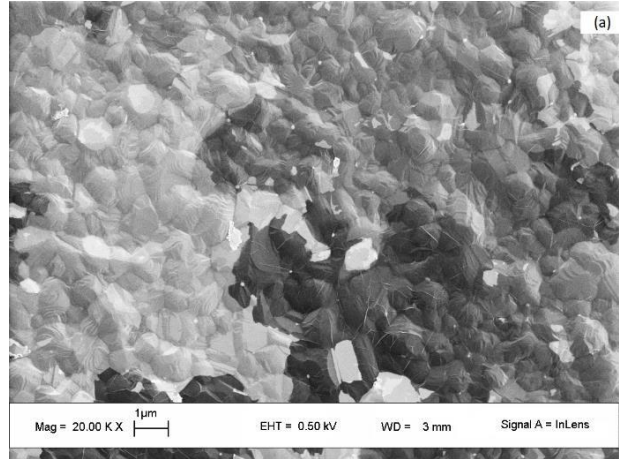
Şekil 2'de optik mikroskop altında incelenen grafen malzemesine ait bir mikrograf verilmiştir. Burada nikel film üzerinde büyütülen grafenin yaprak şeklindeki katmanlı yapısı gözlenmektedir. Açık renkli bölgeler tek katman ve üzeri katmanları temsil etmektedir. Koyu renkli bölgeler ise ikiden fazla grafen katmanlarının varlığını göstermektedir [18].

Şekil 3'te ise grafen ince filmlerin SEM görüntüsü verilmiştir. SEM görüntülerinde açıktan koyuya doğru farklı kontrastlarda katman yapıları gözlenmektedir. Bu yapılar optik mikroskopta görülen katman yapısını yanı sıra grafenin çok katmanlı yapılarını göstermektedir. SEM görüntüsü incelendiğinde, aydınlık kontrasttan karanlık kontrastta doğru 3 ayrı kontast görülmektedir. Aydınlık kontrastlı yerler tek katman ve üzeri katmanları temsil etmektedir. Gri ve oldukça karanlık kontrastlı yerler ikiden fazla grafen katmanını temsil etmektedir. Yapılan mikroskopik incelemeler neticesinde (Şekil 2 ve 3), elde

edilen grafen ince filmlerin bölgesel olarak katmanlı bir yapıda olduğunu göstermiştir. Ayrıca, elde edilen SEM görüntülerinde tane sınırlarının gelişigüzel yönlendiği (anizotropik) görülmüştür (Şekil 3).



Şekil 2. Çok katmanlı grafenin optik mikroskop görüntüsü.

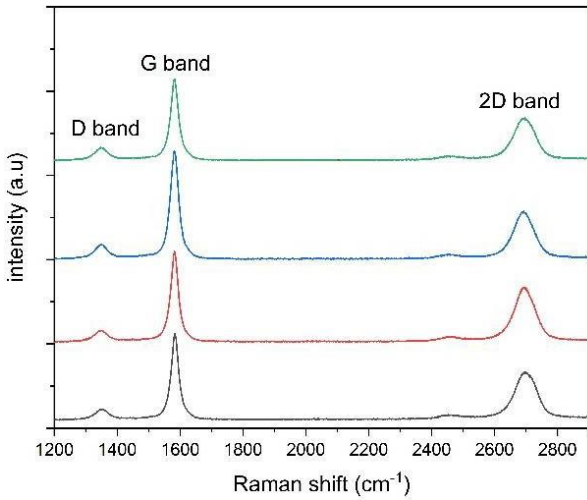


Şekil 3. Ni ince film üzerinde büyütülmüş grafenin SEM görüntüsü (a)20K X, (b)50K X.

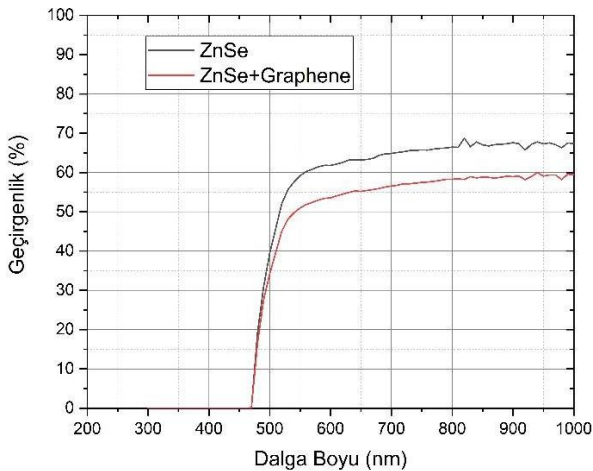
Nikel film üzerinde büyütülen grafen ince filmlerin katman yapısı ve kalitesi hakkında bilgi alınabilecek diğer bir yöntem ise Raman spektroskopisi yöntemidir. Farklı noktalardan alınan Raman spektroskopisi ile grafen filmler

ayrıntılı olarak incelenmiş ve elde edilen spektrumlar Şekil 4'te verilmiştir. Burada karakteristik 2 pik gözlenir. Bunlar 2D (~2700 cm^{-1}) ve G (~1580 cm^{-1}) pikleri olup karbon atomlarındaki sp^2 melezleşmesini ifade etmektedir. D piki ise sp^3 karbonları, yani kusurları ifade etmektedir. Bir başka şekilde saf grafen yapısında D piki gözlenmemektedir. Piklerin şiddetleri grafen tabaka sayısını verir. 2D piki G pikinin 2 katından fazla ise tek katmanlı grafen, 2D piki G pikinden küçük ise çok katmanlı grafen olduğunu gösterir. 2D pikinin şekli ise grafen tabaka adedi hakkında bilgi vermektedir. Katmanlara ait pikler üst üste gelmesiyle 2D piki asimetric hal almaktadır [19-21].

Raman spektrumları neticesinde elde edilen grafen filmlerin çok katmanlı olduğu görülmüştür.



Şekil 4. Grafene ait Raman spektroskopisi.



Şekil 5. ZnSe üzerine transfer edilmiş grafenin optik geçirgenliği.

Elde edilen ince filmlerin geçirgenlik ölçümleri için elipsometreden faydalanılmış ve elde edilen spektrumlar Şekil 5'te verilmiştir. Burada ZnSe malzemesinin 200-480nm dalga boyu aralığında geçirgen olmadığı gözlenmiştir. 550nm den itibaren %60 geçirgenlik değerinin

üzerine çıkmıştır. ZnSe+grafen yapısında geçirgenliğin ~%10 azaldığı gözlenmiştir.

Elde edilen spektroskopik ölçümler neticesinde nikel üzerinde büyütülen grafenin çok katmanlı olduğu ve geçirgenlik ölçümleri neticesinde bu katman miktarının 4-5 kat olduğu sonucuna varılmıştır. Benzer sonuçlar ref. 22'de de verilmiştir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada optoelektronik cihazların üretiminde kullanılan ZnSe ile üstün özelliklere sahip nanomalzeme grafen ile bütünleştirilmiştir. Bunun için öncelikle Si/SiO₂/Nikel yapısı üzerine CVD yöntemi ile grafen başarı ile büyütülmüştür. Daha sonra ise ZnSe altlık üzerine "wet transfer" yöntemi kullanılarak grafen aktarılmıştır. Bu sayede ZnSe+Grafen yapısı elde edilmiştir.

Yapılan spektroskopik incelemeler sonucunda ZnSe'nin optik geçirgenliğinde grafen kaplanmasından kaynaklanan ~%10'luk bir kayıp gözlemlendi. Elde edilen grafen filmyapısı 4-5 katlı bir yapıdadır.

Kaynaklar

- [1] Hancock Y., 2011. The 2010 Nobel Prize in physics ground-breaking experiments on graphene. Journal of Physics D: Applied Physics, 44(47), 473001.
- [2] Slonczewski JC., Weiss PR., 1958. Band Structure of Graphite. Physical Review, 109(2), 272.
- [3] Novoselov KS., Geim AK., Morozov SV., Jiang D., Katsnelson MI., Grigorieva IV., Dubonos SV., Firsov AA., 2005. Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene. Nature, 438(7065), 197-200.
- [4] Lee C., Wei X., Kysar JW., Hone J., 2008. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. Science, 321(5887), 385-388.
- [5] Balandin AA., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau CN., 2008. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. Nano Letters, 8(3), 902-907.
- [6] Novoselov KS., Geim AK., Morozov SV., Jiang D., Zhang Y., Dubonos SV., Grigorieva IV., Firsov AA., 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Science, 306(5696), 666-669.
- [7] Allen MJ., Tung VC., Kaner RB., 2010. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. Chemical reviews, 110(1), 132-145.
- [8] Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk JW., Potts JR., Ruoff RS., 2010. Graphene and Graphene Oxide:

- Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, 22(35), 3906-3924.
- [9] De Heer W. A., Berger C., Wu X., First P N., Conrad E H., Li X., ... & Potemski M., 2007. Epitaxial graphene. *Solid State Communications*, 143(1-2), 92-100.
- [10] Emtsev KV., Bostwick A., Horn K., Jobst J., Kellogg GL., Ley L., McChesney JL., Ohta T., Reshanov SA., Röhl J., Rotenberg E., Schmid AK., Waldmann D., Weber HB., Seyller T., 2009. Towards Wafer-Size Graphene Layers by Atmospheric Pressure Graphitization of Silicon Carbide. *Nature Materials*, 8(3), 203-207.
- [11] Gertsman V Y., & Birringer R., 1994. On the room-temperature grain growth in nanocrystalline copper. *Scripta metallurgica et materialia*, 30(5), 577-581.
- [12] Lavin-Lopez MP., Valverde JL., Cuevas MC., Garrido A., Sanchez-Silva L., Martinez P., Romero-Izquierdo A., 2014. Synthesis and Characterization of Graphene: Influence of Synthesis Variables. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(7), 2962-2970.
- [13] Reina A., Jia X., Ho J., Nezich D., Son H., Bulovic V., Dresselhaus MS., Kong J., 2009. Large Area Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, 9(1), 30-35.
- [14] Choi W., Lahiri I., Seelaboyina R., Kang SY., 2010. Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 35(1), 52-71.
- [15] Kyle JR., Guvenc A., Wang W., Ghazinejad M., Lin J., Guo S., Ozkan CS., Ozkan M., 2011. Centimeter-Scale High-Resolution Metrology of Entire CVD-Grown Graphene Sheets. *Small*, 7(18), 2599-2606.
- [16] Suk JW., Kitt A., Magnuson CW., Hao Y., Ahmed S., An J., Swan AK., Goldberg BB., Ruoff RS., 2011. Transfer of CVD-Grown Monolayer Graphene onto Arbitrary Substrates. *ACS Nano*, 5(9), 6916-6924.
- [17] Lee Y., Bae S., Jang H., Jang S., Zhu SE., Sim SH., ... & Ahn JH., 2010. Wafer-scale synthesis and transfer of graphene films. *Nano letters*, 10(2), 490-493.
- [18] Bonaccorso F., Lombardo A., Hasan T., Sun Z., Colombo L., & Ferrari AC., 2012. Production and processing of graphene and 2d crystals. *Materials today*, 15(12), 564-589.
- [19] Ferrari AC., 2007. Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron-Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects. *Solid State Communications*, 143(1-2), 47-57.
- [20] Ferrari AC., Meyer JC., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., ... & Geim AK., 2006. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*, 97(18), 187401.
- [21] Ferrari AC., & Basko D M., 2013. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature nanotechnology*, 8(4), 235-246.
- [22] Nair R R., Blake P., Grigorenko A N., Novoselov K S., Booth T J., Stauber T., ... & Geim A K., 2008. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881), 1308-1308.