

**TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İKİ BOYUTLU METAL KARBÜRLERİN KİMYASAL BUHARDAN  
ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE FARKLI ALTTAŞLAR ÜZERİNDE SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ**

**Ömer Refet ÇAYLAN**

**Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Z. Göknur BÜKE**

**ŞUBAT 2023**





## ÖZET

Doktora Tezi

### İKİ BOYUTLU METAL KARBÜRLERİN KİMYASAL BUHARDAN ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE FARKLI ALTTAŞLAR ÜZERİNDE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ömer Refet ÇAYLAN

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

Danışman: Doç. Dr. Z. Gökür BÜKE

Tarih: Şubat 2023

İki boyutlu (2B) Geçiş Metali Karbürler (GMK), sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı ileri elektronikler başta olmak üzere birçok uygulamada dikkat çekmektedirler. Bu malzemelerin pratikte, uygulamalarda kullanılabilmesi için kontrollü ve tekrarlanabilir bir şekilde üretilebilir olmaları gerekmektedir. Bu tez çalışması kapsamında, 2B GMK'lerin, kontrollü, geniş yanal büyüklüğe sahip, yüksek kalitede üretilmesine yönelik, uygun maliyetli, ölçeklendirilebilir ve tekrarlanabilir kimyasal buhardan çöktürme (KBC) temelli süreç geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda reaksiyon sıcaklığı ve süresi; katalizör varlığı, tipi ve miktarı gibi KBC süreç parametrelerinin oluşan yapıya etkileri 2B Mo<sub>2</sub>C üzerine yoğunlaşarak, ayrıntılı karakterizasyon çalışmaları (Taramalı Elektron Mikroskop (SEM), Geçirimli Elektron Mikroskop (TEM), Raman spektroskopisi, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Optik Mikroskop (OM), X-Işını spektroskopisi (XPS), X-Işını Kırınımı (XRD), Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS)) ile sistematik bir şekilde incelenmiştir. Böylece tamamlanan çalışmalar ile, proses parametrelerinin oluşan yapıya etkisi incelenmiş ve proses-yapı arasındaki ilişkinin kurulmasına yönelik çalışmaların yanı sıra; kontrollü senteze yönelik, kinetik ve aktivasyon enerji hesapları yapılmış; matematiksel modeller oluşturulmuş ve 2B Mo<sub>2</sub>C kristallerinin KBC yöntemi ile büyüme mekanizması tartışılmıştır. Bu kapsamda tamamlanan çalışmanın 2B GMK'lerin KBC

yöntemi ile büyütülmesinin anlaşılmasında ve genel olarak 2B malzeme alanına önemli bir katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Kimyasal buhardan çöktürme, Molibden karbür, Geçiş metali karbürler, İki boyutlu malzeme



## ABSTRACT

Doctor of Philosophy

### THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TWO DIMENSIONAL METAL CARBIDES ON DIFFERENT METAL SUBSTRATES VIA CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

Omer Refet CAYLAN

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

Supervisor: Assoc. Prof. Z. Goknur BUKE

Date: February 2023

Two-dimensional (2D) Transition Metal Carbides (TMCs) draw attention in many applications, especially in advanced electronics, due to their physical and chemical properties. In order for these materials to be used in practice, they must be produced in a controlled and reproducible manner. Within the scope of this thesis, it is aimed to develop a cost-effective, scalable, and reproducible chemical vapor deposition (CVD) based process for the controlled, large lateral size, high quality production of 2D TMCs. In this context, the effects of CVD process parameters such as the reaction temperature and time; the catalyst presence, type and the amount of catalyst on the grown 2D  $\text{Mo}_2\text{C}$  are investigated with detailed characterization studies (Scanning Electron Microscope (SEM), Transmission Electron Microscope (TEM), Raman Spectroscopy, Atomic Force Microscope (AFM), Optical Microscope (OM), X-Ray Spectroscopy (XPS), X-Ray Diffraction (XRD), Energy Dispersion Spectrometer (EDS)). Thus, with the completed studies, the effect of the processing parameters on the formed crystal structure was examined and besides the studies on the establishment of the relationship between the process and the structure; calculations related to kinetics and activation energy for controlled synthesis were implemented; the dominant mechanisms for the formation and growth of these crystals have been determined. In this context, it is thought that the completed study will make an

important contribution to the understanding of the augmentation of 2D TMCs with the CVD method and to the field of 2D materials in general.

**Keywords:** Chemical vapor deposition, Molybdenum carbide, Transition metal carbides, Two dimensional materials.



## TEŞEKKÜR

Her şeyden ve herkesten önce 2016'da yolum keşiştiği için ne kadar şanslı olduğumu anlatmaya kelime bulamadığım, bana yüksek lisans eğitimimle başlayan, doktora eğitimimde devam eden ve tüm hayatım boyunca akademik anneliğinin devam etmesini umduğum Doç. Dr. Göknur Büke'ye, tüm sunduğu fırsatlar için; akademik, etik ve diğer hayata dair değerleri öğreten bir doktora yapmamı sağladığı, bu süreçte yaşadığım her anda mentorluğuyla ve yol göstericiliğiyle en karanlık anlarımda bile önümü aydınlattığı için,

Dr. Ali Sayır'a, bana kritik süreçleri yönetmeyi öğrettiği, akademik çalışmalarını değerlendirme ve anlama yeteneğimi geliştirdiği ve bu süreçteki her türlü desteği, mentorluğu ve yol göstericiliği için,

Prof. Dr. Ömer Tarık Oğurtanı'ya, bana ayırdığı kıymetli vakti, tezime sağladığı katkılar ve uzun, keyifli öğretici sohbetleri için,

Bana her zaman inanmış ve bu inancını her zaman hissettirmiş olan anneme, kardeşime ve tüm aileme,

10 yıldır yol arkadaşım olan, her anıma destek olmuş, bu tezin bir satırını bile yazarken beni yalnız bırakmamış, her ters giden deneyimde beni sabırla dinlemiş, her başarılı deneyimde belki benden daha fazla sevinmiş, bu süreçte beraber büyüdüğüm biricik eşim Özlem'e ve 2 sene önce çekirdek ailemize dahil olmuş kedi kızlarım Dusty'e ve Vanta'ya,

Başta dostluğuyla her zaman yanımda olmuş olan Begüm'e ve Doğukan'a, deneysel çalışmalarda bile beni yalnız bırakmamış olan Elif Ergin'e, Derya'ya ve Elif Okay'a, uzakta olsa bile bağımızın, muhabbetimizin kopmadığı Furkan'a ve diğer tüm TOBB ETÜ Nanomalzemeler (NMG) üyelerine,

Bu süreçte bana hep destek olmuş olan Parisa'ya, Zehra'ya, Ferda'ya, Pelin'e, Ece'ye, Fırat'a ve tüm asistan arkadaşlarıma,

Çalışmalarım süresince bana her zaman destek olmuş başta Doç. Dr. Hatice Duran Durmuş'a ve Prof. Dr. Ziya Esen'e ve tüm hocalarıma,

Bilkent UNAM ailesine, özellikle Mustafa Güler'e, Semih Bozkurt'a, Övünç Karakurt'a,

Tezimin gerçekleşmesinde FA9550-19-1-7048 numaralı proje ile maddi destek sağlayan Amerikan Hava Kuvvetleri Bilimsel Araştırmalar Ofisine,

Sağladığı olanaklar sayesinde akademik gelişimime katkıda bulunan TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi'ne çok teşekkür ederim.



# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	iv
<b>ABSTRACT</b> .....	vi
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	viii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	ix
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	xi
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	xv
<b>KISALTMALAR</b> .....	xvi
<b>SEMBOL LİSTESİ</b> .....	xvii
<b>RESİM LİSTESİ</b> .....	xviii
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. LİTERATÜR ÖZETİ</b> .....	3
2.1 Geçiş Metal Karbürleri.....	3
2.2 Geçiş Metal Karbürlerinin Özellikleri ve Uygulama Alanları.....	4
2.3 Geçiş Metal Karbürlerinin Sentez Yöntemleri.....	5
2.3.1 Yığın (3B) GMK sentez yöntemleri.....	5
2.3.1.1 Toz metalurjisi ile sentez yöntemi .....	5
2.3.1.2 Tek kristal GMK sentez yöntemi .....	6
2.3.2 2B GMK sentez yöntemleri .....	6
2.3.2.1 Fiziksel buhardan biriktirme yöntemi .....	7
2.3.2.2 Yaş kimya yöntemleri .....	7
2.3.2.3 KBC yöntemi .....	11
2.4 Tezin Amacı .....	28
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEMLER</b> .....	29
3.1 Malzemeler.....	29
3.1.1 Molibden folyo.....	29
3.1.2 Bakır folyo .....	31
3.1.3 İndiyum pelet .....	31
3.1.4 Diğer Folyolar .....	31
3.2 Deneysel Çalışmalar.....	31
3.2.1 KBC sistemlerinin tasarımı ve üretimi.....	31
3.2.1.1 Atmosferik basınçlı kimyasal buhardan çöktürme (ABKBC) tasarımı ve üretimi .....	31
3.2.1.2 Yerinde (In-Situ) kimyasal buhardan çöktürme (ISKBC) tasarımı ve üretimi .....	32
3.2.2 Numunelerin deney için hazırlanması.....	33
3.2.3 Kristallerin alttaşlara transferi.....	34
3.2.4 Proses parametrelerinin etkilerinin incelenmesi için kullanılan yöntem.....	34
3.2.4.1 Katalizör etkisi .....	35
3.2.4.2 Proses gazlarının etkisi.....	35
3.2.4.3 Sıcaklığın etkisi.....	37
3.2.4.4 Katalizör kalınlığının etkisi.....	37
3.2.4.5 Katalizör tipinin etkisi.....	37

3.2.5	Büyüme mekanizmalarının matematiksel modellenmesi.....	38
3.2.5.1	Katalizör kalınlığının dikey ve yanal büyümeye etkisi.....	39
3.2.5.2	Kristallerin büyümesinin kinetik analizi .....	40
3.3	Karakterizasyon.....	41
3.3.1	Taramalı elektron mikroskobu .....	41
3.3.2	Optik mikroskop.....	41
3.3.3	Raman spektroskopisi .....	41
3.3.4	X-ışını kırınımı .....	41
3.3.5	X-ışını fotoelektron spektrometrisi .....	41
3.3.6	Geçirimli elektron mikroskobu .....	41
<b>4.</b>	<b>BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>43</b>
4.1	Proses Parametrelerinin Etkisi .....	43
4.1.1	Katalizör etkisi .....	43
4.1.2	Proses gazlarının etkisi.....	44
4.1.3	Sıcaklığın etkisi .....	47
4.1.4	Katalizör kalınlığının etkisi.....	48
4.1.5	Katalizör tipinin etkisi.....	49
4.2	2B Mo <sub>2</sub> C kristallerinin KBÇ ile Büyüme Mekanizmalarının Matematiksel Modellenmesi .....	55
4.2.1	Mo <sub>2</sub> C kristallerinin dikey büyümesi .....	55
4.2.2	Mo <sub>2</sub> C kristallerinin yanal büyümesi.....	59
4.3	Diğer 2B GMK Kristallerinin KBÇ ile Sentezi .....	66
<b>5.</b>	<b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>69</b>
	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>73</b>
	<b>EKLER.....</b>	<b>79</b>
	<b>ÖZ GEÇMİŞ.....</b>	<b>117</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : Geçiş metal karbürleri ve periyodik tablodaki yerleri .	3
Şekil 2.2 : MAX fazını oluşturan elementlerin periyodik tablodaki yerleri	8
Şekil 2.3 : $Ti_3AlC_2$ 'e ait eksfolasyon prosesi (a) $Ti_3AlC_2$ yapısı (b) Al atomlarının HF ile reaksiyonundan sonra -OH gruplarıyla yer değiştirmesi (c) Hidrojen bağlarının metanolde sonike edilmesinden sonra birbirlerinden ayrılması.....	9
Şekil 2.4 : SEM görüntüleri (a) $Ti_3AlC_2$ (b) $Ti_3C_2T_x$	9
Şekil 2.5 : (a) $Mo_2Ga_2C$ 'den HF yardımıyla $Mo_2CT_x$ yapraklarının elde edilmesi (b) $Mo_2Ga_2C$ 'ye ait SEM görüntüsü (c) $Mo_2CT_x$ 'e ait SEM görüntüsü (d) $Mo_2CT_x$ 'e ait TEM görüntüsü	10
Şekil 2.6 : SEM görüntüleri (a) $Mo_2SnC$ (b) sonikasyon öncesi $Mo_2CT_x$ yaprakları (c) sonikasyon sonrası $Mo_2CT_x$ yaprakları	11
Şekil 2.7 : PDKBÇ yöntemi ve $MoF_6$ gazı kullanılarak elde edilen $Mo_2C$ filmlerinin SEM ve AFM görüntüsü	12
Şekil 2.8 : Si alttaş üzerinde büyütülen $Mo_2C$ filmlere ait SEM görüntüsü .	13
Şekil 2.9 : $MoO_3$ biriktirilmiş süngere ait (a) makro görüntü (b) SEM görüntüsü, $MoO_3$ süngerin karbürizasyonu ile elde edilen $Mo_2C$ süngere ait (c) makro görüntü (d) süngerin dış kısmının SEM görüntüsü (e-f) $Mo_2C$ süngerin iç kısmına ait SEM görüntüleri	14
Şekil 2.10 : Eriyik metal katalizör kullanılarak 2B $Mo_2C$ sentezine ait akış şeması	15
Şekil 2.11 : Farklı şekillere sahip $Mo_2C$ kristallerinin OM görüntüleri (a) üçgen (b) dikdörtgen (c) altıgen (d) sekizgen (e) dokuzgen (f) onikigen	16
Şekil 2.12 : 2B $\alpha$ - $Mo_2C$ kristallerine ait (a) SEM görüntüsü (b-d) OM görüntüleri (e-g) AFM görüntüleri.....	16
Şekil 2.13 : (a) Altıgen 2B $\alpha$ - $Mo_2C$ kristallere ait TEM görüntüsü (b) Atomik seviyede elde edilmiş olan TEM analizi (C atomları kırmızı çembere alınarak gösterilmiş ve etrafında bulunan altı adet Mo atomu ise yeşil çembere alınarak gösterilmiştir (c) 2B $\alpha$ - $Mo_2C$ kristallerinin kalınlık-süperiletken özellik ilişkisini gösteren ölçüm grafiği	17
Şekil 2.14 : Farklı $CH_4$ miktarlarıyla sentezlenen $Mo_2C$ 'lere ait (a-c) OM görüntüleri (d-f) AFM görüntüleri	18
Şekil 2.15 : (a) 0.35 sccm $CH_4$ geçirilmesiyle Cu üzerinde elde edilen $Mo_2C$ lerin (b) 1 sccm $CH_4$ geçirilmesiyle Cu üzerinde elde edilen $Mo_2C$ lerin OM görüntüsü.....	19
Şekil 2.16 : (a) Az miktarda $CH_4$ gazı verildiğinde (b) çok miktarda $CH_4$ gazı verildiğinde oluşan yapılara ait şematik görüntüler	20
Şekil 2.17 : Az miktarda $CH_4$ miktarı ile elde edilen kristallerin (a) OM görüntüsü (b) AFM görüntüsü ve kalınlık ölçümü, çok miktarda $CH_4$ miktarı ile elde edilen kristallerin (a) OM görüntüsü (b) AFM görüntüsü ve kalınlık ölçümü	20

Şekil 2.18 : Grafen/ $\alpha$ - $\text{Mo}_2\text{C}$ heteroyapılara ait (a) sentezin akış şeması (b) OM görüntüsü (c) $\text{SiO}_2/\text{Si}$ altaşlara aktarıldıktan sonra grafen ve $\text{Mo}_2\text{C}$ üzerinden alınan Raman Spektrumu .....	21
Şekil 2.19 : (a) Cu folyonun Mo üzerine yerleştirildikten sonra alınan OM görüntüsü (b) Cu folyo üzerinde $1070\text{ }^\circ\text{C}$ 'de grafen büyütüldükten sonra alınan OM görüntüsü (c) Grafen büyütülmüş Cu folyo üzerinde $1090\text{ }^\circ\text{C}$ 'de büyütülen $\text{Mo}_2\text{C}$ kristallerinin OM görüntüsü. ....	22
Şekil 2.20 : Numunelerin farklı oranlardaki ( $\lambda$ ) proses gazlarıyla tamamlanan deneylerden sonra alınan SEM görüntüleri ve şematik çizimleri (a) $\lambda=0$ (b) $\lambda=1/600$ (c) $\lambda=1/100$ .....	23
Şekil 2.21 : Tek kat Cu folyo kullanılarak üretilen $\text{Mo}_2\text{C}$ kristallerinin (a) OM görüntüsü (b) SEM görüntüsü (c) AFM görüntüsü (d) Çizgi profilleri, Üç kat Cu folyo kullanılarak üretilen $\text{Mo}_2\text{C}$ kristallerinin (a) OM görüntüsü (b) SEM görüntüsü (c) AFM görüntüsü (d) Çizgi profilleri, Beş kat Cu folyo kullanılarak üretilen $\text{Mo}_2\text{C}$ kristallerinin (a) OM görüntüsü (b) SEM görüntüsü (c) AFM görüntüsü (d) Çizgi profilleri. ....	24
Şekil 2.22 : (a) Planar $\text{Mo}_2\text{C}$ 'ye ait AFM görüntüsü ve kristal kalınlığı (b) Katmanlı $\text{Mo}_2\text{C}$ 'ye ait AFM görüntüsü ve kristal kalınlığı (c) Planar $\text{Mo}_2\text{C}$ (d) Katmanlı $\text{Mo}_2\text{C}$ .....	25
Şekil 2.23 : (a) Eriyik Cu nun Mo üzerindeki görüntüsü (b) Ara kesitin SEM görüntüsü (c) Ara kesitin SEM görüntüsünde farklı kalınlıkların işaretlenmesi.....	25
Şekil 2.24 : (a) Au kullanarak $\text{Mo}_2\text{C}$ sentezine yönelik deneysel şema (b) Mo folyo üzerine deney öncesinde yerleştirilen Au folyo ve deney sonrasında Au folyonun kapladığı alanı gösteren görüntü (c) 10 dk büyütme ile Au üzerinde (d) 30 dk büyütme ile Au üzerinde elde edilen $\text{Mo}_2\text{C}$ kristaller.....	26
Şekil 3.1 : Bir paç yardımıyla Mo folyonun zımbalama yöntemiyle içerisinden dairesel altaş çıkartılmasına yönelik akış şeması. ....	29
Şekil 3.2 : Üretilecek paçlara ait teknik resimlerin üst ve yan görünüşleri (a) paça ait çizim (b) folyo çıkartmak için kullanılacak aparat. (Tüm ölçüler mm cinsinden verilmiştir.) .....	30
Şekil 3.3 : (a) Cu folyonun Mo folyo üzerine yerleştirilmesi (b) Cu üzerinde çeşitli sıcaklık ve sürelerde $\text{Mo}_2\text{C}$ sentezi (c) Numunenin haritalandırılması ve analiz bölgesi; C3. ....	35
Şekil 3.4 : Katalizör etkisi için oluşturulan prosese ait çizim.....	35
Şekil 3.5 : In üzerinde $\text{Mo}_2\text{C}$ kristallerinin sentezlemek için takip edilen deney şeması ve numunelere ait görüntüler.....	38
Şekil 3.6 : Heteroepitaksiyel büyüme modelleri (a) Frank-van der Merwe (b) Stranski-Krastanow (c) Volmer-Weber.....	39
Şekil 3.7 : Cu üzerinde 2B $\text{Mo}_2\text{C}$ 'nin KBÇ yöntemi ile büyüme mekanizmasına ait modlar.....	40
Şekil 4.1 : KBÇ ile büyütülmüş $\text{Mo}_2\text{C}$ kristallerine katalizörün etkisi .....	43
Şekil 4.2 : (a) Cu/Mo üzerindeki $\text{Mo}_2\text{C}$ 'den, Mo üzerindeki $\text{Mo}_2\text{C}$ 'den, Mo üzerinde eritilip dondurulmuş Cu üzerinden ve Mo folyo üzerinden alınmış XRD analizi (b) Cu/Mo üzerindeki $\text{Mo}_2\text{C}$ 'den, Mo üzerindeki $\text{Mo}_2\text{C}$ 'den alınmış Raman Spektrumları .....	44
Şekil 4.3 : (a, b) (0.5:300:0); (c, d) (1:150:0); (e, f) (5:50:50) $\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{N}_2$ miktarları ile yapılan deneylere ait oksitlenme öncesi (a, c, e) ve sonrası (b, d, f) OM görüntüleri. (T: $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ; t: 30 dk; bölge: C3; Cu kalınlığı: $250\text{ }\mu\text{m}$ ) .....	45

Şekil 4.4 : CH <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> oranının 5:50:50 olduğu deneye ait (a) Sekonder Elektron (SED) ve (b) Geri Saçılımlı Elektron Detektörleri (GSED) ile alınmış SEM görüntüleri ve (c) OM görüntüsü (d,e) SED ile alınmış farklı büyütmelelerde SEM görüntüleri. (T: 1100 °C; t: 30 dk; bölge: C3; Cu kalınlığı: 250 µm,...	46
Şekil 4.5 : (a,b,c) Odaklanmış iyon demeti ile Mo <sub>2</sub> C kristallerin Cu yüzeyinde TEM için hazırlanması, SEM görüntüleri (c,d,e) Kristallerden alınan TEM görüntüleri	47
Şekil 4.6 : 5 farklı sıcaklıkta, 3 farklı Cu kalınlığıyla tamamlanmış deneylere ait OM görüntü matrisi.	48
Şekil 4.7 : (a) 50 µm Cu alttaş üzerinde sentezlenen (b) 125 µm Cu alttaş üzerinde sentezlenen (c) 250 µm Cu alttaş üzerinde sentezlenen Mo <sub>2</sub> C kristallerin OM görüntüleri (T: 1100 °C; t: 30 dk; haritalama bölge: C1, C2, C3).	49
Şekil 4.8 : (a) Mo folyonun üzerine In yerleştirilmesi (b) 1000 °C' de CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> ve N <sub>2</sub> gazları ile Mo <sub>2</sub> C kristallerinin oluşumu (c) Mo <sub>2</sub> C kristallerinin SiO <sub>2</sub> alttaşa transferi.	50
Şekil 4.9 : Mo <sub>2</sub> C kristallerinin (a) In üzerindeki (b) SiO <sub>2</sub> üzerindeki SEM görüntüleri ve EDS analizleri. (T: 1000 °C; t: 30 dk; In miktarı: 120 mg)....	50
Şekil 4.10 : Mo <sub>2</sub> C kristallerinin In üzerinde alınmış (a) SEM görüntüsü (b) Raman Spektrumu (c) XRD dağılımı. Mo <sub>2</sub> C kristallerinin uygun alttaşa transfer sonrasında alınmış olan (d,e) XPS sonuçları (f) Mo ve C atomlarının ortorombik yapı içerisindeki yerleşimleri (g,h,i,j) Kristallerin TEM analizi sonuçları.	51
Şekil 4.11 : Si alttaş üzerindeki Mo <sub>2</sub> C kristallere ait SEM görüntüleri ve AFM görüntüleri.	54
Şekil 4.12 : Mo <sub>2</sub> C kristal kalınlığının In miktarına bağlı olarak değişim grafiği (kırmızı çizgi modeli, veri noktaları ise AFM ölçümlerini temsil etmektedir).	54
Şekil 4.13 : Mo <sub>2</sub> C'nin dikey büyüme kinetiğine Cu tabaka kalınlığının etkisi (Grafen oluşumu olmadan). Kristal kalınlıkları Eşitlik (4.9) kullanılarak hesaplanmıştır. Sistem parametreleri $\alpha_{Mo_2C/Mo} = 10 - 4\mu m^2s$ ; $\beta_{Cu/Mo} = 5 \times 10 - 3\mu m^2s$ olarak alınmıştır.	58
Şekil 4.14 : Cu tabaka kalınlığının Mo <sub>2</sub> C'nin radyal büyümesine olan etkisi (grafenin olduğu durumda). Mo <sub>2</sub> C kristal yarıçapları farklı Cu tabaka kalınlıkları için Eşitlik (4.31) ile kristal kalınlıkları ise Eşitlik (4.19) yardımıyla hesaplanmıştır. Sistem parametreleri $\alpha_{Surf.Mo} = 5 \times 10 - 2\mu m^2s$ , $\beta_{Cu/Mo} = 5 \times 10 - 3\mu m^2s$ , $\beta_{G/Mo} = 5 \times 10 - 6\mu m^2s$ , ve $R_o = 30 \mu m$ olarak alınmıştır.	61
Şekil 4.15 : Üç sıcaklık (1090 °C, 1100 °C, 1110 °C) ve 128 ve 144 dakikalık büyütme süresi kullanılarak sentezlenen Mo <sub>2</sub> C'lerin OM görüntüleri. (C3 bölgesi)	64
Şekil 4.16 : SEM görüntülerindeki ölçek 100 µm'dir. Mo <sub>2</sub> C kristalleri artan sıcaklık ve süre ile birbirlerine dokunmaya başladığı görülmektedir.	64
Şekil 4.17 : 64 dakika süreyle yapılmış olan deneylerin mozaik görüntüleri.	65
Şekil 4.18 : Dönüşmemiş Mo <sub>2</sub> C kristallerinin alanı $1 - \xi$ , büyümekte olan Mo <sub>2</sub> C çekirdeklerinin farklı sıcaklık (1090 °C, 1100 °C, 1110 °C, 1130 °C) ve sürelerde (8, 16, 32, 64 ve 80 dk) yapılan deneylerin neticesinde hesap edilmiş ve ters çevrilerek iki kez logaritma içerisine alınarak ters homolog sıcaklığa göre fonksiyonu çizdirilmiştir.	66

Şekil 4.19 : WC kristallere ait (a,b) SEM görüntüleri (c,d,e) EDS haritaları, TaC kristallere ait (f,g) SEM görüntüleri (h,i,j) EDS haritaları, VC yapılarına ait (k) SEM görüntüsü (l,m) EDS haritaları. .... 67



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 2.1 : GMK'lerin temel fiziksel özellikleri.....	4
Çizelge 3.1 : Proses gazlarının etkisi için tamamlanmış deney setleri.....	36
Çizelge 4.1 : Mo'nun Cu ve Mo <sub>2</sub> C tabakaları içindeki hesaplanmış akı şiddetleri..	59





## KISALTMALAR

- AFM** : Atomik Kuvvet Mikroskobu  
**EDS** : Enerji Dağılım Spektrometresi  
**GMK** : Geçiş Metal Karbürleri  
**KBÇ** : Kimyasal Buhardan Çöktürme  
**MFC** : Kütle Akış Kontrolü (Mass Flow Controller)  
**OM** : Optik Mikroskop (Optical Microscopy)  
**SEM** : Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)  
**TEM** : Geçirimli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscopy)  
**XRD** : X-ışını Kırınımı (X-ray Diffraction)  
**XPS** : X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (X-ray Photoelektron Spectroscopy)







## SEMBOL LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
----------	----------

$q$	Akı şiddeti
$\zeta$	Çözünürlük gradyanı
$D$	Difüzivite
$\chi$	Mol fraksiyonu
$J$	Akı
$t$	Zaman
$V$	Hacim
$A$	Alan
$h$	Kalınlık



## RESİM LİSTESİ

### Sayfa

- Resim 3.1 : (a) AISI 4140 çeliğinden üretilmiş panç (b) 800 °C de 3 saat tutulduktan sonra yağa daldırılarak sertleştirilmiş panç (c) Mo folyodan panç yardımıyla kesilen dairesel folyolar. ....30
- Resim 3.2 : Tez kapsamında yapılacak çalışmalar için tasarlanmış ve üretilmiş olan ABKBC sistemi.....32
- Resim 3.3 : Tez kapsamında yapılacak çalışmalar için tasarlanmış ve üretilmiş olan ISKBÇ sistemi.....33



## 1. GİRİŞ

Grafenin keşfedilmesinden sonra [1], iki-boyutlu (2B) malzemeler, kendilerine özgü yapılarından ve 3B yapılarından farklı olarak sahip oldukları özelliklerden dolayı çoğu araştırmanın ilgi odağı olmuştur [2]–[7]. 2B malzemelere en son dahil olan üye ise 2B Geçiş Metal Karbürleri (GMK)'dir [8]. Yüksek mukavemet [9], sertlik [10], yüksek sıcaklıklarda korozyon direnci [11], kimyasal stabilite [12] ve süperiletkenlik [13] gibi özelliklerinden dolayı 2B GMK'ler elektrokimyasal bataryalar [14], [15], süperkapasitörler [16], [17], elektromanyetik kalkanlama [18], [19], ileri elektronikler gibi birçok uygulama alanında üstün performans sergileme potansiyeli taşıdıkları için dikkat çekmektedirler. Günümüzde 2B GMK'lerin sentezinde sıklıkla yukarıdan aşağı (MAX fazının seçici dağılması) ve aşağıdan yukarı (kimyasal buhardan çöktürme) oluşturma teknikleri kullanılmaktadır

İlk sentez yönteminde, 2B GMK yapraklar, MAX adı verilen üçlü bileşikten (ternary compound) belirli atomik katmanların (A) seçici bir şekilde asit ile dağılması ile elde edilmektedir. MAX fazları adı verilen katmanlı prekürsörlerde, M geçiş grubu metalini (Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo gibi); A ise periyodik tablodaki grup 13, 14 elementlerini; X ise karbon ya da azotu temsil etmektedir [2]. Dolayısıyla MAX fazlarından sentezlenmiş olan 2B GMK'lere MXene adı verilmiştir [20]. Her ne kadar 2B nanoyapraklar kompozit, elektrokimyasal batarya ve süperkapasitör uygulamalarında yüksek verim ve üstün performans göstermiş olsalar da [2-4], [14], [15]; kimyasal olarak elde edilen nanoyaprakların; genellikle yanal boyutlarının küçük, kusur oranının yüksek, kalınlığı değişken olması ve sentezde kullanılan agresif kimyasallardan dolayı F, OH ve diğer oksijenli gruplara sahip olması, özgün (intrinsic) özelliklerinin çalışılmasında ve ileri elektroniklerde kullanılmalarında kısıt teşkil etmektedir [2-4].

2015 yılında, Xu ve arkadaşları yanal alanı büyük, birkaç nanometre kalınlığında 2B  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C kristallerini KBC yöntemi ile sentezlemeyi başarmış ve iki boyutta süperiletken özelliklerini incelemişlerdir [11]. Süperiletkenlik özelliğinin manyetik alan yönüne bağlı olarak güçlü bir anizotropi gösterdiğini ve kristal kalınlığı ile doğrudan ilişkili olduğunu göstermişlerdir.

KBÇ, her ne kadar büyük yanal alanlı, yüksek kalitede 2B  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C sentezlemek için umut veren bir yöntem olsa da tekrarlanabilir bir şekilde morfoloji kontrolünün sağlanabilmesi için KBÇ proses parametrelerinin etkilerinin sistematik çalışmalar ile anlaşılması ve bu 2B kristallerin büyüme mekanizmalarının aydınlatılması gerekmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı, KBÇ proses parametrelerinin oluşan yapıya etkilerini sistematik çalışmalar ile araştırmak; 2B  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C kristallerinin büyüme kinetiğini inceleyerek ve aktivasyon enerji hesapları ile domine eden mekanizmaları belirlemek ve bunların sonucunda oluşturulan matematiksel modeller ile 2B malzemelerin KBÇ yöntemi ile morfoloji kontrolüne ışık tutmaktır.



## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

### 2.1 Geçiş Metal Karbürleri

Geçiş Metali Karbürleri (GMK) oluşumu periyodik tabloda oldukça kapsamlıdır. Rh, Ir, Pd ve Pt elementleri haricinde tüm geçiş metallerinin karbür yapıları bulunmaktadır. Karbon atomlarının metal kafes yapı içerisindeki arayerlere yerleşmesiyle oluşan bileşiklerdir. GMK'lerin arasında termodinamik açıdan stabil olmaları sebebiyle öne çıkanlar; 4, 5 ve 6 nolu grupları arasında bulunan elementlerin oluşturduğu GMK'lerdir. Geçiş metallerinin yaygın olarak oluşturdukları karbürler Şekil 2.1'de verilmiştir.

IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
TiC	V <sub>2</sub> C V <sub>4</sub> C <sub>3</sub> V <sub>6</sub> C <sub>5</sub> V <sub>8</sub> C <sub>7</sub> VC	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> Cr <sub>7</sub> C <sub>6</sub> Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Mn <sub>23</sub> C <sub>6</sub> Mn <sub>15</sub> C <sub>4</sub> Mn <sub>3</sub> C Mn <sub>5</sub> C <sub>2</sub> Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> C Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> C	Co <sub>3</sub> C Co <sub>2</sub> C	Ni <sub>3</sub> C
ZrC <sub>1-x</sub>	Nb <sub>2</sub> C Nb <sub>3</sub> C <sub>2</sub> NbC Nb <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	Mo <sub>2</sub> C Mo <sub>3</sub> C <sub>2</sub> MoC <sub>1-x</sub> MoC	TcC	RuC	Rh	Pd
HfC <sub>1-x</sub>	Ta <sub>2</sub> C Ta <sub>3</sub> C <sub>2</sub> TaC Ta <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> C WC <sub>1-x</sub> WC	Re <sub>2-4</sub> C ReC	OsC	Ir	Pt

Şekil 2.1 : Geçiş metal karbürleri ve periyodik tablodaki yerleri [21].

GMK'ler çok yüksek erime noktalarına (2000-4000 °C) sahip olmakla birlikte, mikrosertlik değerleri 2000-3000 kg mm<sup>-2</sup> arasındadır ve bu sebeple sertlik tablosunda alümina ve elmas arasında bulunurlar. Aynı zamanda korozyona olan dirençleri çok yüksektir, yüksek sıcaklıklardaki dayanımları da oldukça fazladır. Bunların yanı sıra GMK'ler termal katalitik ve elektrokatalitik özelliklere sahiptir.

GMK'lerin sentez yöntemi sahip oldukları yapıyı değiştirmektedir; yığın (3B) yapıya sahip GMK'leri elde etmek için kullanılan sentez yöntemleri, 2B GMK'leri sentezlemek için kullanılan yöntemlerden farklıdır. Sentez yöntemi, elde edilen malzemenin yapısını değiştirir ve farklı yapılardaki GMK'leri aynı kimyasal

kompozisyona sahip olsalar bile farklı özellikler sergilemektedir. Bu özellikler de GMK'lerin kullanım alanlarını belirlemektedir.

## 2.2 Geçiş Metal Karbürlerinin Özellikleri ve Uygulama Alanları

GMK'lerin hem bilim dünyasının hem de endüstrinin ilgisini çeken birçok özellikleri bulunmaktadır. GMK'ler oda sıcaklığında kimyasal olarak stabil olmakla birlikte, birçok konsantre asit ve baz solüsyonlarına dayanıklı oldukları için Pt ve Pt bazlı elektrotların kullanıldığı elektrokatalitik reaksiyonlarda yer almakta ve maliyet açısından kıyaslandıklarında Pt ve Pt bazlı malzemelere göre oldukça üstün kalmaktadırlar. Yakıt pili reaksiyonlarında, hidrojen üretim reaksiyonunda, oksijen redüksiyon reaksiyonunda özellikle WC, Mo<sub>2</sub>C aşınmaya dayanıklı oldukları için Pt elektrotlara alternatif olarak gösterilmektedir [22]. GMK'lerin erime noktası, oda sıcaklığındaki mikrosertlik değerleri ve öz direnç değerleri, süperiletkenlik geçiş sıcaklıkları gibi ilgi çekici, üstün bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : GMK'lerin bazı fiziksel özellikleri.

GMK	T <sub>M</sub> (°C) [10]	Vickers Mikro Sertlik Değerleri (kg.mm <sup>-2</sup> ) [23]	Özdirenç (μΩ.cm) [23]	Süperiletkenlik Geçiş Sıcaklığı (K)
ScC	-	2720	274	-
TiC	3067	3200	68	-
VC	2648	2600	60	5.45 [24]
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	1810	1300	75	-
Mo <sub>2</sub> C	2690	1500	71	2.85 [11]- 8.1 [25] - 10 [13]
WC	2776	2400	22	2.95 [25] - 10 [13]
NbC	3600	2000	74	11.1 [26]
TaC	3983	1800	30	6.8 [27] - 10.1 [13]
HfC	3928	2600	109	-
ZrC	3420	2700	43	-

GMK'lerin en temel özelliği yüksek erime noktalarıdır. Birçok GMK 3000 °C ve üzerinde erimektedir. GMK'lerin arasında erime noktası en yüksek olan bileşik TaC olmakla birlikte erime noktası 3983 °C'dir (Çizelge 2.1). Erime noktalarının çok yüksek olması sebebiyle refrakter uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır.



GMK'lerin endüstride geniş uygulama alanı bulmasını sağlayan diğer önemli özelliği, sahip oldukları sertlik değeridir. Sertlik değerleri sebebiyle GMK'ler, kesici takımlarda kullanılmaktadır. Özellikle üretim maliyeti elmas veya silisyum karbürüne göre daha avantajlı olduğu için GMK'ler bu açıdan tercih edilmektedir. Bununla birlikte GMK'ler pres kalıbı malzemesi, maden arama ekipmanlarının delici, kazıcı uçlarında kullanılmakta, kısacası deformasyona dayanıklı özelliklere sahip oldukları için, buna yönelik her uygulamada sıklıkla kullanılmaktadırlar [10].

GMK'lerin özdirenç değerleri düşük olduğu için iletken sınıfta yer almaktadırlar. Bu sebeple birçok GMK yapıya metal benzeri seramik de denmektedir [23]. Aynı zamanda bazı GMK'lerin süperiletken özellik sergilediği bilinmektedir ve süperiletkenlik geçiş sıcaklıkları Çizelge 2.1'de verilmiştir.

GMK'lerin sahip oldukları özellikleri sebebiyle birçok endüstriyel alanda kullanılmakta ve her geçen gün bilim insanları tarafından taşıdıkları potansiyellerin hangi alanlarda uygulanabileceği keşfedilmektedir. Sahip oldukları özellikler ise GMK'lerin yapısına bağlıdır ve malzemelerin yapısını sentez yöntemleri belirlemektedir. Bundan dolayı bu malzemelerin sentez yöntemlerinin anlaşılması, yapının kontrollü üretimi için çok önemlidir.

### **2.3 Geçiş Metal Karbürlerinin Sentez Yöntemleri**

GMK'lerin birçok sentez yöntemi bulunmaktadır. Bu sentez yöntemlerinden endüstride en sık kullanılan yöntemleri iki ayrı başlık altında incelenecektir. Yığın (3B) GMK elde edilen yöntemler ve 2B GMK elde edilen yöntemler olarak sentez yöntemleri incelenmiştir. Her ne kadar 2B GMK yöntemlerinin proses parametreleri değiştirildiğinde 3B GMK elde edilebilecek olsa da bu yöntemler 2B GMK sentez yöntemleri başlığı altında verilmiştir.

#### **2.3.1 Yığın (3B) GMK sentez yöntemleri**

##### **2.3.1.1 Toz metalurjisi ile sentez yöntemi**

Toz metalurjisi teknikleri kullanılarak elde edilen GMK'ler genelde polikristal yapıya sahiptir. Bu sentez yönteminde genel olarak çok yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Metal ya da metal hidrit tozlarının karbon ile reaksiyonu sonucunda GMK eldesi en sık kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde GM tozları, karbon tozları ile hidrojen (H<sub>2</sub>)

gazı altında, inert gazlar altında ya da vakum altında reaksiyona sokularak GMK tozları elde edilir [23, 28].

Benzer bir şekilde metal tozu yerine metal oksit tozu kullanılarak GMK tozu elde edilebilir. Sentez esnasında hidrokarbon gazı geçirildiği yöntemler de mevcuttur [10].

### **2.3.1.2 Tek kristal GMK sentez yöntemi**

Tek kristal GMK'ler yüzer bölge yöntemi (float zone method) ya da Verneuil tekniği yöntemi ile elde edilebilmektedir. Tek kristal WC, Co elementinin WC ile karıştırılıp eritilmesi ile elde edilir. Co kullanılmasının amacı, WC'nin erime noktasını düşürmektir. Eritilen karışım belirlenmiş proses parametreleri uygulandıktan sonra dondurulur ve hidroklorik asit (HCl) yardımıyla Co elementi yapıdan uzaklaştırılır. Bu sayede WC tek kristal elde edilmiş olur [10, 29, 30].

Aynı zamanda Verneuil tekniği kullanılarak Mo<sub>2</sub>C, TiC, ZrC ve NbC tek kristalleri başarıyla elde edilmiştir. Yöntem metal karbür tozlarının yukarıdan dökülerek alevden ya da elektrikli fırın ortamından geçirilerek eritilip aşağıda biriktirilmesi olarak özetlenebilir. Verneuil tekniği, tek GMK kristallerinin büyük boyutta sentezi için uygun değildir ve elde edilen kristallerin milimetre boyutunda olduğu ve çoğu zaman yöntemin doğası gereği çatladığı raporlanmıştır [10].

### **2.3.2 2B GMK sentez yöntemleri**

2B GMK sentez yöntemleri özellikle grafenin başarıyla sentezlenmesinden sonra, bu sentez yöntemlerinin GMK'lere uygulanması ile keşfedilmiştir. Grafenin yığın yapısı olan grafitten ayrılması ile başlayan 2B malzemelere olan ilgi, her malzemenin 2B olarak sentezlenebilmesi için ciddi bir zemin hazırlamıştır. Grafenin yaş kimya metotları ile yukarıdan aşağıya sentezlenebilmesi ve aynı zamanda KBÇ gibi yöntemlerle aşağıdan yukarıya sentezlenebilmesi, birçok özelliğinin değişmesini ve farklı uygulama alanlarında kullanılabilmesini sağlamıştır. Grafen ile biriken bu tecrübe önce Geçiş Metal Dikalkojenitlerine (GMD), hegzagonal bor nitrüre (hBN) uygulanmış ve 3B yapıları ile kıyaslandığında 2B yapılarının çok farklı özellikler gösterdiği anlaşılmıştır.

Geçtiğimiz son 10 yılda ise 2B GMK'lerin üretimi başarıyla sağlanmış ve 2B GMK'lere yönelik araştırmaların önü açılmıştır. Grafene benzer bir şekilde temel iki yöntem olan yaş kimya ve KBÇ yöntemleri ile üretilmektedir. Aynı zamanda birçok

malzemede olduğu gibi fiziksel buhardan biriktirme yöntemi ile üretimleri de mümkündür.

### **2.3.2.1 Fiziksel buhardan biriktirme yöntemi**

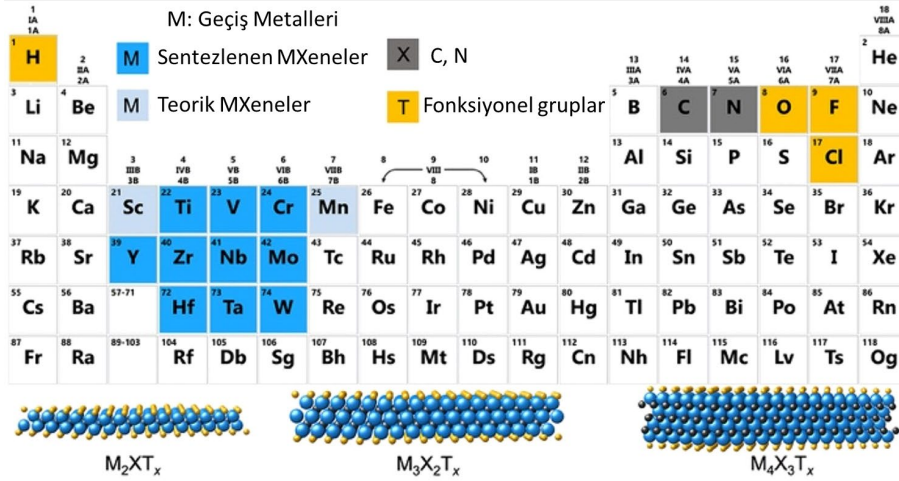
Fiziksel buhardan biriktirme yöntemi ile GMK'lerin ince film olarak elde edilmesi en sık kullanılan metotlardan birisidir. Bir kaynaktan (GM hedef malzemelerinden; Mo, W, Ta) sökülen atomların bir yüzeyde biriktirilmeden önce bir hidrokarbon gazı ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  gibi) ile karbürize edilerek GMK elde edilmesi ile sağlanır.

Diğer bir fiziksel buhardan biriktirme yöntemi ise magnetron sıçratma yöntemidir. GM hedeften plazma yardımıyla atomlar sökülerek ortama hidrokarbon kaynağı verilmesi ve o hidrokarbon kaynağının da elementlerine plazma vasıtasıyla parçalanması sayesinde bir alttaş üzerine GMK olarak biriktirilmesi olarak özetlenebilir. Bir diğer yöntem ise doğrudan GMK hedeften Ar gazının plazmasıyla alttaş üzerine 2B GMK film biriktirilmesidir [10, 23].

Bu yöntem 2B GMK film elde edilmesi için endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılsa da elde edilen filmlerin kristallliği, saflığı, sürekliliği her proste farklılık gösterebilir. Aynı zamanda kaliteli kaplamalar elde edilebilmesi için çok düşük vakum seviyeleri gerekmektedir. Her kaplama prosesinde de aynı vakum seviyesinin elde edilebilmesi mühendislik açısından zor olduğundan dolayı yöntemin tekrarlanabilirliği düşüktür [10, 23].

### **2.3.2.2 Yaş kimya yöntemleri**

2B GMK yapraklar, yaş kimya yöntemi ile ilk kez 2011 yılında MAX fazı malzemelerden seçici dağlama yöntemi ile elde edilmiştir [20]. Elde edilen  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  yapraklara "nanokristal" denmiştir. Bu sentez yönteminde başlangıç malzemesi olarak MAX fazı adı verilen katmanlı, birbirini tekrar eden, belirli bir atomik tabakalardan oluşan malzemeler kullanılmaktadır (Şekil 2.2). Şekil 2.2'den görülebileceği gibi, MAX fazı malzemelerinde M, GM'leri, A periyodik tablonun IIIA ve IVA grubu elementlerinden birisini (Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb), X ise karbon ya da azot elementini temsil etmektedir. MAX fazı malzemelerinden A katmanı, seçici bir şekilde asit yardımıyla uzaklaştırılır ve birbirini tekrar eden MX yaprakları elde edilmiş olur.



Şekil 2.2 : MAX fazını oluşturan elementlerin periyodik tablodaki yerleri ([31]'den uyarlanmıştır).

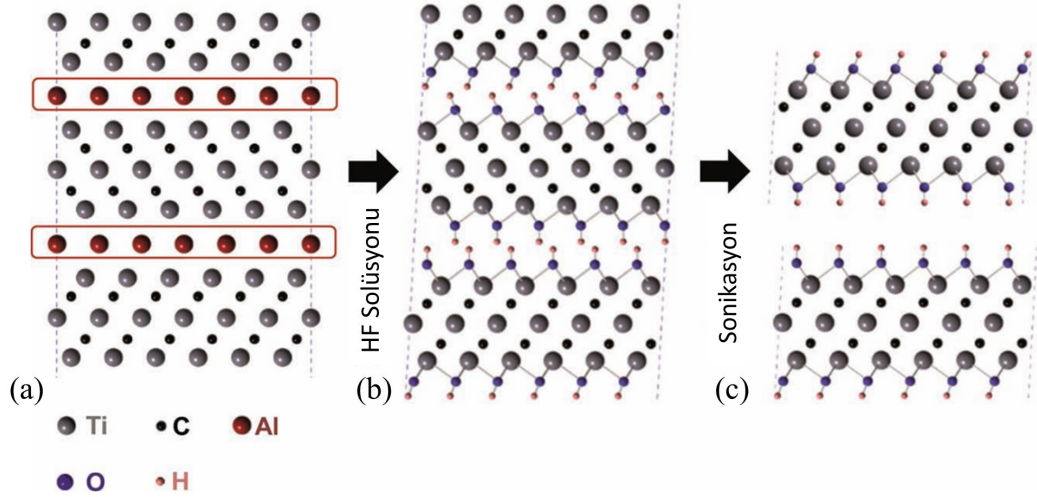
Grafene ithafen bu 2B GMK yapraklara MXene adı verilmiştir. Şimdiye kadar sentezlenmiş olan MXeneler Şekil 2.2'de koyu mavi renkte, teorik olarak mümkün olanlar ise açık mavi renkte gösterilmiştir. MXeneler genel olarak  $M_{n+1}X_nT_x$  formülü ile gösterilirler.  $M_2XT_x$ ,  $M_3X_2T_x$  ya da  $M_4X_3T_x$  formunda elde edilirler. Bu formülde T grubu, yaş kimya yöntemlerinden kaynaklanan yüzeyde bulunan fonksiyonel grubu temsil eder ve H, O, F, Cl gibi elementlerden oluşur [31].

MAX fazından MXene yapraklar üretilirken gerçekleşen reaksiyon basamakları şu şekilde verilmiştir:

1.  $M_{n+1}AX_n + 3HF = AF_3 + M_{n+1}X_n + 1.5H_2$
2.  $M_{n+1}AX_n + 2H_2O = M_{n+1}X_n(OH)_2 + H_2$
3.  $M_{n+1}X_n + 2HF = M_{n+1}X_nF_2 + H_2$

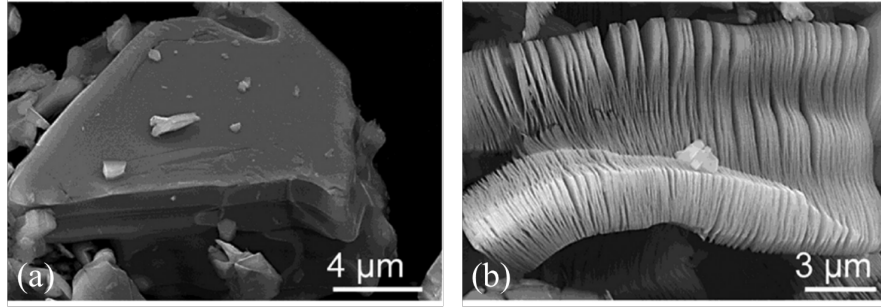
1 nolu basamak en temel basamaktır ve devamında 2 ve 3 nolu reaksiyon basamakları tarafından takip edilir. Reaksiyon basamaklarından görülebileceği gibi MXene sentezinde HF kullanıldığı için elde edilen 2B GMK yapılarda -F grubu bulunmaktadır [32]. Bu alandaki en popüler 2B GMK yapraklar  $Ti_3AlC_2$  MAX fazından sentezlenen  $Ti_3C_2T_x$  MXeneler olduğu bilinmekte ve sergilediği üstün performanstan dolayı birçok çalışmada yer almış ve birçok bilim insanı tarafından incelenmiştir [3, 4, 15, 20, 31]–36].

$Ti_3C_2T_x$  eldesine ait yöntemin akış şeması Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3 :  $Ti_3AlC_2$ 'e ait eksfolasyon prosesi (a)  $Ti_3AlC_2$  yapısı (b) Al atomlarının HF ile reaksiyonundan sonra -OH gruplarıyla yer değiştirmesi (c) Hidrojen bağlarının metanolde sonike edilmesinden sonra birbirlerinden ayrılması.

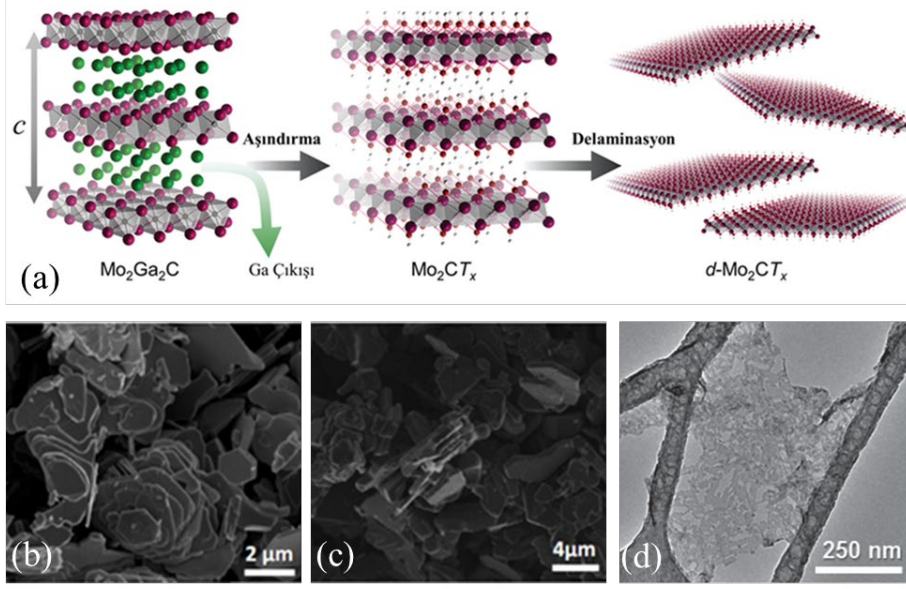
Şekil 2.3 incelendiğinde kırmızı renkle gösterilen Al atomları gri renkli Ti atomlarının tabakaları arasında bulunmaktadır. HF ile dağlandıktan sonra Al atomları yapıdan uzaklaşır ve boşta kalan bağlara -OH grupları bağlanır (Şekil 2.3b). Bu aşamadan sonra yaprakların birbirlerinden ayrılabilmesi için solüsyon sonike edilir ve delamine  $Ti_3C_2T_x$  yapılar elde edilir [20], [32].  $Ti_3AlC_2$  MAX fazının,  $Ti_3C_2T_x$ 'in SEM görüntüleri Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4 : SEM görüntüleri (a)  $Ti_3AlC_2$  (b)  $Ti_3C_2T_x$  [32].

Şekil 2.4a'daki  $Ti_3AlC_2$  tozları oda sıcaklığında 2 saat %50 lik HF solüsyonuyla karıştırılmış ve yapısındaki Al uzaklaştırılarak Şekil 2.4b'deki  $Ti_3C_2T_x$  yaprakları elde edilmiştir.

2016 yılında Halim ve arkadaşları ilk kez  $Mo_2CT_x$  yapraklarını  $Mo_2Ga_2C$  MAX fazını kullanarak başarıyla sentezlemişlerdir [37]. Şekil 2.5'te hidroflorik asit (HF) kullanılarak  $Mo_2Ga_2C$ 'den  $Mo_2CT_x$  sentezine yönelik akış şeması ve taramalı elektron mikroskop görüntüleri (SEM) ve geçirimli elektron mikroskop görüntüleri (TEM) verilmiştir.



Şekil 2.5 : (a) Mo<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>C'den HF yardımıyla Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> yapraklarının elde edilmesi (b) Mo<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>C'ye ait SEM görüntüsü (c) Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub>'e ait SEM görüntüsü (d) Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub>'e ait TEM görüntüsü [37].

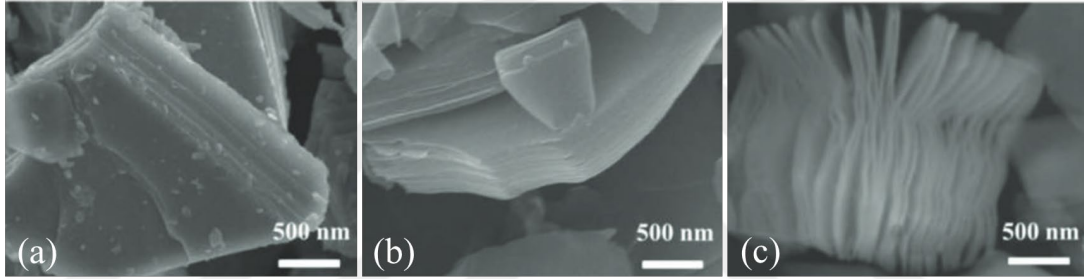
Şekil 2.5'te Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> yapraklarının sentezi ve delaminasyonu gösterilmiştir. Ga tabakası HF yardımıyla yapıdan seçici dağlanarak uzaklaştırılmıştır. Sentez yönteminde 3 M lityum florür tuzu (LiF), 12 M HCl ile karıştırılmıştır. 20 ml'lik solüsyona 1 gram Mo<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>C eklenmiştir. Karışım 35 °C'deki yağ banyosuna daldırılmış ve 16 gün boyunca karıştırılmıştır. Sonra karışımın pH'ı istenilen değere getirildikten sonra filtre edilmiştir. Yine aynı çalışmada alternatif olarak solüsyon olarak 14 M HF solüsyonu kullanılmış ve sentez 55 °C'de 6 gün sürmüştür. Benzer şekilde solüsyonun pH'ı istenilen seviyeye gelene kadar santrifüj edilerek asitten arındırılmıştır. Asit arındırma işleminden sonra delamine Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> (d-Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub>) yaprakların elde edilebilmesi için sonikasyon işlemi uygulanmıştır. LiF ve HCl karışımı ile üretilen Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> yaprakların daha az kusurlara sahip olduğu raporlanmış ancak bununla birlikte sentez süresinin daha uzun olduğu raporlanmıştır [37].

Mo<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>C'nin morfolojisi Şekil 2.5b'deki SEM görüntüsünde görülmektedir. Ga tabakası dağlandıktan sonra elde edilen Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> yaprakların SEM görüntüsü ise Şekil 2.5c'de verilmiştir. TEM görüntüsü incelendiğinde ise (Şekil 2.5c) elde edilen 2B yaprakların asit tarafından zarar gördüğü ve kusurlarının olduğu anlaşılmaktadır. Bu SEM görüntülerinden Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> yapraklarının diğer MXenelere kıyasla daha az yüzey alanının olduğu raporlanmıştır. Bunun ana sebebi olarak da Mo<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>C prekürsörü ile senteze başlanması olarak belirtilmiştir. Fakat buna rağmen 2 μm kalınlığındaki



Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> tabaka Li-iyon batarya anodu olarak, 1 M'lık sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) solüsyonunda yüksek volümetrik kapasite göstermiş (2 mV s<sup>-1</sup> potansiyel fark altında 700 F cm<sup>-3</sup>) aynı zamanda 10000 şarj/deşarj çevriminden sonra kapasite kaybı yaşamadığı ve yapısında bir degradasyon olmadığı raporlanmıştır [37].

Literatürdeki diğer bir çalışma, Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> yaprakların yüzey alanını arttırmak amacıyla farklı bir prekürsör kullanılarak üretilmesini ve Li-sülfür (Li-S) batarya anodu olarak kullanılmasını amaçlamıştır [38]. Çalışmada Lv ve arkadaşları yalnızca Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> sentezlemekle kalmamış aynı zamanda ilk kez Mo<sub>2</sub>SnC MAX fazını sentezlemişlerdir. Mo<sub>2</sub>SnC tozunu 3 gün boyunca 60 °C'de HF solüsyonu içerisinde karıştırarak Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> elde etmişler ve asitten arındırılıp istenilen pH değerine getirilmiştir. Üretilen MAX ve MXenelere ait SEM görüntüleri Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6 : SEM görüntüleri (a) Mo<sub>2</sub>SnC (b) sonikasyon öncesi Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> yaprakları (c) sonikasyon sonrası Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> yaprakları [38].

Şekil 2.6a'da SEM görüntüleri bulunan Mo<sub>2</sub>SnC tozları, HF solüsyonunda bekletilip Sn katmanlarının yapıdan ayrılmasıyla Şekil 2.6b'deki Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> yaprakları elde edilmiştir. Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> yapraklarının katmanlı yapısı Sn ayrıldıktan sonra birbirinden ayrılmamaktadır. Yapıdaki esas değişim sonikasyon sonrasında anlaşılmaktadır. Eksfolasyonu başarıyla tamamlanmış yapıdaki her bir yaprağın kalınlığının yaklaşık 50 nm olduğu raporlanmıştır (Şekil 2.6c). Bu kalınlık, katmanlar arasındaki güçlü bağlardan dolayı tek katman Mo<sub>2</sub>C'ye değil birkaç katmana denk gelmektedir.

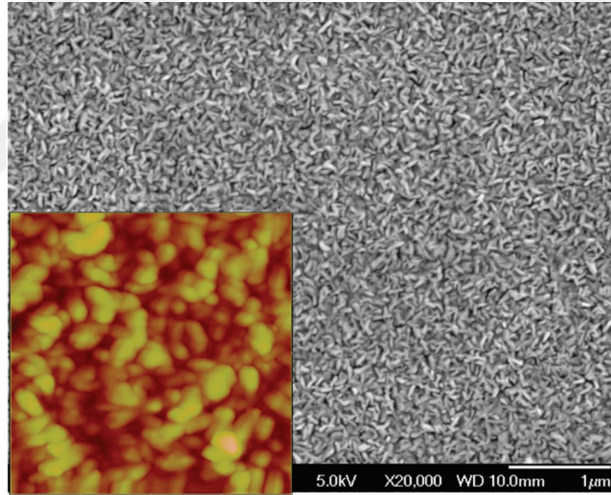
### 2.3.2.3 KBC yöntemi

Her ne kadar 2B nanoyapraklar kompozit, elektrokimyasal batarya ve süperkapasitör uygulamalarında yüksek verim ve üstün performans göstermiş olsalar da [2-4, 14, 15]; kimyasal olarak elde edilen nanoyaprakların; genellikle yanal boyutlarının küçük (Şekil 2.6), kusur oranının yüksek, kalınlığı değişken olması ve sentezde kullanılan agresif kimyasallardan dolayı F, OH ve diğer oksijenli gruplara sahip olması, intrinsik

özelliklerinin çalışılmasında ve ileri elektroniklerde kullanılmalarında kısıt teşkil etmektedir [2-4]. Özellikle mikroelektronik uygulamalarda kullanılan malzemelerin saflığı ve kristal açıdan kusursuz olması çok önem arz etmektedir.

Yaş kimya metotlarında farklı Mo<sub>2</sub>C yapıları elde edilebildiği gibi Mo<sub>2</sub>C yapıların KBC ile sentezinde de metodoloji olarak birbirinden çok farklı yaklaşım bulunmaktadır. Bunların bazıları yapısal olarak ne kadar farklı Mo<sub>2</sub>C elde edildiğini göstermesi amacıyla derlenmiştir.

Bahsedilen KBC yöntemlerinden birisi Wolden ve arkadaşları tarafından Mo<sub>2</sub>C filmlerini sentezlenmek için kullanılmış, Plazma Destekli Kimyasal Buhardan Çöktürme (PDKBÇ) reaktöründe MoF<sub>6</sub> gazı H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gazları ile geçirilirken plazma oluşturulmuş (200 W) ve silisyum altaşlar üzerine (100) MoO<sub>3</sub> çöktürülmesi sağlanmıştır [39]. MoO<sub>3</sub> kaplı Si altaşlar CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub> gazları altında 700 C’de karbürize edilerek Mo<sub>2</sub>C filmler elde edilmiştir. Elde edilen filmlere ait SEM ve AFM görüntüleri Şekil 2.7’de verilmiştir.

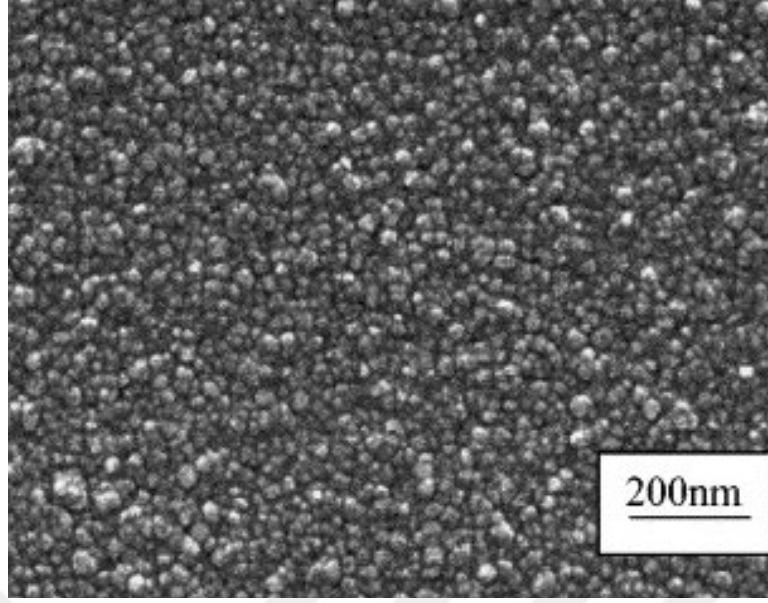


Şekil 2.7 : PDKBÇ yöntemi ve MoF<sub>6</sub> gazı kullanılarak elde edilen Mo<sub>2</sub>C filmlerinin SEM ve AFM görüntüsü [39].

Şekil 2.7’de görülebileceği gibi, bu metodoloji ile yanal alanı büyük olan filmler elde edilmesi mümkündür ancak AFM görüntüsünde sentezlenen yüzeyin çok pürüzlü olduğu görülmektedir. Aynı zamanda filmlerin 100-500 nm kalınlıkta olduğu, kalınlığın film boyunca değiştiği raporlanmıştır [39].

Diğer bir çalışmada ise yine Si altaş üzerinden (100) Mo(CO)<sub>6</sub> gazı geçirilerek nano-yapılı Mo<sub>2</sub>C film elde edilmesini çalışmışlardır [40] (Şekil 2.8).

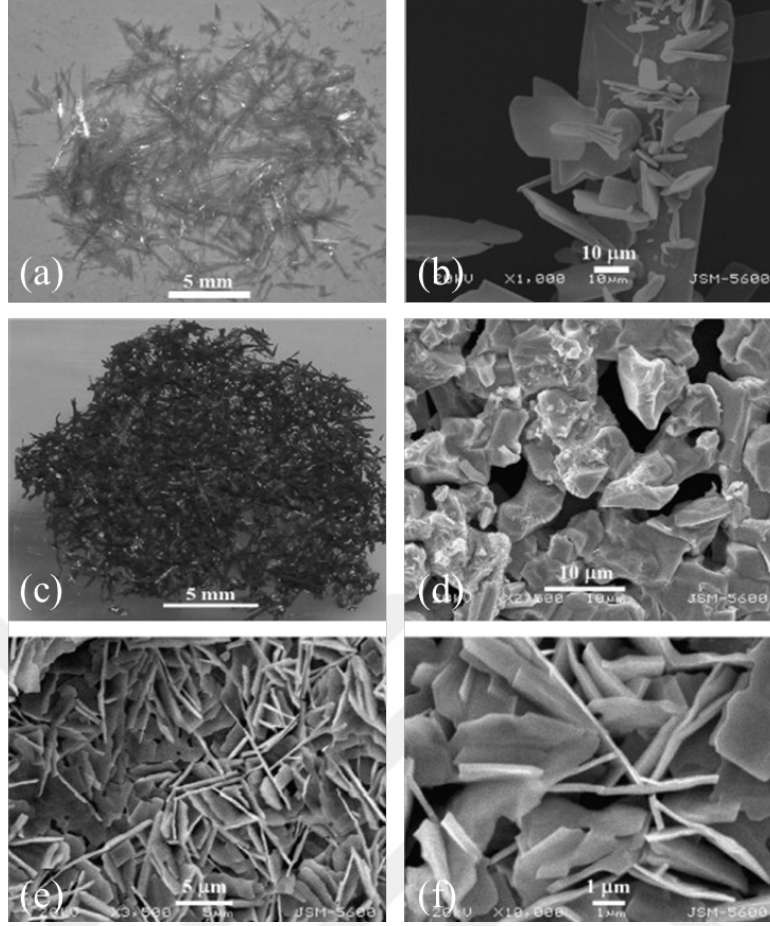




Şekil 2.8 : Si alttaş üzerinde büyütülen Mo<sub>2</sub>C filmlere ait SEM görüntüsü [40].

Şekil 2.8’de, Wolden ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya [39] benzer şekilde yüzey pürüzlülüğü çok fazla olan bir film birikimi olduğu görülmektedir. Bunun sebebinin başlangıçta hızlıca ısıtılan reaktörün, alttaş üzerinde küçük çekirdek adacıklarının oluşmasına sebep olduğu ve büyümenin bu çekirdekler üzerinden gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Bunu engellemek adına yavaş ısıtmanın çözüm olabileceğini ancak konvensiyonel ısıtma sistemlerinin bu filmlerin sentezine yeterli koşulları sağlayamadıklarını raporlamışlardır. Bununla birlikte elde edilen filmlerin kimyasal kompozisyonunun %86’sının Mo<sub>2</sub>C, %14’ünün MoO<sub>3</sub>’ten oluştuğunu, tamamı Mo<sub>2</sub>C’den oluşan film elde edemediklerini ve reaksiyonun çok hızlı gerçekleştiğini ve kalınlık kontrolünün başarılı olmadığı söylemişlerdir [40].

Diğer bir KBÇ yönteminde ise Cetinkaya ve Eroglu MoO<sub>3</sub> tozunu atmosferik basınçlı KBÇ sisteminde (ABKBÇ) MoO<sub>3</sub> tozunun süblimleşme noktasının (700 °C) üzerine çıkartarak Ar gazı altında buharlaştırıp süngersi bir yapı elde etmiştir [41]. Daha sonra bu yapı CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub> gazları ile karbürize edilerek biriktirilmiştir. SEM görüntüleri Şekil 2.9’da verilmiştir. Şekil 2.9’da 2B MoO<sub>3</sub> yaprakların birikerek oluşturduğu süngerimsi yapı ve bu yapının karbürizasyonu ile elde edilen Mo<sub>2</sub>C sünger yapıya ait görüntüler bulunmaktadır. Şekil 2.9b’de elde edilen 2B MoO<sub>3</sub> yaprakların SEM görüntüsü ve Şekil 2.9e ve Şekil 2.9f’de ise 2B Mo<sub>2</sub>C yaprakların SEM görüntüsü görülmektedir.



Şekil 2.9 : MoO<sub>3</sub> biriktirilmiş süngere ait (a) makro görüntü (b) SEM görüntüsü, MoO<sub>3</sub> süngerin karbürizasyonu ile elde edilen Mo<sub>2</sub>C süngere ait (c) makro görüntü (d) süngerin dış kısmının SEM görüntüsü (e-f) Mo<sub>2</sub>C süngerin iç kısmına ait SEM görüntüleri [41].

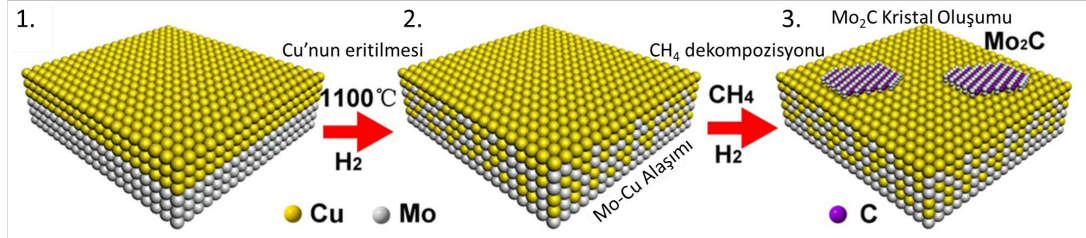
Bu ince yaprakların SEM görüntüsü, Şekil 2.9d'deki Mo<sub>2</sub>C birikimlerinin içinin açılmasıyla alındığı belirtilmiştir. Çalışmanın sonucunda her ne kadar ince yapraklar elde edilmiş olsa da bunlar ancak biriktirilen yapının merkezinde düzensiz bir şekilde bulunmaktadır [41].

KBÇ yöntemleri, kullandıkları alttaş, proses gazları, prekürsörler özetle proses parametreleri açısından birbirlerinden farklıdır bu sebeple elde edilen Mo<sub>2</sub>C yapılarının saflığı, kristalinitesi, sürekliliği, kalitesi gibi çok önemli özellikleri değişmektedir. Özellikle katı prekürsör kullanılan metotların, katı prekürsörün buharlaşma miktarının kontrol edilemeyeşi sebebiyle tekrarlanabilirliği zordur, MoF<sub>6</sub> [39] veya MoCl<sub>5</sub> [42] gibi prekürsörlerin kullanıldığı çalışmalar ise reaksiyon sonrasında toksik gazlar içerdiği için tehlikelidir.

Bu tez kapsamında eriyik metal katalizör kullanılarak Mo<sub>2</sub>C elde edilmiştir ve eriyik metal katalizör kullanılan literatürdeki çalışmalar aşağıdaki bölümde derlenmiştir.

### KBÇ sistemlerinde eriyik metal katalizör kullanarak Mo<sub>2</sub>C sentezleyen çalışmalar:

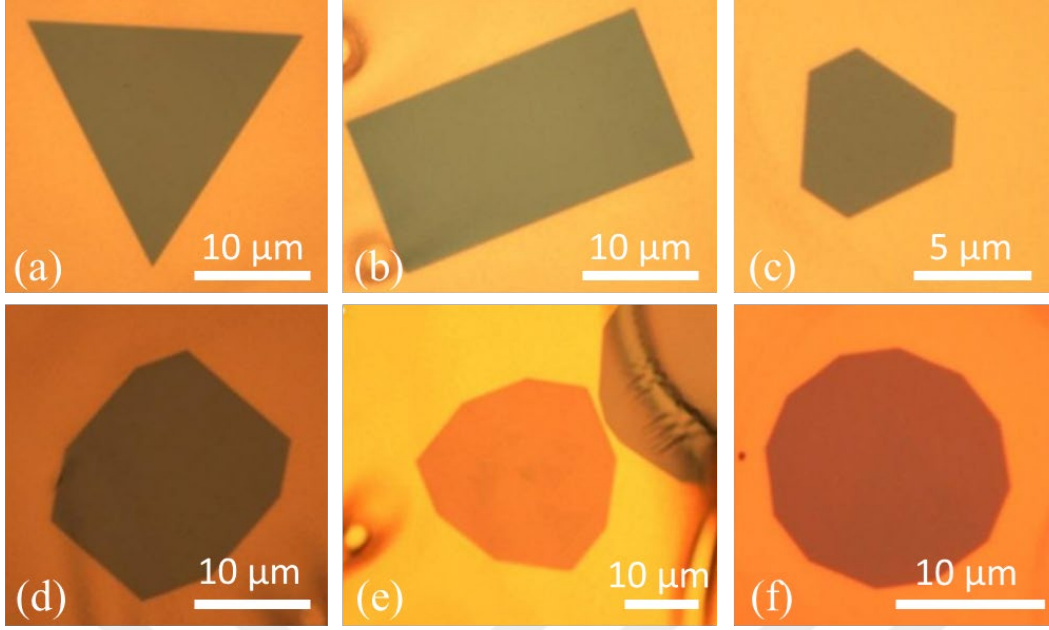
2015 yılında Xu ve arkadaşları 2B GMK sentezine yönelik birçok araştırmanın önünü açmış olan bir çalışma raporlamışlardır [11]. Yaptıkları senteze ait akış şeması Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10 : Eriyik metal katalizör kullanılarak 2B Mo<sub>2</sub>C sentezine ait akış şeması ([43]'ten uyarlanmıştır).

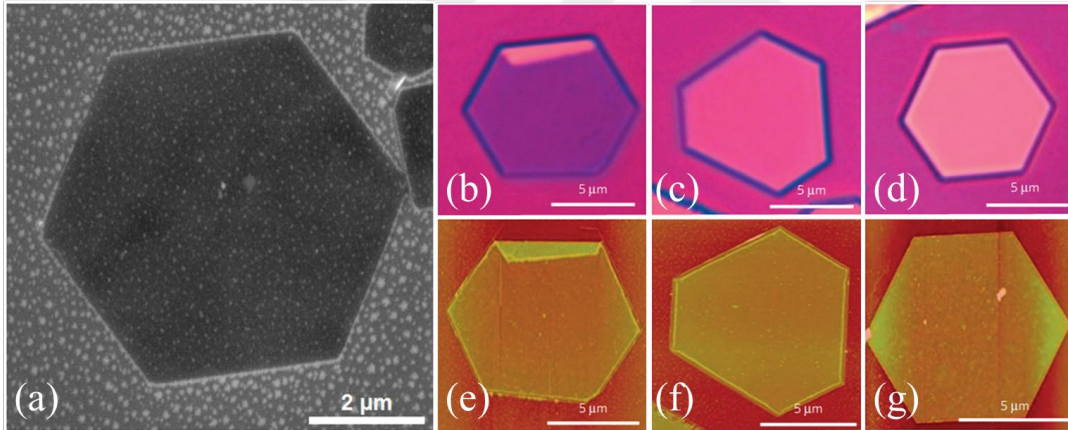
Şekil 2.10'daki atomik gösterimde sarı renkli atomlar Cu, beyaz renkli atomlar Mo, mor renkli atomlar ise C elementlerini temsil etmektedir. Mo folyo üzerine yerleştirilen Cu folyo KBÇ reaktörüne yüklenir ve Cu'nun erime sıcaklığının üzerine ( $T_{erime, Cu} \approx 1085 \text{ }^\circ\text{C}$ ) proses gazları ile çıkartılarak Mo-Cu alaşımı oluşturulur. Cu eritildikten sonra reaktöre hidrokarbon gazı (CH<sub>4</sub>) verilerek C atomlarının yüzeye adsorbe olması sağlanır ve Mo atomları, Mo-Cu alaşımı içerisinde yüzeye difüze olup C atomları ile 2B Mo<sub>2</sub>C kristallerini Cu alttaşı üzerinde oluşturur. Büyütme süreci tamamlandıktan sonra reaktör proses gazları altında oda sıcaklığına soğutulur ve numuneler karakterize edilir [11]. Xu ve arkadaşları bu yöntem ile ultra-ince kristal üretildiğini raporlamışlardır. Sentez sonrasında 2B Mo<sub>2</sub>C kristallerinin morfolojilerini OM, SEM ve AFM ile incelemişlerdir. OM görüntüleri Şekil 2.11'de verilmiştir.

Şekil 2.11'de şekilleri farklı 2B Mo<sub>2</sub>C kristalleri görünmektedir. Kristaller aynı proses parametrelerinde farklı şekillere sahip olabileceği gibi [11], proses parametreleriyle de şekil değişimi mümkündür [43]. Proses parametrelerinin değiştirilmesiyle Şekil 2.11'den görüldüğü gibi, üçgen (Şekil 2.11a), dikdörtgen (Şekil 2.11b), altıgen (Şekil 2.11c), sekizgen (Şekil 2.11d), dokuzgen (Şekil 2.11e) ve onikigen (Şekil 2.11f) elde edilmiştir. Proses parametreleri şekil ile birlikte kristallerin sahip oldukları kalınlığı da değiştirmektedir [11].



Şekil 2.11 : Farklı şekillere sahip Mo<sub>2</sub>C kristallerinin OM görüntüleri (a) üçgen (b) dikdörtgen (c) altıgen (d) sekizgen (e) dokuzgen (f) onikigen [11].

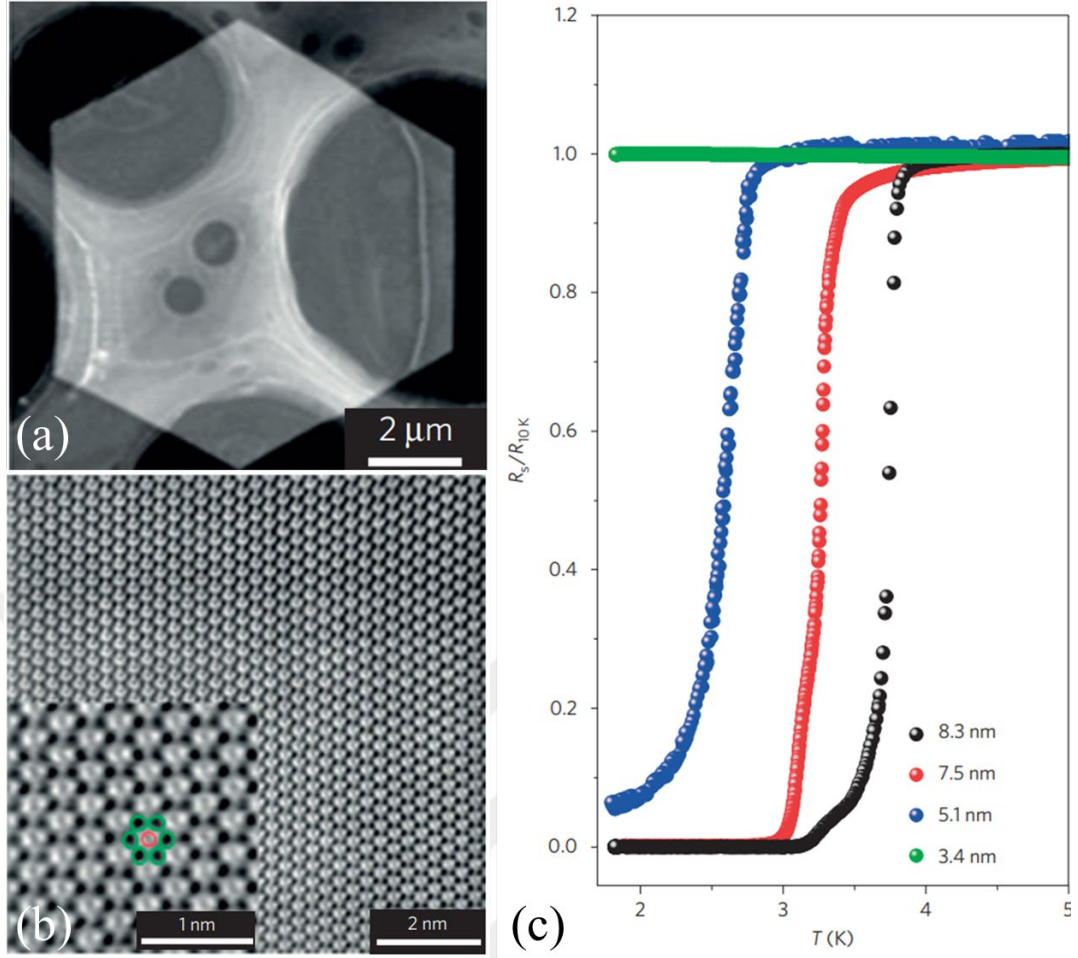
Şekil 2.12’de ise kristallere ait SEM, OM, AFM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 2.12 : 2B α-Mo<sub>2</sub>C kristallerine ait (a) SEM görüntüsü (b-d) OM görüntüleri (e-g) AFM görüntüleri ([11]’den uyarlanmıştır).

Şekil 2.12’ de altıgen şekle sahip kristallerin SEM, OM ve AFM görüntüleri verilmiştir. Kristaller AFM ile kalınlık ölçümü yapılabilmesi için SiO<sub>2</sub>/Si alttaşlara aktarılmıştır. Şekil 2.12e’deki kristalin kalınlığı 6.7 nm, 2.13f’deki 8.2 nm, 2.12g’deki 11.2 nm olarak ölçülmüştür [11].

Kristallerin Cu alttaştan aynı zamanda TEM gridlerine transfer edilmiş ve Şekil 2.13’te bulunan görüntüler alınmıştır.



Şekil 2.13 : (a) Altıgen 2B  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C kristallere ait TEM görüntüsü (b) Atomik seviyede elde edilmiş olan TEM analizi (C atomları kırmızı çembere alınarak gösterilmiş ve etrafında bulunan altı adet Mo atomu ise yeşil çembere alınarak gösterilmiştir (c) 2B  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C kristallerinin kalınlık-süperiletken özellik ilişkisini gösteren ölçüm grafiği ([11]'den uyarlanmıştır).

Şekil 2.13a ve b incelendiğinde Mo<sub>2</sub>C kristallerinin ortorombik yapıda, kusursuz bir şekilde oluştuğu, yapılarında bir safsızlık bulunmadığı ve kristalinitesinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Kristaller bu şekilde üretilebildiği için sahip oldukları süperiletkenlik gibi özelliklerin keşfedilebilmesinin önü açılmıştır. Sıcaklığa bağlı direnç ölçümleri Şekil 2.13c'de verilmiş ve aynı zamanda süperiletkenlik özelliğinin kristallerin kalınlığına bağlı olarak nasıl değiştiğini göstermişlerdir. Kristallerin kalınlıkları 3.4 nm ile 8.3 nm arasında değişmektedir. Kristal kalınlığı 3.4 nm olduğunda kristaller yalıtkan davranış sergilemekte, 7.5 nm ve üzerinde metal benzeri iletken özellikler sergilemektedir [11].

Aynı zamanda farklı sıcaklıklar, farklı büyütme süreleri ve proses gaz miktarları gibi parametreleri çalışmışlar ve geçirilen CH<sub>4</sub> miktarının azaltılmasıyla daha da ince

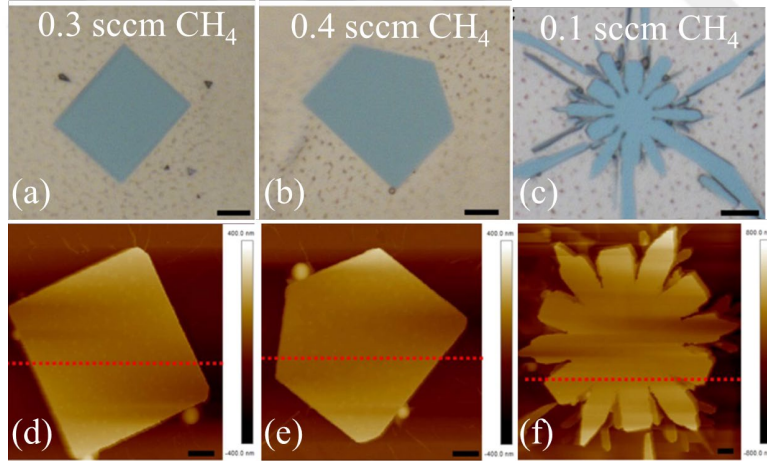


kristal elde edilebileceğini raporlamışlardır. Mo folyo yerine W ya da Ta folyo kullanılmasıyla ince WC ve TaC kristallerinin sentezinin mümkün olduğunu, kullandıkları sentez metodunun tekrarlanabilir, termal ve kimyasal stabilitesi yüksek kristal eldesini yüksek vakum ortamı gerektirmeden ABKBC yöntemi sağladıklarını belirtmişlerdir [11].

Xu ve arkadaşlarının 2015'te yapmış olduğu bu çalışma, 2B süperiletken fiziğinde kullanılabilecek malzemelere yönelik yeni bir sentez yöntemini literatüre katmış 2B GMK sentezinin eriyik metal katalizör kullanılarak KBC yöntemi ile üretilebileceğini raporlamıştır [11].

Bu çalışma, birçok bilim insanının ilgisini çekmiş ve 2B  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C kristalleri üzerine kapsamlı çalışmalar yapılmıştır [43]–[65]. Bu çalışmaların bazıları 2B  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C kristallerinin manyetik, süperiletkenlik gibi özelliklerini incelemekle birlikte, bazıları uygulama alanlarındaki performanslarını incelemektedir. 2015'teki ilk çalışmadan sonra [11] tamamlanan diğer önemli sentez ve proses parametrelerini çalışan diğer çalışmalar incelenmiştir.

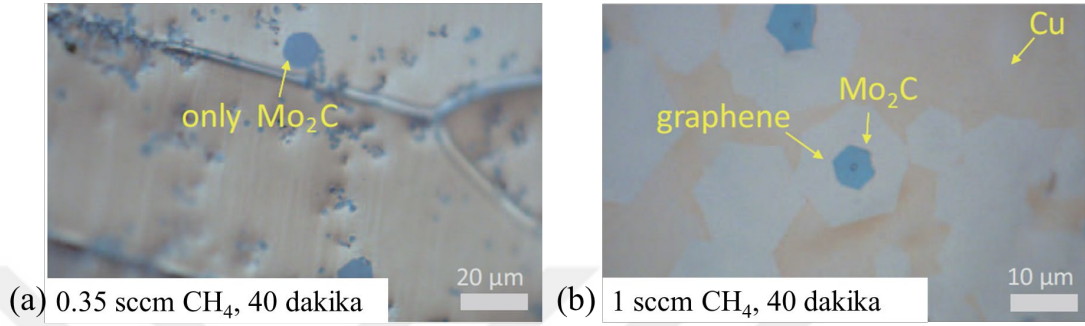
Geng vd. tarafından yapılan çalışma farklı CH<sub>4</sub> miktarlarının oluşan kristal morfolojisine etkisini araştırmıştır (Şekil 2.14) [43].



Şekil 2.14 : Farklı CH<sub>4</sub> miktarlarıyla sentezlenen Mo<sub>2</sub>C'lere ait (a-c) OM görüntüleri (d-f) AFM görüntüleri ([43]'ten uyarlanmıştır).

Altıgen şekline sahip kristallerin daha stabil olduğu bilinmektedir ve bu sebeple bu çalışmada kristallerin şeklinin kontrollü bir şekilde değiştirilmesi amaçlanmıştır. 1100 °C'de 0.3 sccm CH<sub>4</sub> ile dikdörtgen (Şekil 2.15a ve d), 0.4 sccm CH<sub>4</sub> ile beşgen (Şekil 2.14b ve 3), 0.1 sccm CH<sub>4</sub> ile fraktal bir şekilde düzensiz büyüyen (Şekil 2.14c ve f), Mo<sub>2</sub>C kristalleri elde edilmiştir [43].

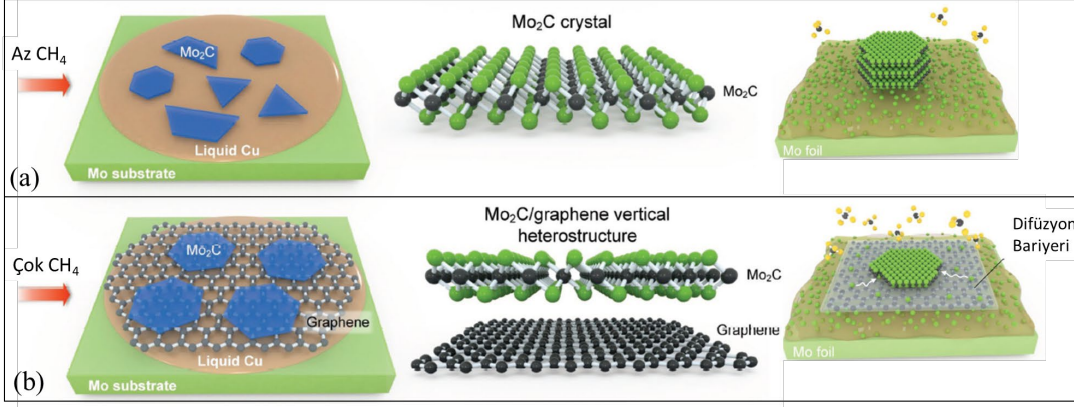
Deng ve arkadaşları ise KBÇ prosesi esnasında  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerle birlikte grafenin de büyüdüğünü raporlamış ve kristallerle oluşturdukları heteroyapıları incelemişlerdir. Bazı bölgelerde yalnızca grafen, bazı bölgelerde yalnızca  $\text{Mo}_2\text{C}$  ve incelendiğinde bazı bölgelerde  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerinin üzerinde grafenin bulunduğunu raporlamışlardır (Şekil 2.15) [65].



Şekil 2.15 : (a) 0.35 sccm  $\text{CH}_4$  geçirilmesiyle Cu üzerinde elde edilen  $\text{Mo}_2\text{C}$ lerin (b) 1 sccm  $\text{CH}_4$  geçirilmesiyle Cu üzerinde elde edilen  $\text{Mo}_2\text{C}$ lerin OM görüntüsü ([65]'ten uyarlanmıştır).

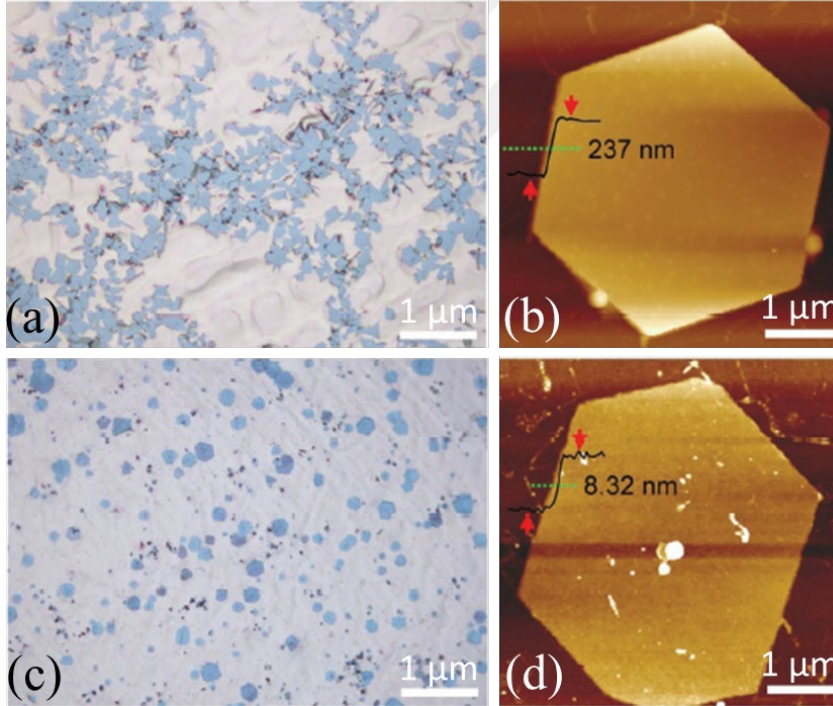
Şekil 2.15'te farklı  $\text{CH}_4$  miktarlarının yapıda  $\text{Mo}_2\text{C}$ 'nin yanı sıra grafen oluşumuna sebep olabileceği görülmektedir.  $\text{Mo}_2\text{C}$  ve grafenin çekirdeklenmesinin Cu alttaş üzerinde rastgele olduğu, çekirdeklenme noktalarının bir düzene uymadığını belirtmişler,  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerinin altıgen örtü şeklindeki grafen tarafından tamamen, kısmi ya da hiç kaplanmadığını göstermişlerdir [65].

Diğer bir grafen/ $\text{Mo}_2\text{C}$  heteroyapı inceleyen sentez çalışması Geng ve arkadaşları tarafından raporlanmıştır. 1100 °C'ye ısıtılıp Mo-Cu alaşımının oluşumu için 30 dakikalık bir aktivasyon süreci uygulanmış, aktivasyon basamağının tamamlanmasının ardından farklı miktarda  $\text{CH}_4$  geçirerek oluşan heteroyapıların karakterizasyon çalışmalarını tamamlamış ve aynı zamanda farklı miktarda  $\text{CH}_4$  gazının kristal kalınlığına da etkisini göstermişlerdir (Şekil 2.16) [46]. Şekil 2.16a'da  $\text{CH}_4$  miktarının az verilmesiyle yalnızca  $\text{Mo}_2\text{C}$  oluşumu gözleendiği ve oluşan  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerinin çok miktarda  $\text{CH}_4$  geçirilmesine kıyasla daha kalın olduğu gösterilmektedir (Şekil 2.16b).



Şekil 2.16 : (a) Az miktarda  $\text{CH}_4$  gazı verildiğinde (b) çok miktarda  $\text{CH}_4$  gazı verildiğinde oluşan yapılara ait şematik görüntüler ([46]'dan uyarlanmıştır).

Bunun sebebi olarak  $\text{CH}_4$  miktarı artırıldığında  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerinin altında bir grafen tabaka oluştuğunu, bu tabakanın Mo atomlarının yüzeye difüzyonunu engelleyecek şekilde davrandığını ve bunun sayesinde  $\text{CH}_4$  miktarı artırıldığında Xu ve arkadaşlarının belirttiğinin aksine [11], daha ince kristaller elde edildiğini raporlamışlardır [46].



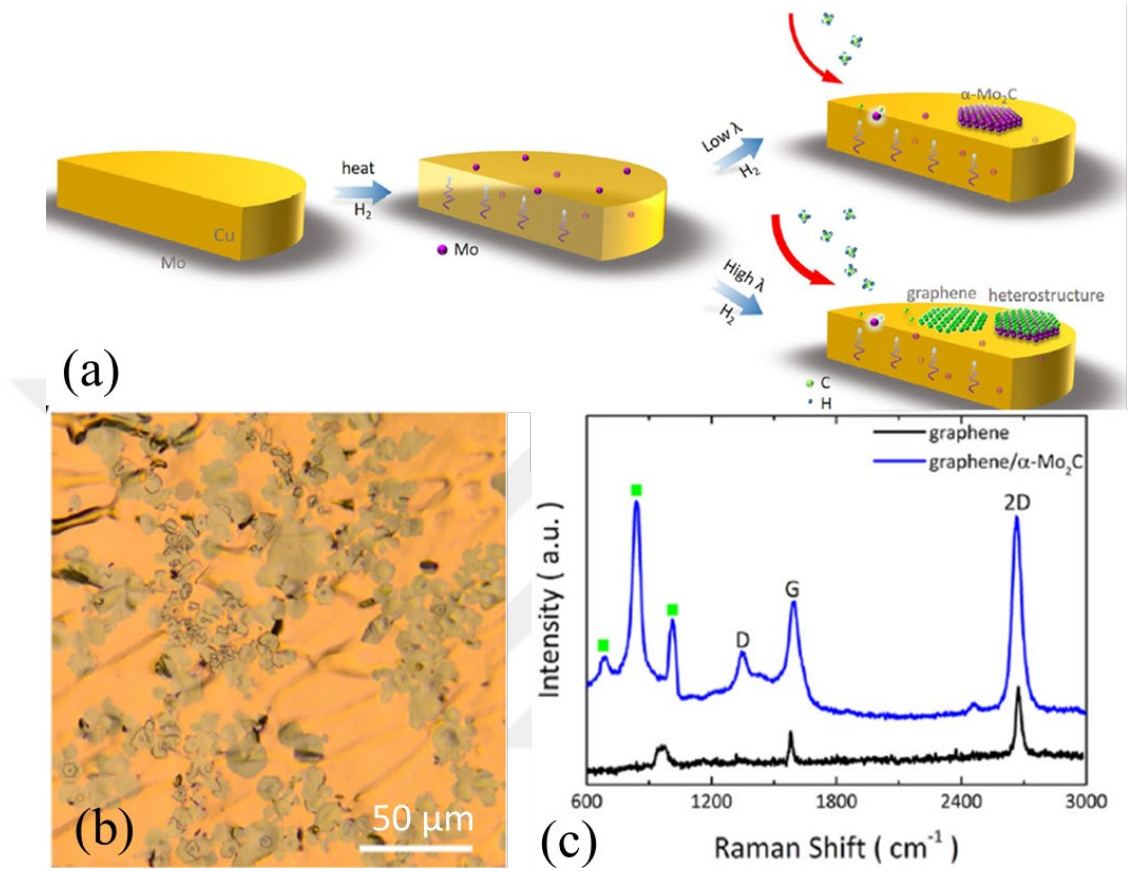
Şekil 2.17 : Az miktarda  $\text{CH}_4$  miktarı ile elde edilen kristallerin (a) OM görüntüsü (b) AFM görüntüsü ve kalınlık ölçümü, çok miktarda  $\text{CH}_4$  miktarı ile elde edilen kristallerin (a) OM görüntüsü (b) AFM görüntüsü ve kalınlık ölçümü ([48]'den uyarlanmıştır).

Şekil 2.17'de az miktardaki  $\text{CH}_4$  gazı ile sentezlenen kristallerin 237 nm kalınlığa sahip olduğu ve  $\text{CH}_4$  miktarı artırıldığında oluşan grafen tabakanın Mo atomlarının



difüzyonunu engellemesi sayesinde 8.32 nm kalınlığında ince 2B Mo<sub>2</sub>C kristalleri ürettiklerini göstermişlerdir [46].

Diğer bir çalışma da CH<sub>4</sub> miktarı ile oluşan heteroyapıların ilişkisini incelemiş ve oluşum mekanizmasını Şekil 2.18'deki gibi özetlemişlerdir [47].

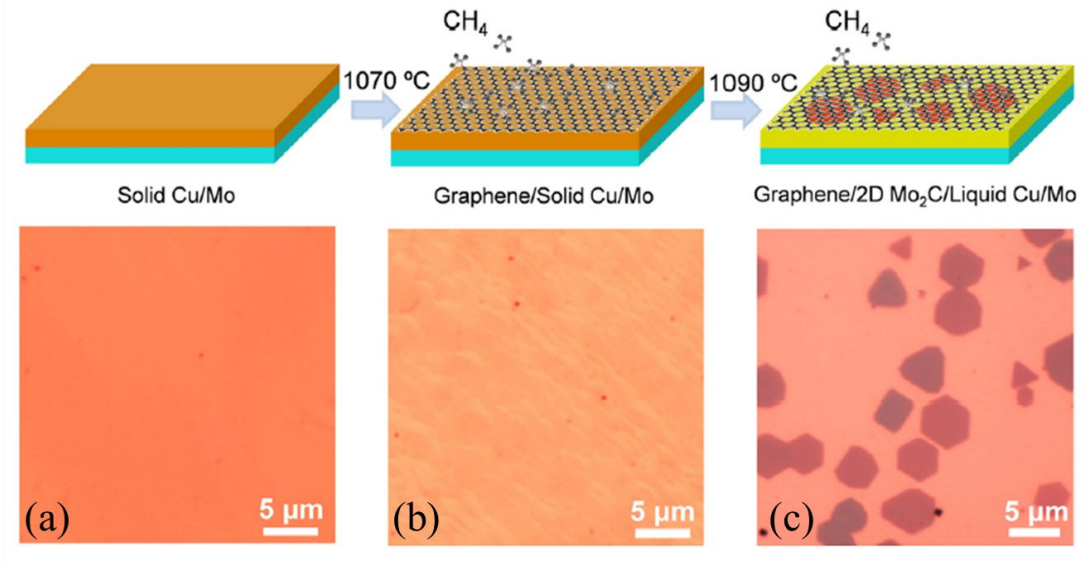


Şekil 2.18 : Grafen/ $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C heteroyapılara ait (a) sentezin akış şeması (b) OM görüntüsü (c) SiO<sub>2</sub>/Si alttaşlara aktarıldıktan sonra grafen ve Mo<sub>2</sub>C üzerinden alınan Raman Spektrumu ([47]'den uyarlanmıştır).

Şekil 2.18a'da görülen akış şemasında grafenin Mo<sub>2</sub>C kristallerinin üzerinde, CH<sub>4</sub> miktarı fazla olduğu zaman oluştuğu gösterilmiştir. CH<sub>4</sub> gazının H<sub>2</sub> gazına olan oranının ( $\lambda$ ) düşük olması durumunda ( $\lambda \leq 1/500$ ) yalnızca Mo<sub>2</sub>C oluştuğunu ve karbür büyüme mekanizmasının baskın mekanizma olduğunu, göreceli olarak yüksek bir oran olduğunda ise ( $\lambda > 1/500$ ) fazla miktardaki C atomlarının yüzeyde grafen oluşturduğunu belirtmişlerdir. Şekil 2.18b'de ise yüzeyde büyüyen Mo<sub>2</sub>C kristallerinin OM görüntüsü verilmiştir. Şekil 2.18c'de ise kristaller üzerinden alınan Raman Spektrumu verilmiş ve literatüre atıf yapılarak [66] yeşil kare ile gösterilmiş bu piklerin pozisyonunun  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C kristallere ait olduğu belirtilmiştir. Bu pik pozisyonlarının yaklaşık olarak sırasıyla 695, 828, 1006 cm<sup>-1</sup> de olduğu görülmüştür

([47, 66]). Grafenin G ve 2D piklerinin [67] incelendiğinde ise Cu üzerinde büyüyen grafenin tek katmanlı olduğunu raporlamışlardır [47].

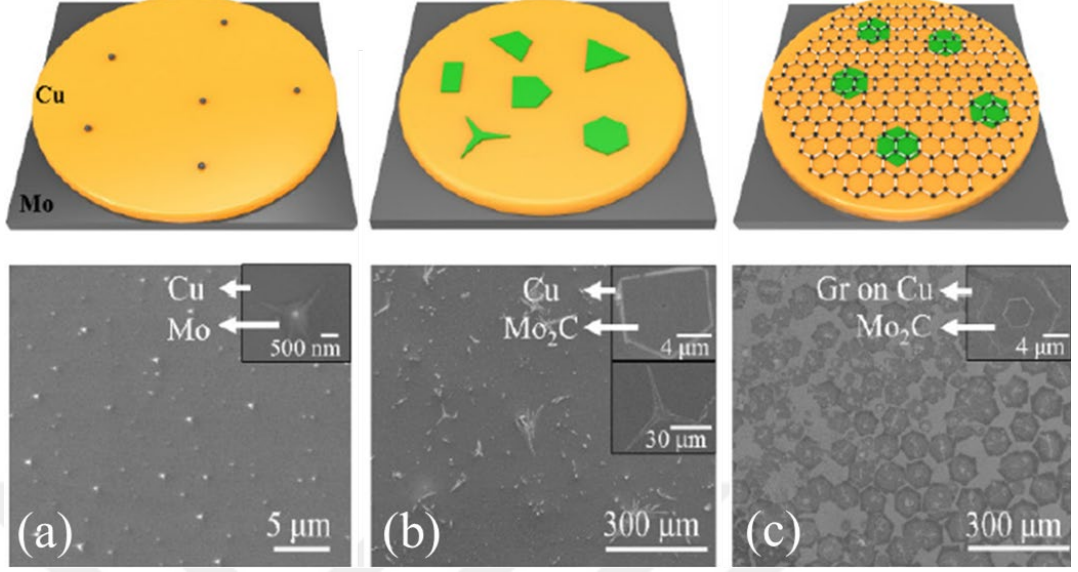
Oluşan heteroyapıyı kontrollü bir şekilde incelemek için 2017 yılında Xu ve arkadaşları Şekil 2.19'da gösterilen sistematik çalışmayı yapmışlardır [48].



Şekil 2.19 : (a) Cu folyonun Mo üzerine yerleştirildikten sonra alınan OM görüntüsü (b) Cu folyo üzerinde 1070 °C'de grafen büyütüldükten sonra alınan OM görüntüsü (c) Grafen büyütülmüş Cu folyo üzerinde 1090 °C'de büyütülen Mo<sub>2</sub>C kristallerinin OM görüntüsü [48].

Şekil 2.19'dan görüldüğü gibi, Mo difüzyonunu yavaşlatmak için 1070 °C'de grafen büyütülmüştür. Sonra 1090 °C'ye çıkılarak, grafen tabakasının altında Mo<sub>2</sub>C kristallerinin sentezlendiği raporlanmıştır. Daha ince Cu tabakasının kullanılmasıyla Mo<sub>2</sub>C kristallerinin çekirdeklenme yoğunluğunun azaldığı, H<sub>2</sub> plazma ile grafen tabakasının aşındırılması ve plazma prosesini Raman spektroskopisi çalışmasıyla destekleyerek, kristallerin grafen tabakasının altında büyüdüğünü göstermişlerdir [48]. Chaitoglou ve arkadaşlarının 2018 senesinde yaptığı çalışma ise CH<sub>4</sub> miktarının yapıda oluşturduğu grafenin ve grafen/Mo<sub>2</sub>C heteroyapılardaki çelişkiyi [11, 46] incelemiş, grafenin difüzyon bariyeri vazifesinin kristal büyümesine olan etkisini vurgulamış ve grafen varlığının Mo<sub>2</sub>C kristallerinin büyüme hızını ve çekirdeklenmesini etkilediğini göstermişlerdir. Yaptıkları Raman spektroskopisi çalışmaları sonucunda Mo<sub>2</sub>C kristallerine ait pik pozisyonlarının 143 ve 650 cm<sup>-1</sup> de olduğunu, yapıda oluşan grafenin de tek katmanlı olduğunu belirtmişlerdir [49]. 2019 yılında Kang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Cu altaş üzerindeki kristallere ve heteroyapıya olan proses parametrelerinin etkisi tartışılmıştır. Literatürde CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>

gazı oranını belirten diğer çalışma gibi bu çalışma da  $\lambda$  oranını tanımlayarak deneyler yapmış ve oluşan yapıların görüntüleri Şekil 2.20’de verilmiştir [50].

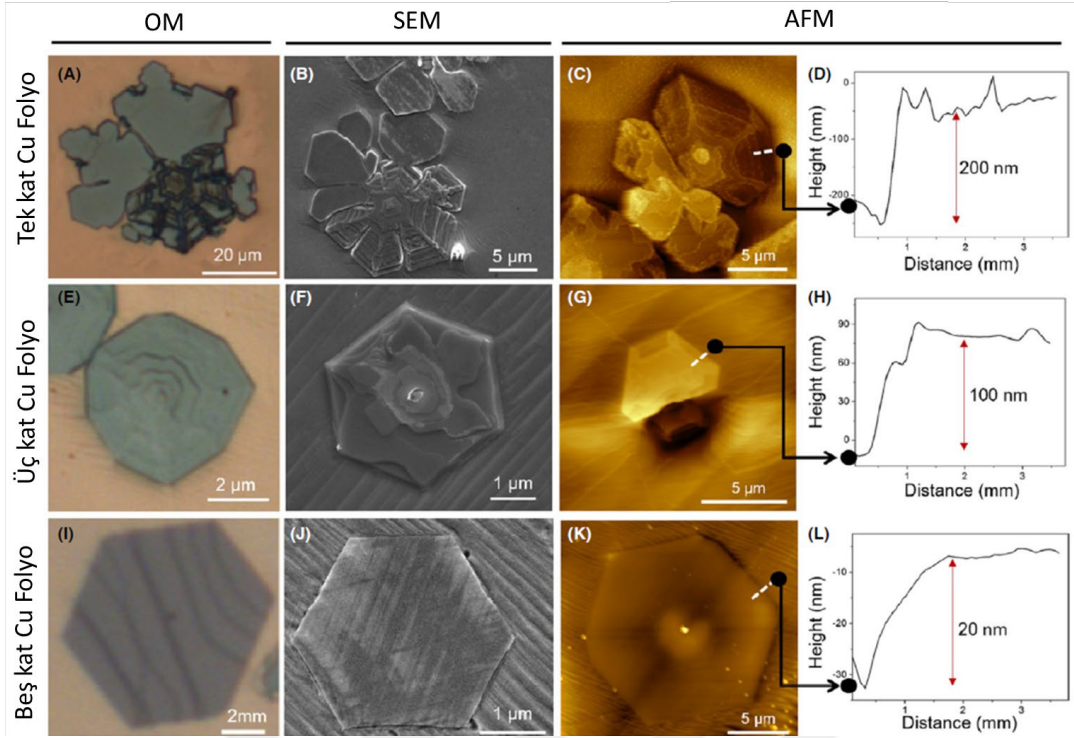


Şekil 2.20 : Numunelerin farklı oranlardaki ( $\lambda$ ) proses gazlarıyla tamamlanan deneylerden sonra alınan SEM görüntüleri ve şematik çizimleri (a)  $\lambda=0$  (b)  $\lambda=1/600$  (c)  $\lambda=1/100$  ([50]’den uyarlanmıştır).

Şekil 2.20’de görülebileceği gibi  $\lambda$  arttıkça, yani geçirilen  $\text{CH}_4$  gazı miktarı arttırıldığında yapıda grafen oluşumu gözlemlendiği ve oluşan grafenin  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerinin üzerinde olduğunu aynı zamanda tüm yüzeyi kapladıklarını raporlamışlardır [50].

Bu çalışma deney sonrasında Cu’nun Mo üzerinde eriyik oluşturup daha sonrasında donmasından kaynaklanan yüzeydeki Cu kalınlığının farklılığına değinen, bu farklılıktan dolayı Cu üzerinde bölgesel olarak farklı kalınlıkta ve morfolojide  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerinin oluştuğunu göstermesi sebebiyle çok önemlidir. Bununla birlikte yüzeyde büyüyen heteroyapı,  $\text{Sb}_2\text{S}_{0.42}\text{Se}_{2.58}/\text{TiO}_2$  alttaş üzerine yerleştirilerek iki taraflı fotodedektör üretilmiş ve performansı raporlanmıştır. Üretilen fotodedektörde  $\text{Mo}_2\text{C}$ /grafen heteroyapının transparan, hol ve elektron toplayıcı olarak görev aldığı, yalnızca  $\text{Mo}_2\text{C}$  büyütüldüğünde ışığın cihazdan geçmediğini,  $\text{Mo}_2\text{C}$ /grafen heteroyapının yalnızca grafene göre iletkenliğinin daha yüksek olduğunu ancak gelen ışığın bir kısmını geçirmediği gösterilmiştir [50].

2020 yılında Türker ve arkadaşları Cu kalınlığının  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerinin kalınlığına olan etkisini araştırmış ve heteroyapı oluşumunu daha detaylı incelemiştir (Şekil 2.21) [59].

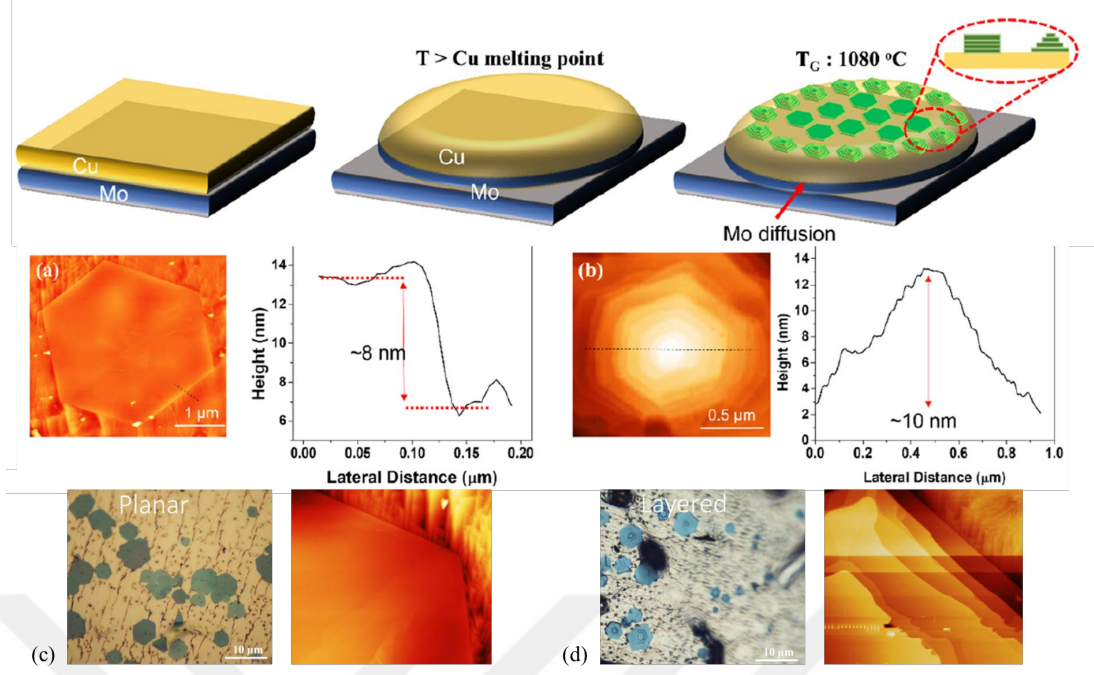


Şekil 2.21 : Tek kat Cu folyo kullanılarak üretilen Mo<sub>2</sub>C kristallerinin (a) OM görüntüsü (b) SEM görüntüsü (c) AFM görüntüsü (d) Çizgi profilleri, Üç kat Cu folyo kullanılarak üretilen Mo<sub>2</sub>C kristallerinin (a) OM görüntüsü (b) SEM görüntüsü (c) AFM görüntüsü (d) Çizgi profilleri, Beş kat Cu folyo kullanılarak üretilen Mo<sub>2</sub>C kristallerinin (a) OM görüntüsü (b) SEM görüntüsü (c) AFM görüntüsü (d) Çizgi profilleri [59].

Bu çalışmada tek katman Cu folyonun kalınlığı 25 μm olmakla birlikte, katalizör kalınlığı Mo folyo üzerinde 125 μm'dan daha fazla yerleştirilememiştir. Şekil 2.21'de görüldüğü gibi en ince kristaller en kalın Cu tabakası kullanıldığında elde edilmiştir. Mo atomlarının yüzeye olan difüzyon yolu uzadığı için, difüzyon hızı yavaşlamaktadır. Bu durum daha ince Mo<sub>2</sub>C kristallerinin elde edilmesini sağlamakla birlikte sentezlenen kristal kalınlığının 20 nm olduğu raporlanmıştır. Aynı proses parametreleri ile ince Cu kullanıldığında ise kristal kalınlığı 200 nm'ye çıkmıştır. İnce katalizör tabakası kalın kristallerin büyümesine sebep olmakla birlikte kristallerin şeklinin de bozulduğu görülmüştür [59].

2022 yılında ise Shehzad ve arkadaşları Mo ve C atomlarının yüzeyde tutundukları bölgelerin değişmesi ile oluşan kristal morfolojisinin değiştiğini göstermişlerdir. Katmanlı ve planar Mo<sub>2</sub>C büyümesini, büyütme hızı ile kontrol edilebileceğini Şekil 2.22'de görülen akış şeması, OM görüntüleri ve AFM görüntüleri ile göstermişlerdir [64].

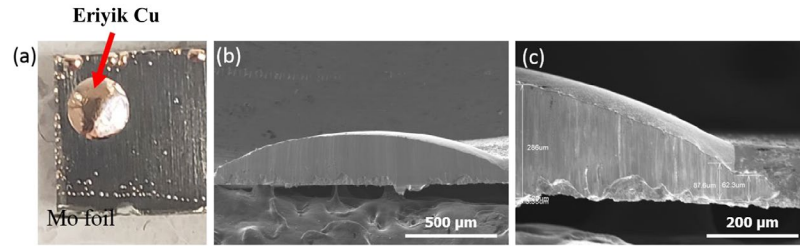




Şekil 2.22 : (a) Planar Mo<sub>2</sub>C'ye ait AFM görüntüsü ve kristal kalınlığı (b) Katmanlı Mo<sub>2</sub>C'ye ait AFM görüntüsü ve kristal kalınlığı (c) Planar Mo<sub>2</sub>C (d) Katmanlı Mo<sub>2</sub>C ([64]'ten uyarlanmıştır).

Şekil 2.22'de gösterilen kristallerin sentezi önce literatürdeki diğer çalışmalarına aksine önce 1090 °C'de Cu'nun eritilmesi sonra 1080 °C'de kristal büyütülmesi şeklinde gerçekleştirilmektedir. Sıcaklığın erime noktasının altına düşürülmesi sebebiyle özellikle Mo atomlarının difüzyonu yavaşlatılmıştır. Böylece katmanlı yapı oluşumu gözlemlenmiştir. Yaptıkları enerji hesaplamalarından, Mo atomlarının Mo<sub>2</sub>C kristaline adsorpsiyonunun, C atomunun Mo<sub>2</sub>C kristaline olan adsorpsiyonuna kıyasla tercih edildiğini bu sebeple süre geçtikten sonra Mo atomlarının hali hazırdaki Mo<sub>2</sub>C kristalleri üzerine tutunarak katmanlı yapıyı oluşturduğunu raporlamışlardır [64].

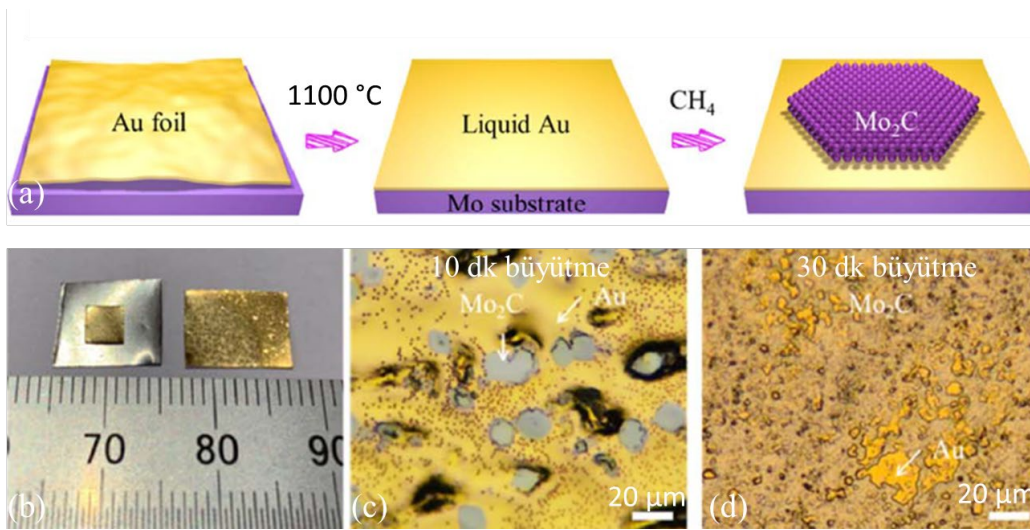
Bu çalışmada değinilen diğer bir önemli nokta ise Cu alttaşın eridikten sonra Mo üzerinde her yerde homojen olmadığıdır. Mo üzerinde eritilmiş olan Cu folyoya ait görüntüler ve kesildikten sonra ara kesitten alınan görüntüler Şekil 2.23'te verilmiştir.



Şekil 2.23 : (a) Eriyik Cu nun Mo üzerindeki görüntüsü (b) Ara kesitin SEM görüntüsü (c) Ara kesitin SEM görüntüsünde farklı kalınlıkların işaretlenmesi [64].

Cu eriyiğın Mo üzerinde her yerde kalınlığı aynı şekilde olmayacağı beklenen bir sonuçtur (Şekil 2.23, [64]). Bu durum, eriyik metal katalizör kullanılan KBC yönteminde her sentez çalışmasında kaynaklanan bir sorun olmakla birlikte bu duruma değinen makale sayısı oldukça azdır. Aynı zamanda kare şeklinde folyo kesilmesinden dolayı yüzeydeki eriyik Cu'nun hareketli olmasına, nerede donacağına belli olmamasına neden olmaktadır. Cu kalınlığının farklı olması bölgesel olarak farklı kalınlıklarda, morfolojilerde Mo<sub>2</sub>C kristallerinin büyümesine neden olmaktadır. Mo<sub>2</sub>C sentezine yönelik tekrar edilebilir KBC süreçleri oluşturulmak amaçlandığı için önüne geçilmesi gereken bir problemdir.

Cu üzerinde büyütülen Mo<sub>2</sub>C çalışmalarına alternatif olarak bazı çalışmalar ise farklı metal katalizör üzerine yoğunlaşmıştır [51, 54, 61, 63]. Farklı metal katalizör arayışının ana amacı Cu metalini farklı metaller ile karıştırarak erime noktasını düşürmek, düşen erime noktası sayesinde Mo<sub>2</sub>C kristal sentez sıcaklığını düşürmektir. Bu çalışmalardan ilki Cu yerine Au kullanarak Mo<sub>2</sub>C sentezinin mümkün olduğunu 2019 yılında göstermiştir. Au'nun hali hazırda MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, TaS<sub>2</sub>, TaSe<sub>2</sub> gibi 2B GMD üretiminde kullanıldığını ve bu motivasyonla Mo<sub>2</sub>C sentezinde kullanılabileceğini düşünerek bu motivasyonla sentez çalışmalarını tamamlamışlardır [51]. Au kullanılarak yapılan deneyin akış şeması, Mo ve Au folyonun deney öncesindeki ve sonrasındaki görüntüleri, büyütme süresinin değişmesiyle Au üzerinde büyütülmüş Mo<sub>2</sub>C kristallerindeki morfoloji değişimi OM görüntüleriyle birlikte Şekil 2.24'te verilmiştir.



Şekil 2.24 : (a) Au kullanarak Mo<sub>2</sub>C sentezine yönelik deneysel şema (b) Mo folyo üzerine deney öncesinde yerleştirilen Au folyo ve deney sonrasında Au folyonun kapladığı alanı gösteren görüntü (c) 10 dk büyütme

ile Au üzerinde elde edilen Mo<sub>2</sub>C kristaller (d) 30 dk büyütme ile Au üzerinde elde edilen Mo<sub>2</sub>C kristaller ([51]'den uyarlanmıştır). Mo<sub>2</sub>C kristaller 1100 °C'de Au'nun Mo folyo üzerinde eritilip, daha sonra CH<sub>4</sub> gazının geçirilmesiyle büyütülmüştür. Proses açısından Cu alttaşa göre kritik bir fark bulunmamakla birlikte 30 dakikalık büyütme sonucunda (Şekil 2.24d) Au'nun yüzeyden neredeyse tamamen buharlaştığı görülmektedir. Aynı zamanda Au'nun Mo folyoyu kaplama performansı Cu'ya kıyasla daha iyi olduğu anlaşılmıştır (Şekil 2.24b). Cu'ya benzer şekilde Au üzerinde de grafen oluştuğunu, grafen/Mo<sub>2</sub>C heteroyapıların sentezlendiğini belirtmişlerdir [51]. Ancak bu çalışma hem Au'nun Cu'ya kıyasla daha düşük olan erime noktasını (1064 °C) kullanarak sentez sıcaklığını düşürememiş, Cu'dan çok daha değerli, kristallerin yapıdan kimyasal aşındırma ile transferine mümkün olmayan bir alttaş kullanmıştır. Fakat bunlara rağmen Mo<sub>2</sub>C kristallerinin farklı bir alttaş üzerinde mümkün olduğunu gösteren ilk çalışma olması sebebiyle çok önemlidir [51].

Diğer bir çalışmada ise Cu elementi Sn elementi ile karıştırılıp Sn-Cu alaşımı oluşturulmuş ve Mo<sub>2</sub>C sentezi bu oluşturulan alaşım üzerinde daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Kompozisyon olarak %92 Cu, %8 Sn'den oluşmakta ve bu alaşımın erime noktası yaklaşık olarak 830 °C olduğu raporlanmıştır. Mo<sub>2</sub>C sentez sıcaklığını başarıyla 880 ile 1050 °C arasına indirebildiklerini göstermişlerdir [54].

Alaşımlama yöntemini kullanan diğer bir çalışma ise Young ve arkadaşları tarafından Ag ve Cu kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmada üç farklı Ag-Cu kompozisyonu kullanılmış, alaşım kompozisyonunun oluşan Mo<sub>2</sub>C kristallerine etkisi, büyütme süresinin etkisi, CH<sub>4</sub> kısmi basıncının etkisi gibi birçok proses parametresi çalışılmıştır. Alaşımlar yüksek Cu (%70 Cu-%30 Ag), orta Cu (%50 Cu-%50 Ag), düşük Cu (%28 Cu-%72 Ag) olacak şekilde adlandırılmış ve hazırlanmıştır. Ag'nin erime noktası (981 °C) sayesinde her üç alaşım da 1000 °C'de erimiş ve Mo<sub>2</sub>C sentezi bu sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Saf Ag üzerinde Mo<sub>2</sub>C sentezinin oluşmadığını göstermişler ve Ag miktarı arttıkça hem Mo<sub>2</sub>C kristallerinin çekirdeklenme yoğunluğunun arttığını hem de Mo folyoyu ıslattığı açının değiştiği raporlanmıştır [61]. Alaşımlama sayesinde sentez sıcaklığı yaklaşık 80 °C düşürülmüştür ancak her alaşımın Mo folyo üzerindeki ıslatma açısının farklı olması sistematik bir çalışmanın önüne geçmektedir.

Yine Young ve arkadaşları Ag yerine In kullanarak In-Cu alaşımları oluşturarak 2021 senesinde Mo<sub>2</sub>C sentezini bu alaşımlar üzerinde çalışmışlardır. İki farklı

kompozisyonda alaşım hazırlanarak çalışmalarını 800-1000 °C arasında tamamlamışlardır. Oluşturulan alaşımların kompozisyonları %80 Cu-%20 In, %60 Cu-%40 In olarak belirlenmiştir. CH<sub>4</sub> miktarının Mo<sub>2</sub>C kristallerine olan etkisini çalışmışlar, sentez sıcaklığını başarıyla 800 °C'ye çekebildiklerini söylemişlerdir. Oluşan kristallerin çok küçük olduğunu ve alaşımlar üzerinde artan CH<sub>4</sub> miktarı ile grafen/Mo<sub>2</sub>C heteroyapıların oluştuğu gözlemlenmiştir. Yaptıkları çalışmada saf In kullanmalarına rağmen Mo<sub>2</sub>C sentezi gerçekleştiremediklerini raporlamışlardır [63].

## 2.4 Tezin Amacı

Bu tezin ana amacı: 2B'lu GMK'lerin, kontrollü, geniş yanal büyüklüğe sahip, yüksek kaliteli bir şekilde üretilmesine yönelik, uygun maliyetli, ölçeklendirilebilir ve tekrarlanabilir, KBÇ temelli proses geliştirilmesidir. Bu ana amaç doğrultusunda bu tezin diğer amaç ve hedefleri aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

1. Süreç parametrelerinin kontrollü ve sistematik bir şekilde çalışılabilmesi için bir KBÇ ve bir in-situ reaktörü tasarımı ve üretimi
2. Belirlenen süreç parametreleri (katalizör varlığı, kalınlığı, tipi; gazlar, sıcaklık ve süre gibi) ile kristallerin sentezi ve (Optik Mikroskop (OM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Raman spektroskopisi, X-Ray Işını Kırınımı (XRD), X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS) kullanılarak karakterizasyonu. Süreç - yapı ilişkisinin kurulması
3. Teorik ve deneysel çalışmaların ışığında katalizör kalınlığının, Mo<sub>2</sub>C kristallerinin dikey ve yanal büyümesi üzerine olan etkisini gösteren bir matematiksel model oluşturulması, modelin deneysel veriler ile doğrulanması ve KBÇ ile Mo<sub>2</sub>C büyüme mekanizmalarının belirlenmesi
4. Modifiye Johnson-Mehl-Avrami-Kolgorov (JMAK) modeli ile Mo<sub>2</sub>C kristallerinin kinetik analizi, aktivasyon enerjinin hesaplanması ve prosesin domine eden basamağının belirlenmesi
5. Geliştirilen KBÇ temelli prosesin başka 2B GMK kristallerin sentezlenebilmesi için ön çalışmaların yapılması

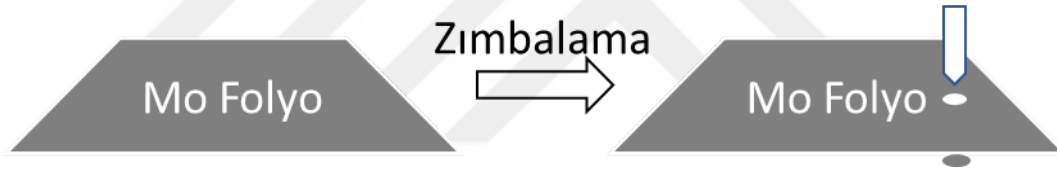


### 3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

#### 3.1 Malzemeler

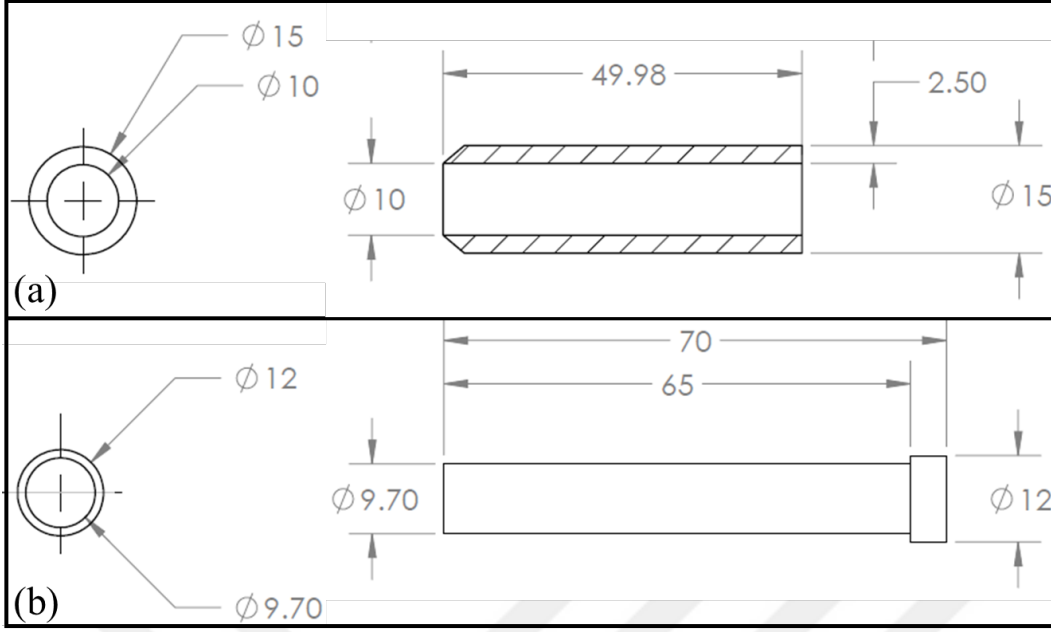
##### 3.1.1 Molibden folyo

Mo atom kaynağı olarak kullanılan Mo folyo (Nanografi, NG06BPM0190P1) Nanografi (Türkiye) firmasından satın alınmıştır. 100 µm kalınlığına sahip olan folyo, %99.95 saflıktadır. Folyonun üretim sonrasında tavlandığı belirtilmiştir. Bu sayede mekanik olarak Mo folyonun deformasyonu ve şekillendirilmesi mümkündür. Literatürde folyolar kare şeklinde düz bir şekilde hazırlandığı için eriyik metalin miktarı, belirli bir limitin üzerine çıkamamakta ve her deneyde aynı boyutların eldesi zor olmaktadır. Bu sebeple Mo folyoların dairesel şekle sahip olması amaçlanmıştır. Bu şekli elde edebilmek için Şekil 3.1’de verilen akış şeması planlanmıştır.



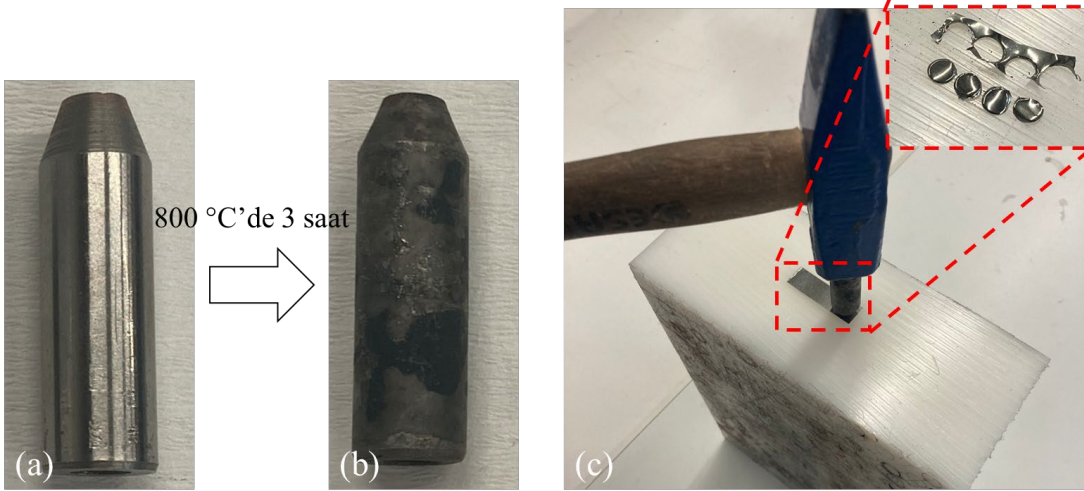
Şekil 3.1 : Bir panç yardımıyla Mo folyonun zımbalama yöntemiyle içerisinden dairesel alttaş çıkartılmasına yönelik akış şeması.

Pançların malzemesi olarak 4140 çeliği seçilmiştir. Maliyeti uygun olmakla birlikte içerdiği yüksek karbon miktarı sayesinde sertleştirilebilmektedir. AISI 4140 çeliğinden Şekil 3.1’deki gibi kullanılacak olan pançların üretimi planlanmıştır. Kesilecek olan folyoların çapları 8 ve 10 mm olarak değişmektedir. Pança ait tasarım Şekil 3.2’de verilmiştir. Mo folyo zımbalandıktan sonra pançın içerisinde kalacağı için aynı zamanda folyonun içinden çıkartılması için ikinci bir aparat üretilmiştir.



Şekil 3.2 : Üretilecek pançlara ait teknik resimlerin üst ve yan görünüşleri (a) pança ait çizim (b) folyo çıkartmak için kullanılacak aparat. (Tüm ölçüler mm cinsinden verilmiştir.)

Şekil 3.2'deki tasarıma göre üretilmiş 4140 çeliğine ait görüntüler Şekil 3.3'te verilmiştir. 4140 çeliğinin sertliği Mo folyoyu kesmeye yeterli olmadığı için sertleştirilmiştir. Proses ve proses sonrasındaki görüntüler, Mo ve Cu folyoların kesilmesi ve kesildikten sonraki resimleri Resim 3.1'de mevcuttur.



Resim 3.1 : (a) AISI 4140 çeliğinden üretilmiş panç (b) 800 °C de 3 saat tutulduktan sonra yağa daldırılarak sertleştirilmiş panç (c) Mo folyodan panç yardımıyla kesilen dairesel folyolar.

### 3.1.2 Bakır folyo

Mo folyo üzerinde Cu'nun eritilmesi ile sentezlenecek olan Mo<sub>2</sub>C kristallerine, kullanılacak olan Cu kalınlığının nasıl etkilediğinin araştırılabilmesi için iki farklı kalınlıkta Cu folyo kullanılmıştır. Bu Cu folyoların ilki Alfa Aesar şirketinden alınmıştır ve kalınlığı 25 µm, saflığı %99.8 ürün kodu ise 13382'dir. Diğer folyo da Alfa Aesar şirketinden alınmıştır ve kalınlığı 125 µm, saflığı %99.9 ürün kodu ise 13380'dir. Deneysel çalışmalarda 25, 50, 125, 250 µm kalınlığında Cu tabakaları kullanılmıştır.

### 3.1.3 İndiyum pelet

İndiyum peletler Alfa Aesar (11026) şirketinden temin edilmiştir. Yaklaşık olarak 4 mm çapında, %99.9 saflığa sahiptirler. Çalışmalar kapsamında ağırlıklarına göre neşter yardımıyla kesilerek hazırlanmıştır. Ağırlık olarak 120, 90, 60, 30 mg olacak şekilde In peletler kesilmiş ve temizlendikten sonra Mo folyo üzerine yerleştirilmiştir.

### 3.1.4 Diğer folyolar

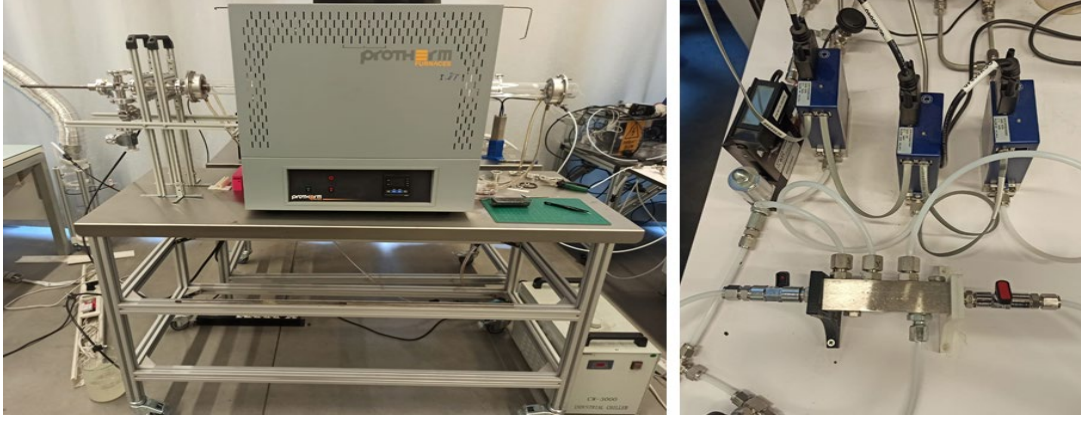
Farklı 2B GMK kristallerinin sentezlenebilmesi için Mo folyolar, W, V ve Ta folyolar ile değiştirilmiş ve bu folyolara da aynı deneysel süreçler uygulanmıştır. Folyolar Nanografi firmasından satın alınmış olup, 100 µm kalınlığındaki folyoların saflık değerlerinin: W folyo (NG10BEW0936) %99.9, V folyo (NG10BEW0936) %99.5, Ta folyo (NG10BEW0932) %99.9 olduğu bilinmektedir.

## 3.2 Deneysel Çalışmalar

### 3.2.1 KBÇ sistemlerinin tasarımı ve üretimi

#### 3.2.1.1 Atmosferik basınçlı kimyasal buhardan çöktürme (ABKBC) tasarımı ve üretimi

Tez kapsamında yapılacak deneyler, bakırın eriyik olduğu sıcaklıkta (1085 °C) ve üzerinde yapılmasını gerektirdiği için yeni bir reaktör tasarlanması gerekmiştir. Bu kapsamda Protherm firmasından alınmış olan maksimum çalışma sıcaklığı 1450 °C ve ısı bölgesi 30 cm olan fırına (STF 13/50/300) atmosfer kontrolünü sağlamak için kütle akış kontrolcülerini bağlanmıştır.



Resim 3.2 : Tez kapsamında yapılacak çalışmalar için tasarlanmış ve üretilmiş olan ABKBC sistemi.

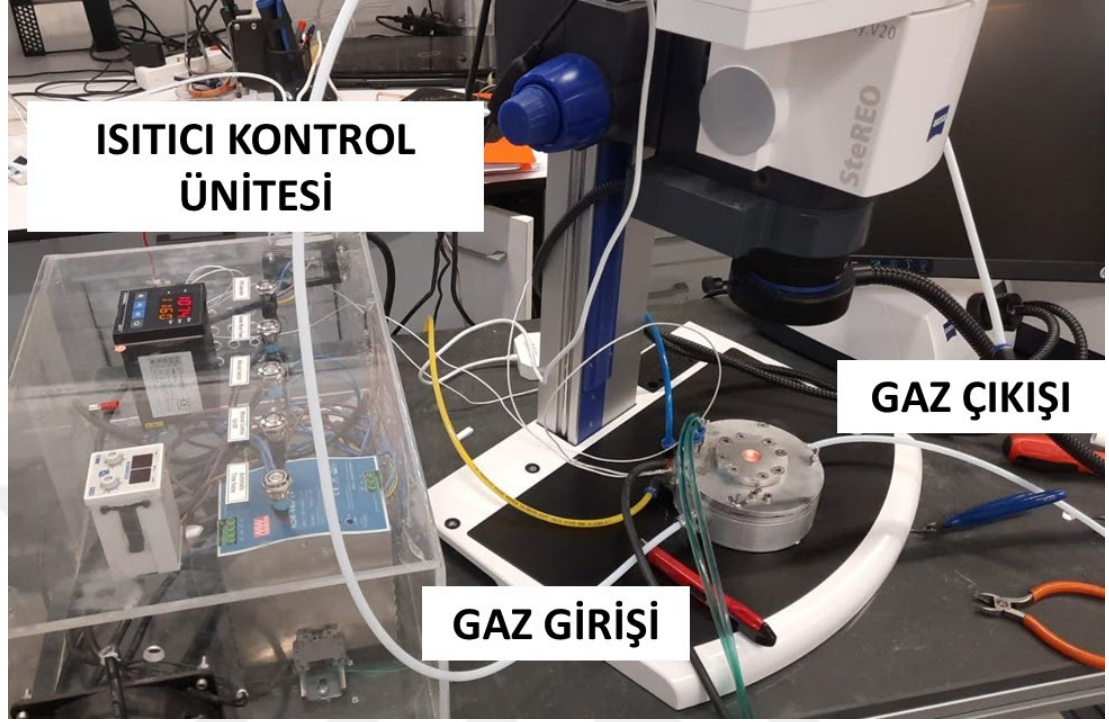
Reaktör içerisindeki numunelerin soğutulma hızının, sentezlenen malzemelerin kalınlığını, yanal boyutlarını etkilediği literatürdeki çalışmalardan bilinmektedir. Aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda olması gerekenden fazla süreyle hidrojen gazına maruz bırakılan nanoyapıların  $H_2$  gazı tarafından dağıldığı raporlanmıştır. Bu sebeple fırının gaz çıkışı tarafına özel bir parça tasarlanmış, üretilmiş ve böylece numuneleri fırının ısı bölgesinden uzaklaştıracak bir itki sistemi oluşturulmuştur. Bu itki sistemi çalışırken içerideki atmosferi değiştirmemesi için hassas bir tolerans ile üretilmiş olan çelik çubuk, üç kademeli viton o-ring içerisinden geçirilmiştir. Bahsedilen olumsuz etkilerin önüne geçmekle birlikte, fırının  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'den oda sıcaklığına soğuması yaklaşık 12 saat sürdüğü için soğuma esnasında yüksek saflıkta proses gazları reaktöre verilmesi gerektiğinden, tasarlanan ve üretilen itki sistemi sayesinde gaz sarfiyatının da önüne geçilmiştir.

### 3.2.1.2 Yerinde (In-Situ) kimyasal buhardan çöktürme (ISKBC) tasarımı ve üretimi

$2B\text{ Mo}_2\text{C}$  kristallerinin büyüme mekanizmalarının anlık (in-situ) incelenebilmesi için ISKBC tasarımı yapılmıştır. Sistem sayesinde KBC prosesi sırasında kristallerin ve yüzeyde büyüyen grafenin anlık olarak gözlemlenebilmesi amaçlanmıştır. Bunun için  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  ye çıkabilen bir ısıtıcının gereksinimleri araştırılmış ve birçok deneme yapılmıştır. Doğru direnç değeri bulunduktan sonra  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  ye çıkabilen ısıtıcılar üretilmiştir.

Isıtıcı, K tipi termokupl ile ölçüm yapan bir PID kontrolcü ile kontrol edilmektedir. Isıtma sistemi, atmosfer kontrolü olacak şekilde tasarlanmış ve alüminyum 6061

alaşımından üretilmiş sıvı soğutmalı ve gözlem camına sahip bir reaktör içerisine yerleştirilmiştir. Üretilen ISKBÇ reaktörüne ait görüntüler Resim 3.3'te verilmiştir.



Resim 3.3 : Tez kapsamında yapılacak çalışmalar için tasarlanmış ve üretilmiş olan ISKBÇ sistemi.

Resim 3.3'teki reaktörün gaz çıkışı su dolu bir behere verilmekte ve o beher de aspiratörün altında durmaktadır. Böylece reaksiyon sırasında çıkan gazların güvenli bir şekilde uzaklaştırılması sağlanmıştır.

### 3.2.2 Numunelerin deney için hazırlanması

Mo, Cu, W, V, Ta folyolar, In peletler hidroklorik asit yardımıyla temizlenmiştir. Alttaşlar 1 M 50 ml HCl (% 36.5–38, Sigma Alrich, 07102) solüsyonu içerisinde 10 dakika ultrasonik banyo (Isolab, 621.05.001, 180 W) içerisinde sonike edilmiştir. Asitten döküldükten sonra folyolar, bulunduğu erlende de-iyonize saf su ile çalkalanmış ve su yenilendikten sonra 10 dakika daha sonike edilmiştir. Son olarak saf su dökülüp folyolar etanol içerisinde 10 dakika sonike edilmiş, toz bırakmayan peçete üzerine yerleştirildikten sonra saf N<sub>2</sub> (%99.9) gazı ile kurutulmuştur.

Folyolar kuvars kayık üzerinde istenilen katalizör kalınlıkları ya da miktarlarına göre yerleştirildikten sonra KBC reaktörünün merkezine doğru yerleştirilmiş, proses parametreleri KBC sisteminin kontrolcüsüne kodlandıktan sonra deney başlatılmıştır.

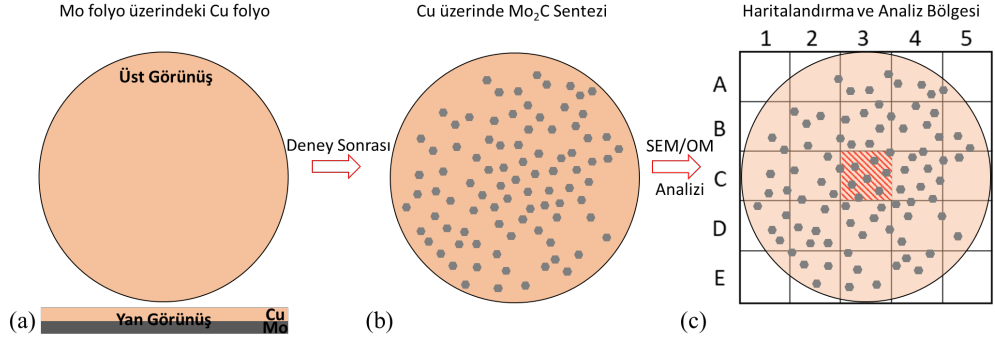
### 3.2.3 Kristallerin alttaşlara transferi

Kristallerin transferi ise daha önce literatürde belirtilmeyen bir yöntem ile gerçekleştirilmiştir. 2B Mo<sub>2</sub>C kristallerin transferi için 10 µl nitroselüloz (NS) solüsyonu katalizör üzerine damlatılmıştır. 1 saat oda sıcaklığında solüsyonun kuruması beklendikten sonra numuneler katalizörün dağlanması için 1 M amonyum persülfat (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ya da 1 M demir (III) nitrat çözeltisine daldırılmıştır. Böylece Mo<sub>2</sub>C-NS tabakası katalizörden ayrılarak solüsyon içerisinde serbest hale gelir. Saf su ile temizlendikten sonra SiO<sub>2</sub>/Si alttaşa aktarılıp 24 saat oda sıcaklığında kurutulur. Ardından NS tabakası aseton yardımıyla uzaklaştırılır. NS tabakasına alternatif olarak polimetilmetakrilat (PMMA)'da kullanılmıştır.

### 3.2.4 Proses parametrelerinin etkilerinin incelenmesi için kullanılan yöntem

Literatürdeki çalışmalardan, sentezlenen kristallerin kalınlıklarının ve morfolojilerinin, numunenin üzerinde bulunduğu yere göre değişmekteği bilinmektedir. Bunun ana sebebi Mo folyo üzerine Cu folyolar eridikten sonra her ne kadar Mo folyo, Cu tarafından ıslatılsa da kenarlara doğru Cu eriyik kalınlığı incelmekte ve eriyik içerisinde difüzlenen Mo atomlarının akısı artmaktadır. Bu durum numune kenarlarına doğru kristallerin kalınlaşmasına ve fraktal yapılaraya sahip olmasına neden olmaktadır. Her ne kadar kullanılan Mo folyonun kare olarak kullanılması, bu duruma neden olsa da hem deney öncesinde hem de deney sonrasında numunelerin tekrar edilebilir bir şekilde incelenip raporlanması için bir metodoloji geliştirilmesi gerektiği anlaşılmıştır. Deney öncesinde folyolar istenilen ölçülerde kesilip, temizlendikten ve kuvars kayığa uygun şekilde yerleştirildikten sonra deney basamakları tamamlanır ve tamamlandıktan sonra numuneler kuvars kayık üzerindeki konumları hiç değiştirilmeden işaretlenerek Şekil 3.3'te görüldüğü biçimde haritalandırılmıştır. Cu eriyik üzerinde sentezlenmiş Mo<sub>2</sub>C'lerin boyutları, numune üzerinde bulunduğu bölgeye göre değişmektedir. Numunelerin birbirleriyle en sağlıklı şekilde karşılaştırılması amacıyla Şekil 3.3'te gösterilen haritalama sistematığı geliştirilmiştir.

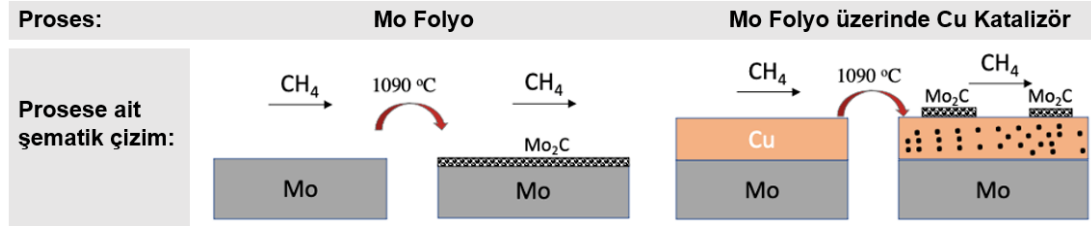




Şekil 3.3 : (a) Cu folyonun Mo folyo üzerine yerleştirilmesi (b) Cu üzerinde çeşitli sıcaklık ve sürelerde Mo<sub>2</sub>C sentezi (c) Numunenin haritalandırılması ve analiz bölgesi; C3.

### 3.2.4.1 Katalizör etkisi

Proses gazlarının sıcaklık ve proses gazlarının etkileri anlaşıldıktan sonra katalizörün oluşan Mo<sub>2</sub>C kristallerine etkisi incelenmiştir. Eriyik metal katalizörün Mo<sub>2</sub>C sentezine olan etkisinin anlaşılabilmesi için Şekil 3.4’te verilen şematik çizim yöntemi çalışılmıştır.



Şekil 3.4 : Katalizör etkisinin anlaşılabilmesi için oluşturulan procese ait şematik çizim [62].

Mo folyolar kuvars kayık üzerine, üzerinde Cu folyolar olmadan yerleştirilerek 1090 °C’ye H<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> gazları altında ısıtılmış ve 30 dakika boyunca CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> gazları geçirilerek Mo folyo üzerinde Mo<sub>2</sub>C sentezlenmiştir. Bir diğer deney setinde ise Mo folyonun üzerine istenilen kalınlıkta Cu folyo yerleştirilerek aynı deney parametreleri tekrarlanmış ve Cu katalizör üzerinde Mo<sub>2</sub>C kristalleri sentezlenmiştir. Oluşan yapıların morfolojileri SEM ve OM ile kimyasal kompozisyonları EDS analizi yardımıyla ve son olarak yapısal karakterizasyonları XRD ve Raman spektroskopisi ile incelenmiş ve kristal yapısındaki ve Raman pik pozisyonları arasındaki farklar çalışılmıştır.

### 3.2.4.2 Proses gazlarının etkisi

Tez kapsamında çalışılmış olan başlıca proses parametrelerinden ilki proses gazlarının etkisidir. Deney öncesi temizlik süreçleri tamamlandıktan sonra Cu folyo, Mo

folyonun üzerine yerleştirilmiş, sonra kütle akış kontrollü KBÇ fırına yüklenmiştir. Isıtmadan önce fırına N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> gazı verilerek kuvars tüp içerisindeki atmosferik gazlar N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> gazı ile süpürülmüştür. Ardından fırın yüksek sıcaklığa N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> gazları ile ısıtılmıştır. Cu katalizörün eridiği sıcaklığa (>1085 °C) erişildikten sonra, CH<sub>4</sub> gazı N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> ile reaktöre verilmiştir. Büyütme işlemi bittikten sonra CH<sub>4</sub> gazının akıtılması durdurulmuş, numuneler ısı bölgesinden itilerek hızlı bir şekilde N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> gazları ile soğutulmuştur (1 saat). Literatürdeki çelişkili bulgulardan dolayı, öncelikle bu çalışma kapsamında, sıcaklık (1100 °C) ve büyütme süresi (30 dakika) sabit tutularak, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> miktarlarının oluşan Mo<sub>2</sub>C kristallerinin morfolojileri OM ile incelenmiştir. Deney sonrasında numunelerden alınan OM görüntüleri Ek 1’de verilmiştir. Ek 1’deki görüntülerde B-C-D bölgeleri, 1-2-3-4-5 hattında 200x büyütme ile taranmıştır. Çalışılan parametreler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Proses gazlarının etkisinin anlaşılması için tamamlanmış deney setleri.

CH <sub>4</sub> miktarı	H <sub>2</sub> miktarı	N <sub>2</sub> miktarı	Cu Kalınlığı
5 sccm	250 sccm	-	250 µm
5 sccm	500 sccm	-	250 µm
10 sccm	500 sccm	-	250 µm
0.5 sccm	300 sccm	-	250, 125, 50 µm
1 sccm	300 sccm	-	250, 125, 50 µm
2 sccm	300 sccm	-	250, 125, 50 µm
5 sccm	300 sccm	-	250, 125, 50 µm
10 sccm	300 sccm	-	250, 125, 50 µm
10 sccm	100 sccm	100 sccm	250, 125, 50 µm
5 sccm	100 sccm	200 sccm	250, 125, 50 µm
5 sccm	100 sccm	400 sccm	250, 125, 50 µm
5 sccm	-	500 sccm	250, 125, 50 µm
5 sccm	50 sccm	400 sccm	250, 125, 50 µm
5 sccm	50 sccm	100 sccm	250, 125 µm
5 sccm	50 sccm	50 sccm	250, 125 µm
5 sccm	25 sccm	100 sccm	250, 125 µm

Çizelge 3.1’deki deneyler tamamlandıktan sonra numunelerin C3 bölgesi OM altında incelenmiştir. Grafenin Cu alttaş üzerindeki sürekliliği, Cu alttaşların 200 °C’de oksitlendikten sonra alınan OM görüntüleri ile incelenmiştir. Grafen, Cu üzerinde bulunduğu bölgeleri oksitlenmekten koruduğu için grafenin olduğu yerler oksitlenme sonrası açık turuncu, grafenin olmadığı yerler ise koyu turuncu olarak görünmektedir.



### 3.2.4.3 Sıcaklığın etkisi

Çizelge 3.1'deki deney sonuçları ile belirlenen proses gazları sabit tutularak sistematik bir şekilde sıcaklığın oluşan Mo<sub>2</sub>C yapılarına etkisi incelenmiştir. Haritalama sistematigi kullanılarak Cu katalizör kalınlığının ve sıcaklığın, oluşan Mo<sub>2</sub>C kristalinin boyutlarına olan etkisi B, C ve D alanları için OM ile çalışılmıştır. 50, 125, 250 µm Cu folyolar kullanılarak 30 dakika süreyle 1090, 1110, 1130, 1150, 1170 °C'lerde büyütme yapılmıştır.

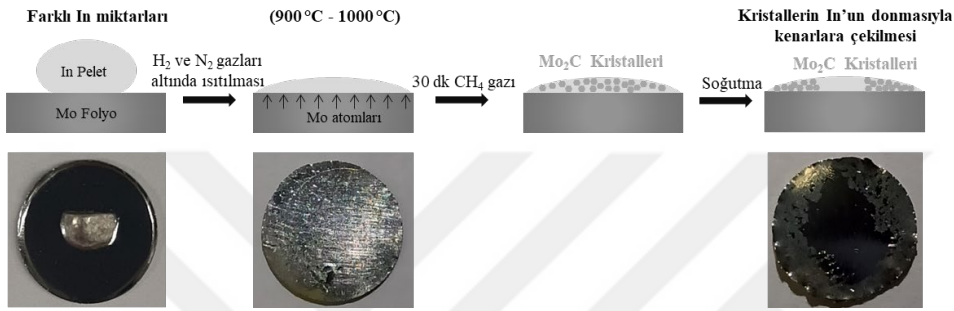
### 3.2.4.4 Katalizör kalınlığının etkisi

Katalizör kalınlığının oluşan Mo<sub>2</sub>C kristallerine etkisinin incelenmesi için 1100 °C'de 30 dakikalık büyütme süreleriyle kristallerin 50, 125, 250 µm kalınlığındaki Cu folyoların üzerinde sentez sonrasındaki OM görüntüleri çalışılmıştır. Şekil 3.3'te görülen sistematik haritalama yöntemi, kristallerin tüm numune üzerindeki dağılımının anlaşılabilmesi için B, C, D bölgelerine genişletilmiş ve alınan OM görüntüleri yorumlanmıştır. Bu ön çalışmaların ışığında deney sistematigi detaylı bir şekilde planlanıp kristaller AFM ve SEM ile incelenerek matematiksel model oluşturulmuştur (bölüm 3.2.5.1).

### 3.2.4.5 Katalizör tipinin etkisi

In, erime noktası 150 °C olmakla birlikte kimyasal olarak çok hızlı dağıldığı için katalizör malzeme olarak birçok avantaj taşımaktadır. Cu'ya kıyasla maliyet açısından da ciddi bir avantajı bulunmaktadır. Bunların yanı sıra Mo atomlarının katalizör yüzeyine difüzyonunu yavaşlatmak için literatürdeki çalışmalar tarafından yapılan ilk hamle sıcaklığı düşürmek olmuştur. Ancak katalizör Cu olduğu için, inilebilecek en düşük sıcaklık 1085 °C'dir. Bu sebeple bazı çalışmalar Cu'yu Sn, In ya da Ag ile alaşımlamış [54], [61], [63], 1085 °C den daha düşük sıcaklıkta erimesini sağlamış ama hiçbiri tamamen alaşımlama haricinde bir metot önermemiştir. Hatta Cu ve In alaşımı üzerinde Mo<sub>2</sub>C sentezi çalışan makalede saf In kullanılması halinde Mo<sub>2</sub>C kristallerinin üretilmeyeceği belirtilmiştir [63]. Literatürden edinilen bilgiler ışığında, bu tez kapsamında, Mo<sub>2</sub>C kristallerini daha düşük sıcaklıklarda sentezleyebilmek için saf In kullanılmıştır. In düşük karbon çözünürlüğüne sahip olmakla birlikte erime noktası 150 °C'dir. In bir diğer önemli avantajı ise kimyasal olarak çok hızlı dağıldığı için, transfer işlemleri daha rahat ve Mo<sub>2</sub>C kristallerine daha az zarar vererek

gerçekleştirilmektedir. Cu'ya ait olan çalışmalarda olduğu gibi In miktarının artırılması, Mo atomlarının yüzeye olan akısını yavaşlatacağı düşünülmüş ve böylece oluşan Mo<sub>2</sub>C kristallerinin kalınlığının In miktarı ile kontrol edilmesi amaçlanmış ve In miktarına göre kristal kalınlığı arasındaki değişimin gösterilebilmesi için sistematik bir çalışma yapılmıştır. Cu çalışmalarında belirlenmiş olan KBÇ gaz parametreleri ile In kullanılarak Mo<sub>2</sub>C sentezi 1000 °C'de gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmaya ait şematik çizim Şekil 3.5'te gösterilmiştir.

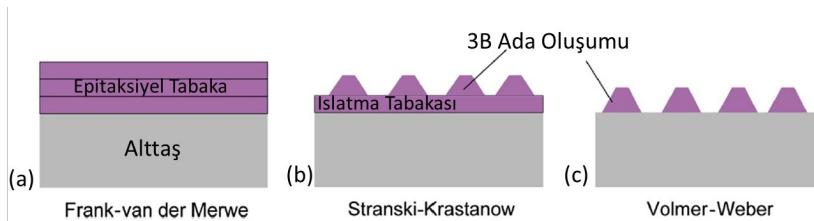


Şekil 3.5 : In üzerinde Mo<sub>2</sub>C kristallerinin sentezlemek için takip edilen deney şeması ve numunelere ait görüntüler.

Şekil 3.5'te yüksek sıcaklıkta Mo folyodan In eriyiğe Mo atomlarının difüzyonu ile Mo-In alaşımı oluşurması görülmektedir. Sentez sıcaklığına erişildikten sonra reaktöre CH<sub>4</sub> verilmesi ve CH<sub>4</sub>'ün dekompozit olmasıyla yüzeyde, Mo atomları, C atomlarıyla Mo<sub>2</sub>C kristallerini oluşturur. In üzerinde literatürde ilk kez Mo<sub>2</sub>C kristalleri sentezlenmiş ve sentezlenen kristallerin SEM, Raman spektroskopisi, XRD, XPS ve TEM ile karakterizasyonları yapılmış; In miktarı ile değişen kristal kalınlıkları, dikey büyüme modelinde doğrulanmıştır [68].

### 3.2.5 Büyüme mekanizmalarının matematiksel modellenmesi

Mo<sub>2</sub>C kristallerine ait literatürde kalitatif ve kantitatif çalışmaların sayısı çok azdır. Literatürde bilinen heteroepitaksiyel basit büyüme modelleri temelde üç tanedir. Bu modellere ait şematik görseller Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6 : Heteroepitaksiyel büyüme modelleri (a) Frank-van der Merwe (b) Stranski-Krastanow (c) Volmer-Weber [69].

Şekil 3.6'dan görüldüğü gibi liteartürde en sık kullanılan üç modele ait şematik çizimler verilmiştir. Bu temel büyüme modelleri özellikle kafes yapı uyumu üzerine yoğunlaşmış ve film tabaka oluşumunun alttaş ile etkileşimini detaylı bir şekilde analiz etmiştir. 2B tabaka üzerine tabaka şeklinde gerçekleşen büyüme modeli Frank-van der Merwe, 3B adacık büyümesi Volmer-Weber, bu iki büyümenin arasında kalan diğer büyüme modelini ise Stranski-Krastanow büyüme modeli temsil etmektedir. Termodinamik ve kinetik yaklaşımlar kullanılarak büyüme mekanizmalarının anlaşılması bu tezin en önemli amaçlarından birisidir. Bu teorik hesaplamaların yapılabilmesi için modifiye Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov (JMAK) modeli oluşturulmuştur. JMAK modeli izotermik katı hâl faz geçişlerini ifade edebilmek için sıklıkla kullanılmaktadır. Genellikle henüz dönüşmemiş alanların hesap edilmesinde, çekirdeklenme ve büyüme hızlarının sabit olduğunu varsayarak (zamandan bağımsız bir şekilde) kullanılmaktadır. Modifiye JMAK modeli Cu yüzeyinde Mo<sub>2</sub>C kristallerinin büyüme kinetiğini hesaplamak için kullanılmıştır.

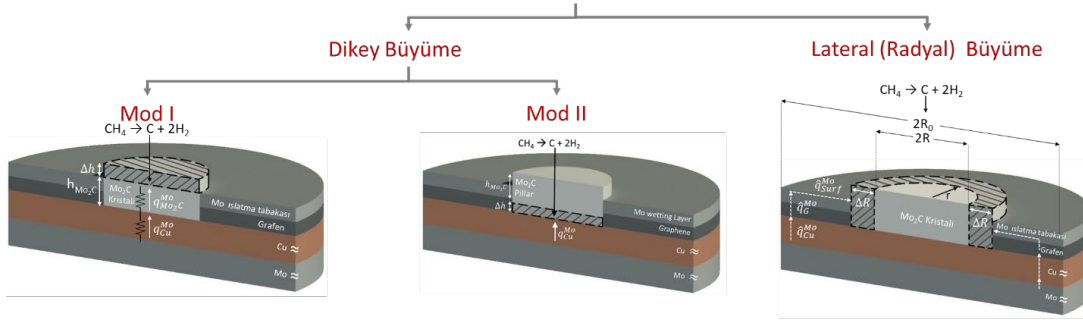
Teorik modelin validasyonu için sekiz büyütme süresine (8, 16, 32, 64, 80, 96, 112, 128, 144 dakika) ve dört farklı sıcaklıkta (1090, 1100, 1110, 1130 °C) büyütme yapılmıştır.

Numuneler, sistematik çalışma kapsamında SEM ile incelenmiştir. Tüm büyütme süreleri için SEM analizleri yapılmış olup toplamda 49 karenin bir araya getirilmesiyle mozaik görüntü elde edilmiştir. Elde edilen mozaik görüntüler, ImageJ programı kullanılarak analiz edilmiş, kristallerin yüzeyde kapladıkları alan hesaplanmıştır. Kapladıkları alan modifiye JMAK modeli içerisine yerleştirilerek kristallerin aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

### **3.2.5.1 Katalizör kalınlığının dikey ve yanal büyümeye etkisi**

Başlangıçta farklı Cu folyo kalınlıkları (50, 125, 250 µm) ile yapılan ön çalışmalardan edinilen bilgilerin ışığında katalizör kalınlığının oluşan Mo<sub>2</sub>C kristallerinin dikey ve lateral büyüme mekanizmalarını nasıl etkilediği ve katalizör kalınlığı ile kristallerin kalınlığı arasındaki ilişki gösterilmiştir. Mo<sub>2</sub>C kristali KBÇ yöntemi ile iki yönde büyümektedir; dikey ve lateral büyüme. Büyüme modları Şekil 3.7'de verilmiştir. Büyüme modlarına ait teorik model oluşturulmuş ve oluşturulan modelin 25, 125, 250 µm kalınlığında Cu kullanarak 1090 °C'de 10 dakikada büyütülen Mo<sub>2</sub>C kristallerinin SEM ve AFM ile incelenmesiyle doğrulanması sağlanmıştır.

## Cu üzerinde 2B Mo<sub>2</sub>C'nin KBÇ ile Büyüme Mekanizması



Şekil 3.7 : Cu üzerinde 2B Mo<sub>2</sub>C'nin KBÇ yöntemi ile büyüme mekanizmasına ait modlar.

Model sayesinde farklı Cu kalınlıkları ile farklı sentez süreleri kullanılarak ne kalınlıkta kristal üretilebileceği yaklaşık olarak öğrenilmektedir. Teorik model Mathcad 2015 programı kullanılarak oluşturulmuştur.

### 3.2.5.2 Kristallerin büyümesinin kinetik analizi

Mo<sub>2</sub>C kristallerine ait literatürde kalitatif ve kantitatif çalışmaların sayısı çok azdır. Termodinamik ve kinetik yaklaşımlar kullanılarak büyüme mekanizmalarının anlaşılması bu tezin en önemli amaçlarından birisidir. Bu teorik hesaplamaların yapılabilmesi için modifiye Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov (JMAK) modeli oluşturulmuştur. JMAK modeli izotermik katı hâl faz geçişlerini ifade edebilmek için sıklıkla kullanılmaktadır. Genellikle henüz dönüşmemiş alanların hesap edilmesinde, çekirdeklenme ve büyüme hızlarının sabit olduğunu varsayarak (zamandan bağımsız bir şekilde) kullanılmaktadır. Modifiye JMAK modeli Cu yüzeyinde Mo<sub>2</sub>C kristallerinin büyüme kinetiğini hesaplamak için kullanılmıştır.

Teorik modelin validasyonu için sekiz büyütme süresine (8, 16, 32, 64, 80, 96, 112, 128, 144 dakika) ve dört farklı sıcaklıkta (1090, 1100, 1110, 1130 °C) büyütme yapılmıştır.

Numuneler, sistematik çalışma kapsamında SEM ile incelenmiştir. Tüm büyütme süreleri için SEM analizleri yapılmış olup toplamda 49 karenin bir araya getirilmesiyle mozaik görüntü elde edilmiştir. Elde edilen mozaik görüntüler, ImageJ programı kullanılarak analiz edilmiş, kristallerin yüzeyde kapladıkları alan hesaplanmıştır. Kapladıkları alan modifiye JMAK modeli içerisine yerleştirilerek kristallerin aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

### **3.3 Karakterizasyon**

#### **3.3.1 Taramalı elektron mikroskobu**

Numunelerin morfolojileri, deneylerin öncesinde ve sonrasında UNAM Bilkent bünyesindeki Quanta 200 FEG, FEI marka SEM ve TOBB ETÜ bünyesindeki Phenom XL marka SEM cihazları ile incelenmiştir. Genellikle yüzey bilgisi 10 kV voltaj ile incelenmiştir.

#### **3.3.2 Optik mikroskop**

OM görüntüleri TOBB ETÜ bünyesinde bulunan Nikon marka Eclipse LV150N mikroskobu ile alınmıştır.

#### **3.3.3 Raman spektroskopisi**

Sentezlenen Mo<sub>2</sub>C'lere ait yapılar ve proses esnasında oluşan grafenin yapısı, Bilkent UNAM'da bulunan 532 nm dalga boyundaki lazer ile çalışan Witec Alpha 300S cihazıyla incelenmiştir.

#### **3.3.4 X-ışını kırınımı**

Cu alttaşların, Mo<sub>2</sub>C kristallerinin, In alttaşların deney öncesinde ve sonrasında, kristal yapılarında olan değişimler, Bilkent UNAM'da bulunan X-ışını kaynağı olarak CuK $\alpha$  kullanan D8 Advance Bruker marka cihazla gerçekleştirilmiştir.

#### **3.3.5 X-ışını fotoelektron spektrometrisi**

Sentezlenen yapıların kimyasal analizi, Thermo Fisher Scientific marka, K-Alpha Model XPS spektrometre ile yapılmıştır. Cihaz, X-ışını kaynağı olarak Al K $\alpha$  (1486.6 eV) kullanmaktadır.

#### **3.3.6 Geçirimli elektron mikroskobu**

TEM analizleri, Bilkent UNAM bünyesinde FEI marka cihaz ile (FEI Tecnai G2 Spirit BioTwin) yapılmıştır.

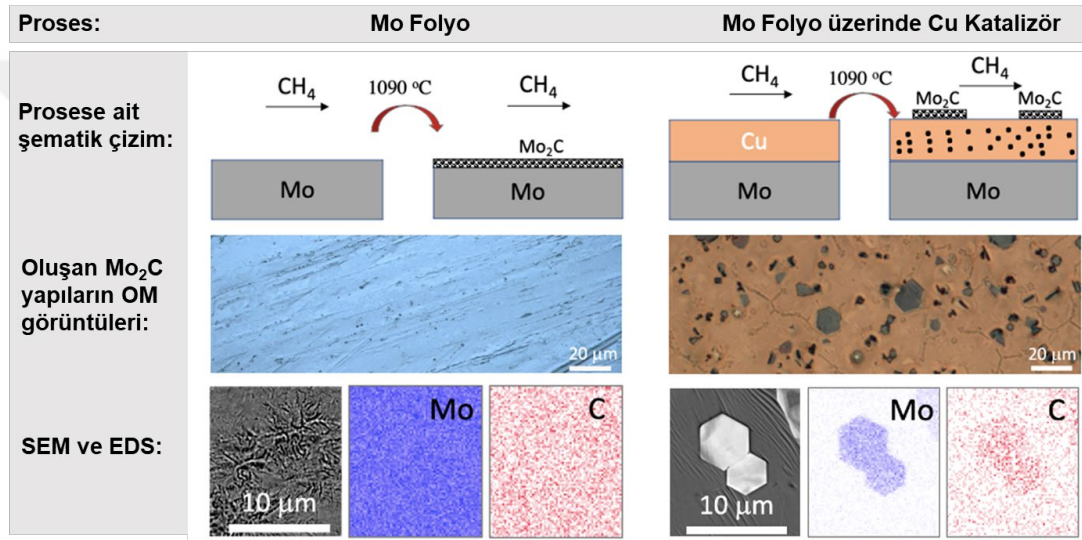


## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Proses Parametrelerinin Etkisi

#### 4.1.1 Katalizör etkisi

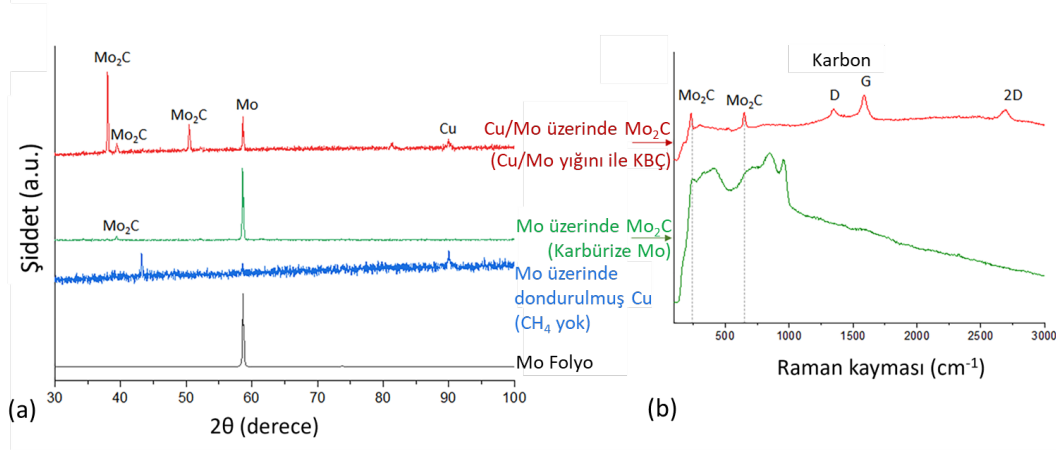
Mo<sub>2</sub>C'nin katalizör kullanılmadığında gerçekleşen farklılıkları anlamak ve katalizör kullanıldığında nasıl farklı oluştuğunu anlamak için deneyler yapılmıştır. Deneylere ait şema ve OM, SEM, EDS sonuçları Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.1 : KBC ile büyütülmüş Mo<sub>2</sub>C kristallerine katalizörün etkisi [62].

Şekil 4.1 incelendiğinde Mo<sub>2</sub>C'nin, Cu olmadan da oluşabildiği görülmektedir. Ancak iki oluşumun mekanizmaları birbirleriyle çok farklıdır. Katalizör kullanılmadığında, karbürizasyon mekanizmasında olduğu gibi bir Mo<sub>2</sub>C oluşumu gerçekleşmektedir. Bundan dolayı oluşan Mo<sub>2</sub>C kristallerinin de morfolojileri Şekil 4.1'deki OM ve SEM görüntülerinden görüldüğü gibi farklıdır. Katalizör kullanılmadığında mikroyapı değişmekte ve tek başına kristaller elde edilememektedir.

İki sentez yöntemi sonucunda oluşan farklı Mo<sub>2</sub>C'lere ait XRD ve Raman spektroskopisi çalışmaları Şekil 4.2'de gösterilmiştir. XRD ve Raman spektroskopisi sonuçlarından iki oluşum sonucunda oluşan Mo<sub>2</sub>C kristallerinin yapısal farklılıkları da olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.2 : (a) Cu/Mo üzerindeki Mo<sub>2</sub>C'den, Mo üzerindeki Mo<sub>2</sub>C'den, Mo üzerinde eritilip dondurulmuş Cu üzerinden ve Mo folyo üzerinden alınmış XRD analizi (b) Cu/Mo üzerindeki Mo<sub>2</sub>C'den, Mo üzerindeki Mo<sub>2</sub>C'den alınmış Raman Spektrumları [62].

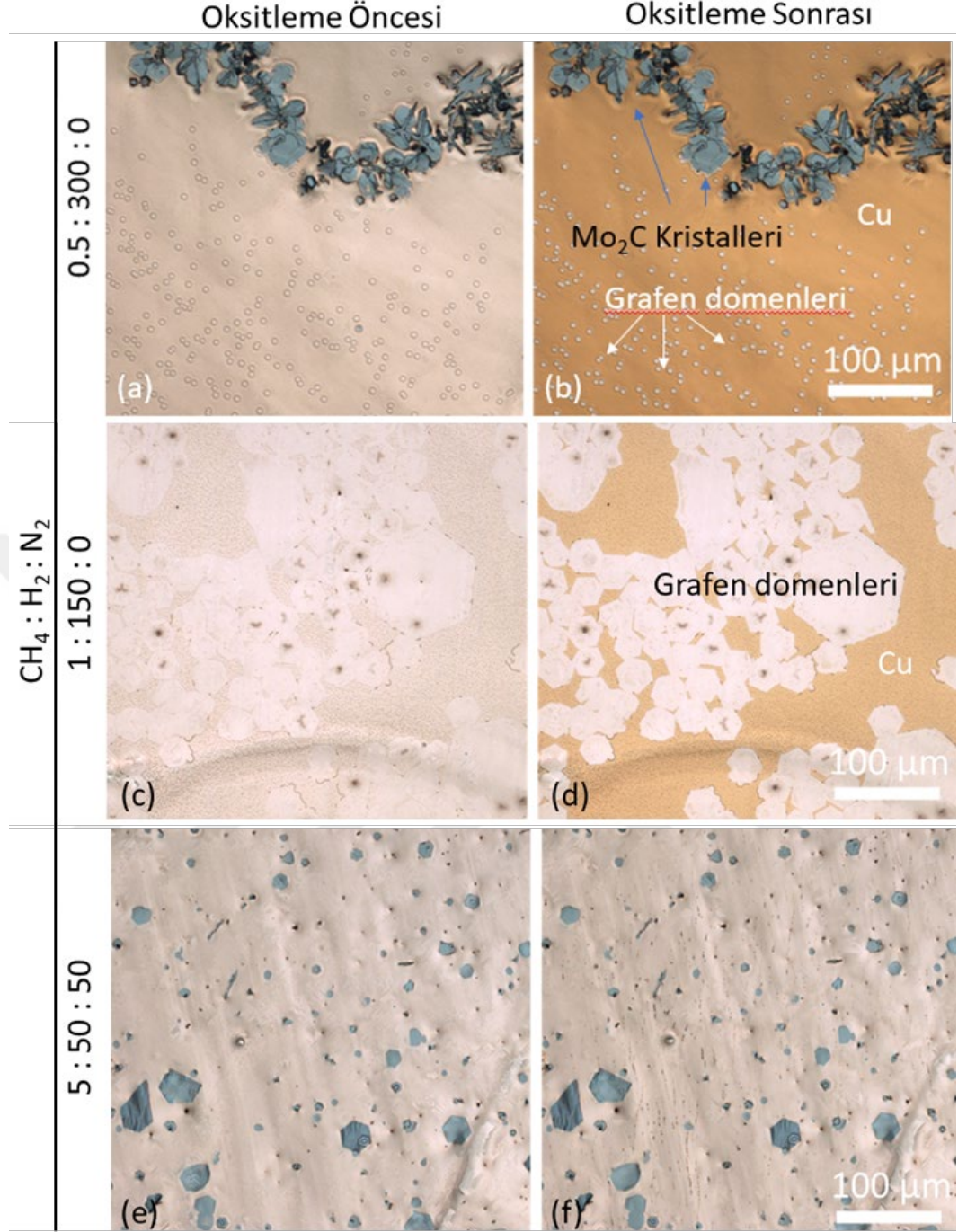
Şekil 4.2 detaylı bir şekilde incelendiğinde, Mo<sub>2</sub>C kristallerine ait 2θ açılarının 38°, 39.4° pozisyonlarında olduğu ve kristal yapısının ortorombik kafes yapıya sahip olduğu görülmüştür (ICDD:04-003-0962). Raman Spektrumu incelendiğinde ise Cu katalizör üzerindeki Mo<sub>2</sub>C kristallerinin piklerinin 231.9 ve 647.2 cm<sup>-1</sup>'de olduğunu ve karbürizasyon yöntemi ile elde edilmiş Mo<sub>2</sub>C yapıda bu piklerin olmadığı görülmektedir. Bu da katalizör varlığının Mo<sub>2</sub>C yapıları etkilediği sonucunu göstermektedir.

#### 4.1.2 Proses gazlarının etkisi

Proses gazlarının etkilerinin anlaşılması için Çizelge 3.1'deki deney setleri tamamlanmıştır. Mo üzerinde katalizör olarak Cu kullanarak, süreyi ve sıcaklığı da sırasıyla 30 dk ve 1100 °C olacak şekilde sabitleyerek çalışılmıştır. Farklı CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> oranları sonucunda elde edilmiş Mo<sub>2</sub>C kristallerine ait OM görüntüleri Ek 1'deki görüntülerden seçilmiş ve derlenmiştir. Numunelerin oksitleme öncesi ve oksitleme sonrası görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir.

Şekil 4.3'te H<sub>2</sub> miktarının uygun değer üzerinde geçirilmesi ile grafen yapıların zarar görmesine dair etkiler görülmektedir. Böylece CH<sub>4</sub> miktarı artırılarak düzgün grafen sentezi amaçlanmıştır.



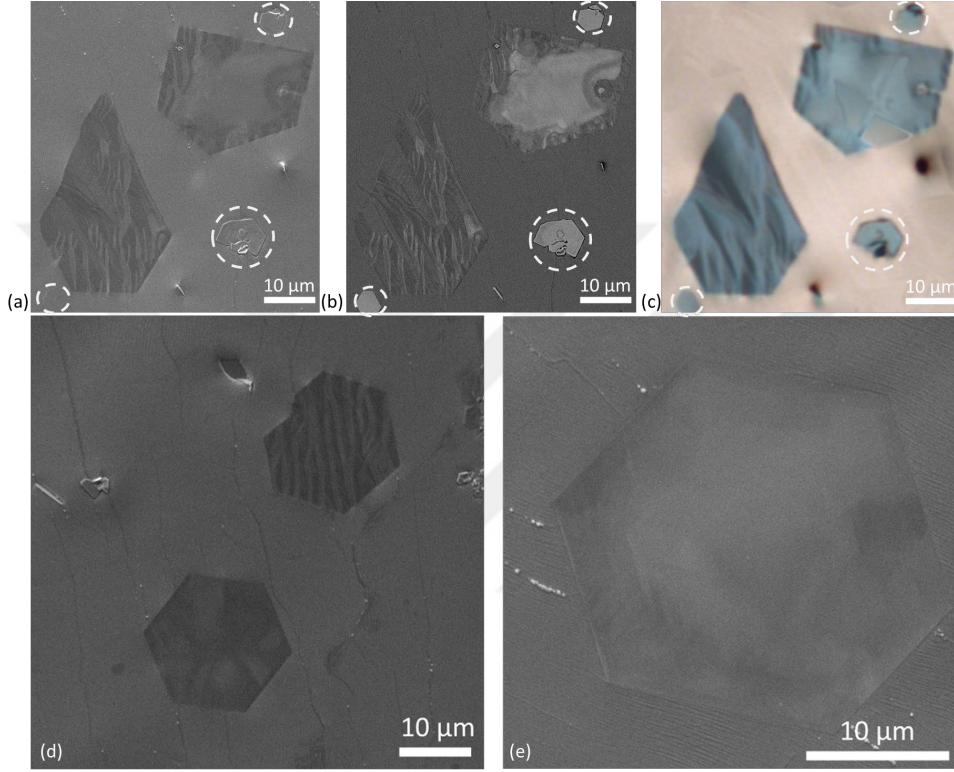


Şekil 4.3 : (a, b) (0.5:300:0); (c, d) (1:150:0); (e, f) (5:50:50) CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> miktarları ile yapılan deneylere ait oksitlenme öncesi (a, c, e) ve sonrası (b, d, f) OM görüntüleri. (T: 1100 °C; t: 30 dk; haritalama bölge: C3; Cu kalınlığı: 250 µm)

Deney sonrasında alınmış olan OM görüntüleri Şekil 4.3c ve 4.3d'de verilmiştir. Bu deneyde grafen sentezi başarıyla gerçekleşse de Mo<sub>2</sub>C oluşumu grafenle birlikte sağlanamamıştır. Bunun temel sebebi, reaktöre verilen CH<sub>4</sub> miktarının az olması ve yüzeyde grafen oluşumuna ancak yetecek kadar dekompoze olmuş karbon atomu

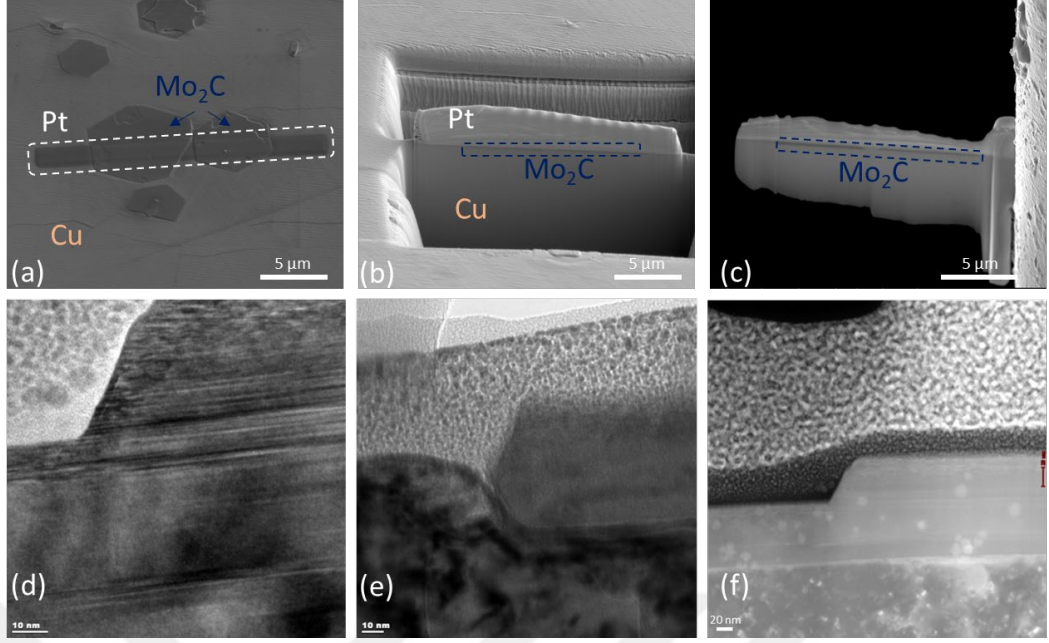
olduğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Birçok parametre denendikten sonra; H<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub>'ün kısmi basıncını düşürmek ve tüp içinde gaz akışının sağlıklı sağlanması için N<sub>2</sub> kullanılmıştır: CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> oranlarının 5:50:50 olduğu deney yapılmıştır.

5:50:50 oranına ait deney numuneleri Şekil 4.4e ve f'deki OM görüntülerinin başarılı olması sebebiyle SEM analizi yapılmıştır. OM ile tespit edilen bölgeden Şekil 4.4'teki SEM görüntüleri alınmış ve farklı SEM detektörleri ile incelenmiştir.



Şekil 4.4 : CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> oranının 5:50:50 olduğu deneye ait (a) Sekonder Elektron (SED) ve (b) Geri Saçılımlı Elektron Detektörleri (GSED) ile alınmış SEM görüntüleri ve (c) OM görüntüsü (d,e) SED ile alınmış farklı büyütme SEM görüntüleri. (T: 1100 °C; t: 30 dk; haritalama bölge: C3; Cu kalınlığı: 250 µm)

Grafenin bulunmadığı bölgelerde oksitlendikten sonra gerçekleşen renk değişimi, oksitleme sonrası alınmış OM görüntüsünde görülmediği için (Şekil 4.3f), tüm yüzeyin grafen ile kaplandığı yorumu yapılmıştır. Şekil 4.4'teki SEM analizi neticesinde kristallerin yanal boyutları ve kalınlıkları dikkate alındığında en iyi parametrenin, CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> oranlarının 5:50:50 olduğu deney olarak belirlenmiştir. Belirlenen proses gazlarıyla büyütülen kristallerden Şekil 4.5'te bulunan TEM görüntüleri alınmıştır.



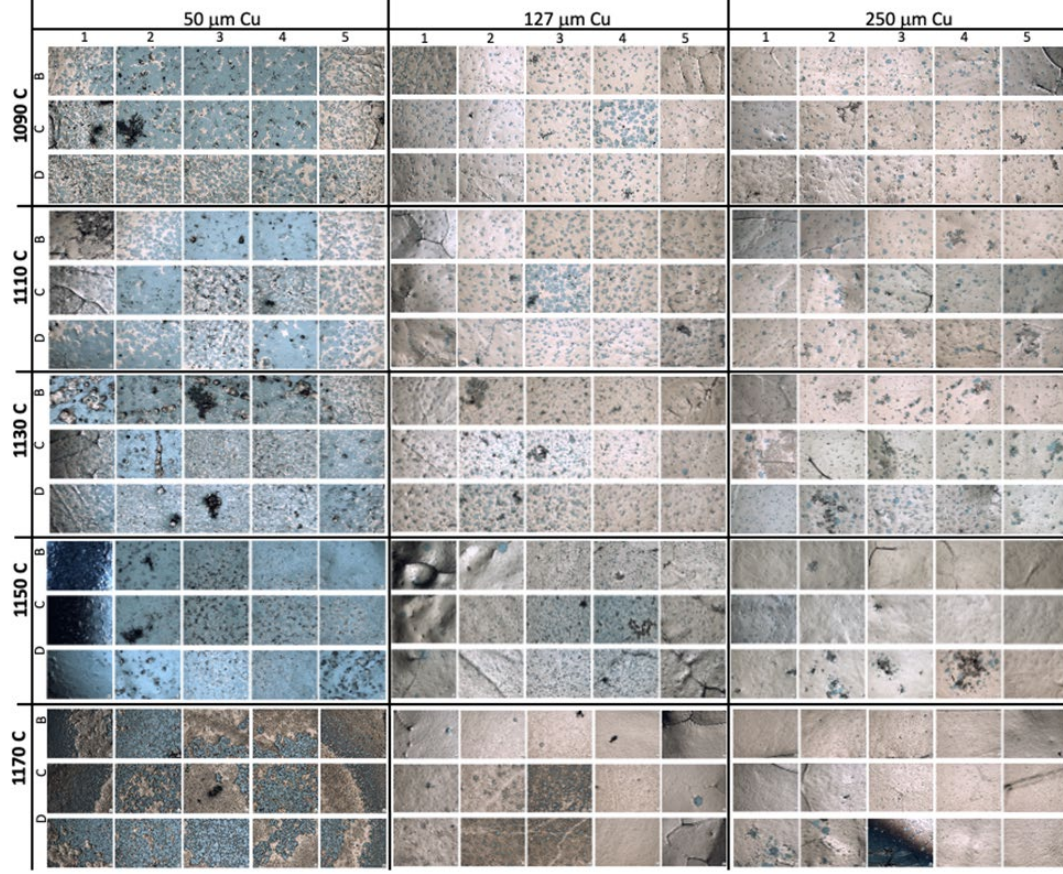
Şekil 4.5 : (a,b,c) Odaklanmış iyon demeti ile Mo<sub>2</sub>C kristallerin Cu yüzeyinde TEM için hazırlanması, SEM görüntüleri (c,d,e) Kristallerden alınan TEM görüntüleri

Odaklanmış iyon demeti kullanılarak önce Mo<sub>2</sub>C kristallerinin üzerine Pt kaplanmış (Şekil 4.5a) daha sonra kademeli olarak kristal kesitinin etrafı kazılmıştır (Şekil 4.5b). Numune istenilen inceliğe ulaştıktan (Şekil 4.5c) sonra TEM analizi yapılmıştır. Alınan TEM görüntülerinde kristallerin Cu/Mo<sub>2</sub>C arayüzeyi net bir şekilde görülebilmekte ve yapının ne kadar düzenli olduğu gözlemlenmektedir.

#### 4.1.3 Sıcaklığın etkisi

CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> oranlarının 5:50:50 en iyi sonucu verdiği karar verildikten sonra proses gazlarının miktarları ve büyütme süreleri sabit tutularak farklı kalınlıklardaki Cu katalizör üzerinde sıcaklığın Mo<sub>2</sub>C kristallerine etkisi araştırılmıştır. OM görüntüleri Şekil 4.6'da verilmiştir.



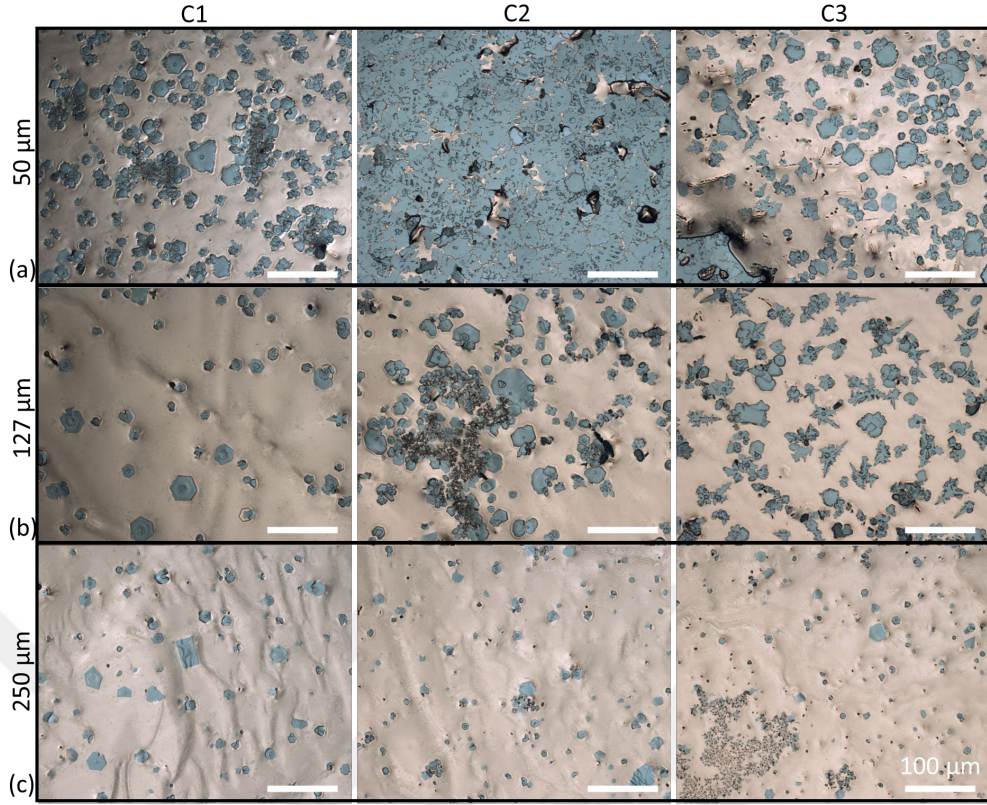


Şekil 4.6 : 5 farklı sıcaklıkta, 3 farklı Cu kalınlığıyla tamamlanmış deneylere ait OM görüntü matrisi.

Şekil 4.6 incelendiğinde sentez sıcaklığının 1150 °C ve üzerine çıktığında 250 μm Cu kalınlığı kullanılsa bile Cu'nun buharlaşma hızının çok fazla olduğu ve bu sebeple kalın Mo<sub>2</sub>C kristallerinin elde edildiği görülmüştür. Bu bulgunun yanı sıra elde edilen kristallerin kalınlıklarının Cu kalınlığı ile ters orantılı olduğu, özellikle 50 μm Cu kalınlığında neredeyse tüm yüzeyde Mo<sub>2</sub>C büyüyerek Cu bölgelerinin altta kaldığı anlaşılmıştır. Aynı zamanda deneylerin yapıldığı reaktörde kuvars tüp kullanılmaktadır. Kuvars tüplerin 1200 °C'ye yakın sıcaklıklarda kullanılmaması gerektiği ve kullanıldığı takdirde ömürlerinin hızlı tükendiği bilinmektedir. OM görüntülerinin haritaları detaylı bir şekilde Ek 2'de verilmiştir.

#### 4.1.4 Katalizör kalınlığının etkisi

1100 °C'de 30 dakikalık büyütme süreleriyle Mo<sub>2</sub>C kristalleri 50, 125, 250 μm kalınlığındaki Cu folyoların üzerinde sentezlenmiştir. Sentez sonrasında, numuneler OM altında hatıralandırılmıştır. Bu haritalar, her Cu kalınlığı için B, C, D bölgeleri için alınmıştır. Şekil 4.7'de sonrasındaki OM görüntüleri çalışılmıştır.



Şekil 4.7 : (a) 50  $\mu\text{m}$  Cu alttaş üzerinde sentezlenen (b) 125  $\mu\text{m}$  Cu alttaş üzerinde sentezlenen (c) 250  $\mu\text{m}$  Cu alttaş üzerinde sentezlenen  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerin OM görüntüleri (T: 1100  $^\circ\text{C}$ ; t: 30 dk; haritalama bölge: C1, C2, C3).

Şekil 4.7’de literatürdekine paralel bir şekilde artan katalizör miktarıyla birlikte kristallerin daha kontrollü, her bölgede eşit bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Kristallerin sahip oldukları şekillerin de daha düzgün olduğu anlaşılmıştır.

#### 4.1.5 Katalizör tipinin etkisi

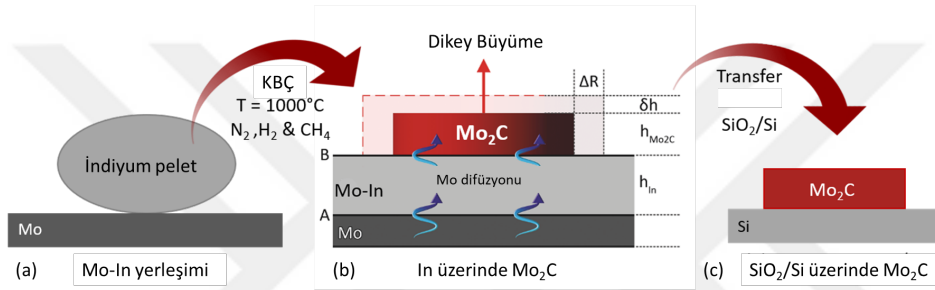
Proses parametrelerinin, sentezlenen  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerine olan etkisinin anlaşılması, kristallerin morfolojilerinin ve kalınlığının kontrol edilebilmesini sağlar.  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerinin KBÇ ile oluşum mekanizması aşağıda özetlenmiştir:

1.  $\text{CH}_4$  dekompozisyonu:  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$  (g) (karbon akısı)
2. Mo’nun eriyik katalizöre difüzyonu
3. Mo’nun katalizör içerisinde çözülmesi ve alaşım oluşumu
4. Çözünen Mo atomlarının, katalizör yüzeyine ya da katalizörle  $\text{Mo}_2\text{C}$  arayüzeyine difüzyonu ve karbon atomları ile buluşması
5. Sonuç:  $\text{Mo}_2\text{C}$  oluşumu  $2\text{Mo} + \text{C} \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}$



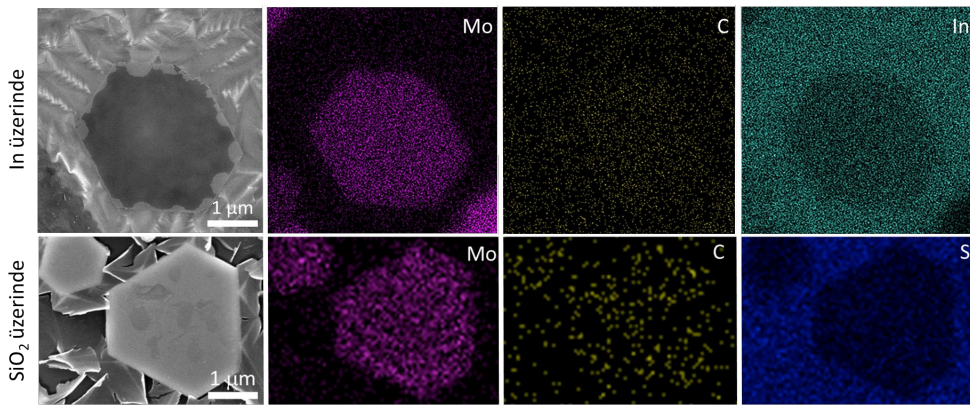
Bu bağlamda, gerçekleşen reaksiyonları yavaşlatabilmek, Mo<sub>2</sub>C kristallerinin oluşum mekanizmasında daha fazla kontrol sahibi olmayı sağlar. Bu reaksiyonları yavaşlatabilmek adına Cu alttaşların farklı elementlerle alaşım oluşturularak erime noktasının düşürülmesi bilim insanları tarafından çalışılmış, ancak kristallerin yüzeydeki dağılımının homojenliği bozulmuş, Cu alttaştan farklı bir katalizör kullanılamamıştır.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar kapsamında, literatüre Mo<sub>2</sub>C krsitallerinin sentezinin In alttaşlar üzerinde de mümkün olduğu, sentez sıcaklığının 900 °C'ye kadar düşürülebildiği bilgisi kazandırılmıştır. Şekil 4.8'de In üzerindeki Mo<sub>2</sub>C sentezine ait deneysel şema ve kristallerin büyüme şekli verilmiştir.



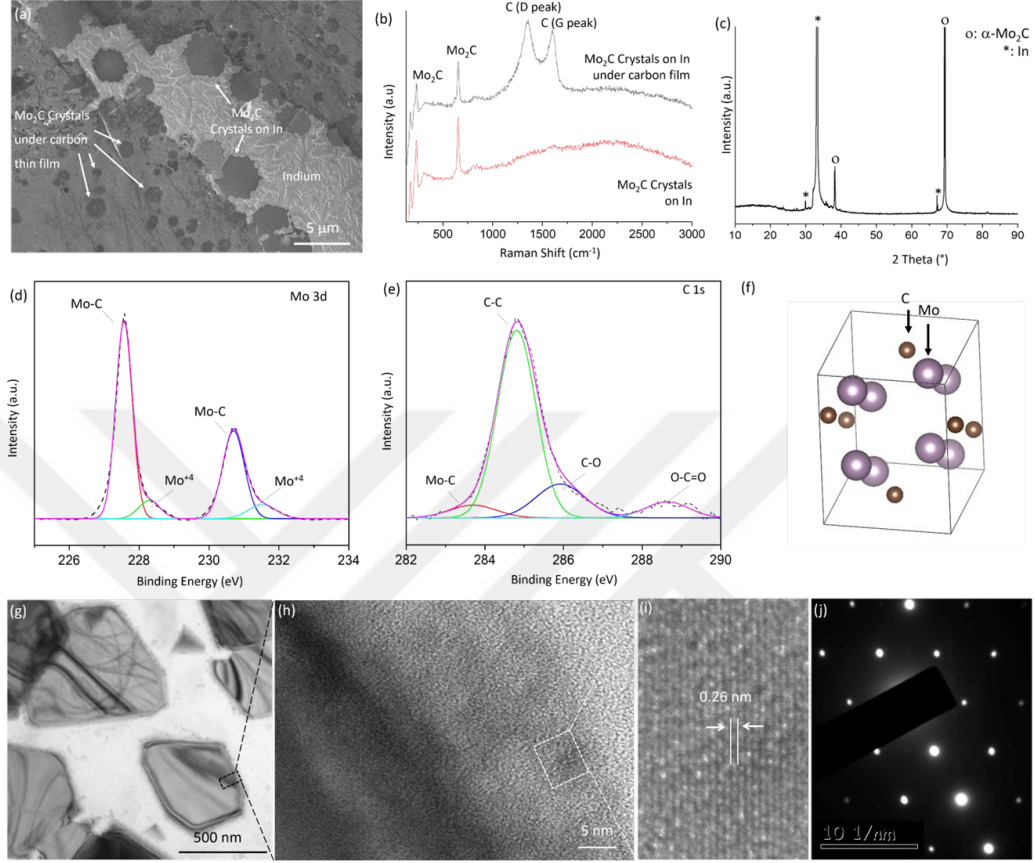
Şekil 4.8 : (a) Mo folyonun üzerine In yerleştirilmesi (b) 1000 °C' de CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> gazları ile Mo<sub>2</sub>C kristallerinin oluşumu (c) Mo<sub>2</sub>C kristallerinin SiO<sub>2</sub> alttaşa transferi.

Şekil 4.8, In ile yapılan sistematik çalışmayı göstermektedir. Numuneler sentez sıcaklığına ısıtıldıktan sonra kristllerin büyümesi gerçekleşir. Mo<sub>2</sub>C kristalleri hem In alttaş üzerinde hem de SiO<sub>2</sub>/Si alttaşlara aktarılarak SEM ile incelenmiştir. Aynı zamanda elementel karakterizasyonu EDS ile yapılmıştır. SEM görüntüleri Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9 : Mo<sub>2</sub>C kristallerinin (a) In üzerindeki (b) SiO<sub>2</sub> üzerindeki SEM görüntüleri ve EDS analizleri. (T: 1000 °C; t: 30 dk; In miktarı: 120 mg) Şekil 4.9'da In üzerindeki Mo<sub>2</sub>C kristallerinden alınmış olan SEM görüntüsü incelendiğinde Mo<sub>2</sub>C kristallerinin üzerinde daha koyu renkli karbon film oluştuğunu

ve kristallerin yanal boyutlarının Cu'ya kıyasla daha küçük olduğu görülmektedir. In üzerindeki Mo<sub>2</sub>C kristallerinin yapısal karakterizasyonu üzerine yapılan çalışmalar Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10 : Mo<sub>2</sub>C kristallerinin In üzerinde alınmış (a) SEM görüntüsü (b) Raman Spektrumu (c) XRD dağılımı. Mo<sub>2</sub>C kristallerinin uygun alttaşa transfer sonrasında alınmış olan (d,e) XPS sonuçları (f) Mo ve C atomlarının ortorombik yapı içerisindeki yerleşimleri (g,h,i,j) Kristallerin TEM analizi sonuçları.

Şekil 4.10'daki SEM ve Raman spektroskopisi çalışmaları In üzerindeki Mo<sub>2</sub>C kristallerinin üzerinde bir karbon film bulunduğunu göstermektedir. Aynı karbon film, In üzerinde de büyümektedir. XPS sonuçları Mo<sub>2</sub>C kristallerinin ve ince karbon filmin varlığını doğrulamaktadır. Kristal üzerinden ve In üzerinden alınan Raman spektroskopisi ölçümleri büyütülen kristallerin Mo<sub>2</sub>C olduğunu ve ince karbon filmin amorf yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Mo<sub>2</sub>C kristallerinin kristal yapısı Raman spektroskopisi (Raman pikleri: ~ 231 ve 656 cm<sup>-1</sup>), XRD (2θ: 38° ve 69°) ve TEM analizi ortorombik yapıda olduğunu göstermekte, literatürdeki veriler ile benzer bulguları taşımaktadır [11, 46, 47, 49, 54, 56–59, 63, 70, 71].

Şekil 4.10h ve i'deki yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskop görüntüsü (HRTEM) kristalin kenarından alınmıştır (Şekil 4.10g). Ortalama kafes saçağı mesafesinin 0.26 nm olduğu ölçülmüş ve bu değer  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C kristalinin 38°'deki XRD dağılımında piki görülen (200) düzlemine ait düzlemler arası mesafesi ile tutarlı bir sonuç verdiği görülmüştür. Seçilmiş Alan Difraksiyonu Görüntüsü (SAED) ince kristallerin kristalleşme derecesinin yüksek olduğunu göstermektedir (Şekil 4.10j). Şekil 4.10a'da görülen SEM görüntüsü ise Mo<sub>2</sub>C kristallerinin bazılarının üzerinde amorf karbon film olduğunu bazılarında olmadığını ve kristallerinin çoğunun altıgen şekle sahip olduğunu göstermektedir. Karbon film tabakasının altında kalan kristallerin, In üzerinde (karbon film olmadan) büyüyen kristallere kıyasla daha küçük olduğu görülmektedir. Bu boyut farkı, iki durumdaki Mo atomlarının farklı difüzyon mekanizmaları ile açıklanabilir. Karbon film oluştuğunda, Mo atomlarının difüzyonu, karbon film tabakası ile In arasındaki ara yüzeyde gerçekleşmektedir. Bu hareket, boşluk değişim mekanizması ile olduğu düşünülürse, Mo yüzey atomlarının In yüzeyindeki atlama (hopping) hareketine göre çok daha yavaş olmaktadır [68].

Mo<sub>2</sub>C kristallerinin In üzerinde KBC yöntemi ile büyütülmesine ait bir model oluşturmak üzerine çalışmalar yapılmıştır. Kristallerin büyümelerinin modellenebilmesi için, hacim korunumu kullanılmıştır. Hacim korunumu, Mo<sub>2</sub>C kristallerine bağlanan Mo atomlarının toplam hacmi, kristalin toplam hacim artışına eşit olacağı şekilde ifade edilmiştir (oktahedral bölgelerin yarısını kaplayan karbon atomlarının boyutları çok küçük olduğu için hacim artışı üzerindeki etkileri ihmal edilmiştir).

Oluşmakta olan Mo<sub>2</sub>C kristallerine bağlanan Mo atomlarının toplam hacmi, In-Mo<sub>2</sub>C ara yüzeyindeki Mo akısından bulunabilir.

Mo folyosundan gelen Mo atomlarının (Şekil 4.8'de gösterilen) A çizgisinden B çizgisine difüzyonu için itki kuvveti; A ve B noktalarındaki konsantrasyon farkı olduğu düşünülürse, akı şu şekilde ifade edilebilir:

$$J = D \times \frac{(C_A^{Mo} - C_B^{Mo})}{h_{In}} \quad (4.1)$$

Eşitlik (4.1)'deki D, Mo atomlarının In içerisindeki difüzyon katsayısını (difüzyon hızı); C<sub>A</sub> ve C<sub>B</sub> ise Mo atomlarının sırasıyla A ve B çizgilerindeki konsantrasyonunu temsil etmektedir. Mo-In alaşımından In-Mo<sub>2</sub>C ara yüzeyine difüzyonlanan Mo atomlarının



sayısı belirli bir zaman aralığı ( $\Delta t$ ) için akının tanımı kullanılarak şu şekilde hesaplanabilir:

$$\# \text{ kristale giren Mo atomları} = J \times A \times \Delta t \quad (4.2)$$

Burada A, alanı;  $\Delta t$ , süreyi temsil etmektedir. Bu modelde  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristali silindirik bir disk olarak modellendiğinden alanı da  $A = \pi \cdot R^2$  formülüyle hesaplanabilir. Böylece toplam hacim değişimi aşağıdaki şekilde bulunabilir:

$$\Delta V_{\text{Total}} = (\# \text{ kristale giren Mo atomları}) \times (V_{\text{Mo}}) \quad (4.3)$$

$V_{\text{Mo}}$  bir tane Mo atomunun spesifik hacmini temsil etmektedir. Mo atomlarının yapıya eklenmesiyle, silindir hem yanal hem dikey yönlerde büyür. Eşitlik (4.2)'yi (4.3)'ün içerisine yazarak aşağıdaki eşitlikleri elde ederiz:

$$\Delta V_{\text{yanal}} + \Delta V_{\text{dikey}} = (J \times A \times \Delta t) \times (V_{\text{Mo}}) \quad (4.4)$$

$$\Delta V_{\text{yanal}} = (2\pi R \times \Delta R \times h_{\text{Mo}_2\text{C}}) \quad (4.5)$$

$$\Delta V_{\text{dikey}} = (\pi R^2 \times \delta h_{\text{Mo}_2\text{C}}) \quad (4.6)$$

Eşitlik (4.1), (4.5) ve (4.6)'yı, (4.4)'ün içerisine yerleştirerek aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$(2\pi R \times \Delta R \times h_{\text{Mo}_2\text{C}}) + (\pi R^2 \times \delta h_{\text{Mo}_2\text{C}}) = (J \times \pi R^2 \times \Delta t) \times (V_{\text{Mo}}) \quad (4.7)$$

Eşitlik (4.7)'yi  $(\pi \times R^2)$ 'ye bölerek Eşitlik (4.8) elde edilir:

$$\left( \frac{2 \times \Delta R \times h_{\text{Mo}_2\text{C}}}{R} \right) + (\delta h) = (J \times \Delta t) \times (V_{\text{Mo}}) \quad (4.8)$$

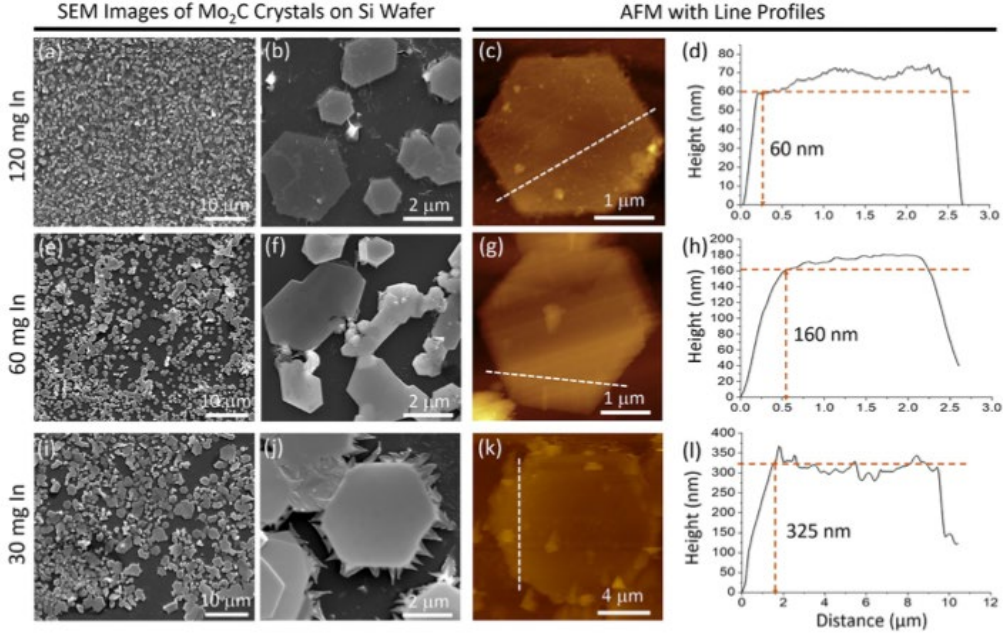
Dikey büyümenin incelenmesi için yanal büyümenin sıfır ( $\Delta R=0$ ) olduğu varsayılabilir; böylece Eşitlik (4.8) şu şekilde yazılabilir:

$$\int_{h_0}^h dh = \int_0^t J \times (V_{\text{Mo}}) \times dt \rightarrow h = J \times (V_{\text{Mo}}) \times t + h_0 \quad (4.9)$$

Eşitlik (4.1)'i (4.9) içerisine dikey büyümenin hesabı için yazarak şu elde edilir:

$$h_{\text{Mo}_2\text{C}} = D \times \frac{(C_A^{\text{Mo}} - C_B^{\text{Mo}})}{h_{\text{In}}} \times (V_{\text{Mo}}) \times t + h_0 \quad (4.10)$$

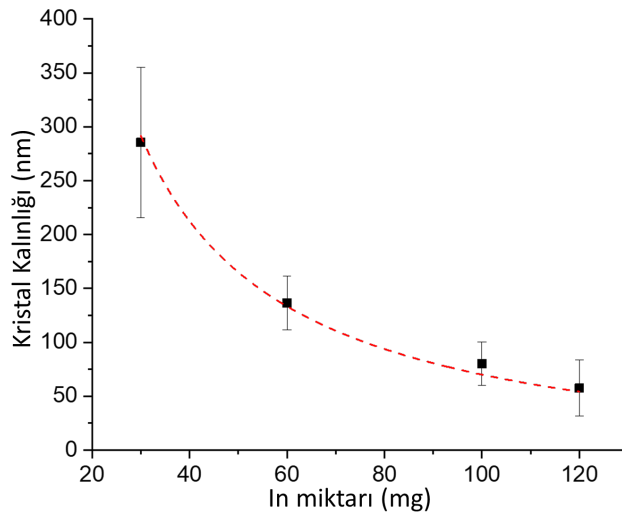
Bu modelin test edilebilmesi ve aynı zamanda In miktarının  $\text{Mo}_2\text{C}$  kalınlığına etkisinin incelenmesi için üç farklı In miktarı 30, 60, 120 mg belirlenmiştir. Tüm deney parametreleri sabit tutularak bu üç farklı miktardaki In katalizörler üzerinde kristaller büyütülmüştür. In deney sıcaklığında (1000 °C), Mo yüzeyini tamamen ıslattığı için In miktarı kristal kalınlığını doğrudan etkilemektedir.  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  üzerindeki  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristaller kalınlıklarının ölçülmesi için atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile incelenmiştir. Sonuçları Şekil 4.11'de detaylı bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.11 : Si alttaş üzerindeki Mo<sub>2</sub>C kristallere ait SEM görüntüleri ve AFM görüntüleri.

Şekil 4.11’de görüldüğü gibi sırasıyla 120 mg In kullanılan deney sonucunda elde edilen kristallerin kalınlığı yaklaşık 60 nm, 60 mg In ile 160 nm ve 30 mg In ile 325 nm kalınlığında kristaller elde edilmiştir. In miktarı arttıkça, Mo<sub>2</sub>C kristallerinin kalınlığının azaldığı görülmektedir. Bu bulgu, aynı zamanda literatürde Cu üzerinde yapılmış olan çalışmalarla uyumludur [43, 47, 59].

Önerilmiş olan modelin, deneysel veriler ile karşılaştırılabilmesi için AFM ölçümleri birçok kristalden farklı In miktarlarında üretilen deneyler için yapılmıştır.



Şekil 4.12 : Mo<sub>2</sub>C kristal kalınlığının In miktarına bağlı olarak değişim grafiği (kırmızı çizgi modeli, veri noktaları ise AFM ölçümlerini temsil etmektedir).

Şekil 4.12, deneysel veriler ile Eşitlik (4.31)'deki modelin sonuçlarını göstermektedir. Belirli reaksiyon süresi t zarfında kristallerin dikey büyümesi In kalınlığı ile ters orantılı bir şekilde değişmektedir.

Böylece In üzerinde yapılan çalışmalar, kristalinitesi yüksek Mo<sub>2</sub>C kristallerini sentezlemek için In elementinin uygun bir aday olduğunu göstermekle birlikte Cu'ya kıyasla daha düşük sıcaklıkta bu sentezin gerçekleşebileceğini ortaya koymuştur. KBC ile sentezlenen Mo<sub>2</sub>C kristallerinin büyüme mekanizmaları detaylı bir şekilde araştırılmış olup kristallerin dikey büyümesinin In miktarı ile ters orantılı olduğu gösterilmiştir. Bu model AFM ölçümleri ile doğrulanmıştır.

## 4.2 2B Mo<sub>2</sub>C kristallerinin KBC ile Büyüme Mekanizmalarının Matematiksel Modellenmesi

### 4.2.1 Mo<sub>2</sub>C kristallerinin dikey büyümesi

Katalizör kalınlığının, kristallerin dikey büyümesine etkisinin matematiksel olarak ifade edilebilmesi amacıyla, akı şiddeti,  $q = J \times (\text{Spesifik Hacim}) = \frac{D \times \zeta}{h}$  olarak tanımlanmıştır. Bu tanımda D, difüzyon katsayısı; h kalınlığı ve  $\zeta$  ise çözünürlük gradyanını temsil etmektedir.

Çözünürlük gradyanı, mol fraksiyonu olarak tanımlanmıştır:  $\zeta = \Delta\chi$ ,  $\sum \chi_i = 1$ . Bu aşamadan itibaren akı şiddetinin birimi cm/s olarak kullanılacaktır ( $\frac{\text{parçacık sayısı}}{\text{cm}^2 \times \text{sec}} \times \frac{\text{cm}^3}{\text{parçacık sayısı}}$ ). Ek olarak, basitleştirme yapabilmek adına  $D \times \zeta$ , difüzyon parametresi olarak  $\alpha$  or  $\beta$  sembolü ile gösterilmekte ve sabit olarak kabul edilmiştir (Cu tabakasının kalınlığından bağımsız).

Kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bölgeyi bulabilmek, diğer bir deyişle Mo<sub>2</sub>C kristallerinin büyüme modunu anlayabilmek için Mo'nun Cu içindeki ve Mo'nun Mo<sub>2</sub>C katmanları içindeki akı şiddetinin hesaplanması gerekmektedir.

Mo'nun Cu içindeki akı şiddeti (cm/s) ( $q_{Cu}^{Mo}$ ) ve Mo<sub>2</sub>C katmanları içindeki akı şiddeti ( $q_{Mo_2C}^{Mo}$ ) Eşitlik (4.11)'deki gibi yazılabilir:

$$q_{Cu}^{Mo} = \frac{D_{Cu}^{Mo} \zeta_{Cu}^{Mo}}{h_{Cu}} \quad \text{ve} \quad q_{Mo_2C}^{Mo} = \frac{D_{Mo_2C}^{Mo} \zeta_{Mo_2C}^{Mo}}{h_{Mo_2C}} \quad (4.11)$$

Eşitlik (4.12)'deki  $\zeta_{Cu}^{Mo}$ , çözünürlük gradyanı olup, mol fraksiyonları olarak ifade edilmektedir:

$$\zeta_{Cu}^{Mo} = \Delta\chi_{Cu}^{Mo}, \sum \chi_i = 1 \quad (4.12)$$

Eşitlik (4.11) şu şekilde yazılabilir:

$$1 = \frac{D_{Cu}^{Mo} \zeta_{Cu}^{Mo}}{q_{Cu}^{Mo} h_{Cu}} \text{ ve } 1 = \frac{D_{Mo_2C}^{Mo} \zeta_{Mo_2C}^{Mo}}{q_{Mo_2C}^{Mo} h_{Mo_2C}} \rightarrow 2 = \left\{ \frac{q_{Mo_2C}^{Mo} h_{Mo_2C}}{D_{Mo_2C}^{Mo} \zeta_{Mo_2C}^{Mo}} + \frac{q_{Cu}^{Mo} h_{Cu}}{D_{Cu}^{Mo} \zeta_{Cu}^{Mo}} \right\} \quad (4.13)$$

Arayüzeydeki atomik akı sürekliliği varsayımı altında ( $q_{Cu}^{Mo} = q_{Mo_2C}^{Mo}$ ), bu denklem Eşitlik (4.14)'teki şekilde ifade edilebilir:

$$2 = q_{Mo_2C}^{Mo} \left\{ \frac{h_{Mo_2C}}{D_{Mo_2C}^{Mo} \zeta_{Mo_2C}^{Mo}} + \frac{h_{Cu}}{D_{Cu}^{Mo} \zeta_{Cu}^{Mo}} \right\} \rightarrow \frac{2}{q_{Mo_2C}^{Mo}} = \left\{ \frac{h_{Mo_2C}}{D_{Mo_2C}^{Mo} \zeta_{Mo_2C}^{Mo}} + \frac{h_{Cu}}{D_{Cu}^{Mo} \zeta_{Cu}^{Mo}} \right\} \quad (4.14)$$

Hacmin korunumunun silindirik bir geometride uygulanmasının ardından, Mo<sub>2</sub>C kristalinin hacim artışı, Mo<sub>2</sub>C kristaline tutunan Mo atomlarının toplam hacmine eşit olmaktadır (Eşitlik (4.15)):

$$\pi R^2 \delta h_{Mo_2C} = \pi R^2 q_{Mo_2C}^{Mo} \delta t \quad (4.15)$$

Eşitlik (4.15)'te  $\delta h_{Mo_2C}$ , Mo<sub>2</sub>C kristalinin kalınlığındaki kademeli artışı temsil etmektedir. Sadeleştirme yapıldıktan ve bazı düzenlemelerin ardından:

$\int_0^{h^p} \frac{1}{q_{Mo_2C}^{Mo}} dh_{Mo_2C} = \int_0^t dt$  ifadesi elde edilmiştir. Eşitlik (4.14) içerisindeki terimler bu integral içerisine yazılarak Eşitlik (4.16) elde edilir:

$$t = \frac{1}{2} \int_0^{h^p} \left\{ \frac{h_{Mo_2C}}{D_{Mo_2C}^{Mo} \zeta_{Mo_2C}^{Mo}} + \frac{h_{Cu}}{D_{Cu}^{Mo} \zeta_{Cu}^{Mo}} \right\} dh_{Mo_2C} \quad (4.16)$$

İntegral alındıktan sonra Eşitlik (4.17) elde edilir:

$$t = \frac{1}{2} \left\{ \frac{h_k^2}{2D_{Mo_2C}^{Mo} \zeta_{Mo_2C}^{Mo}} + \frac{h_k h_{Cu}}{D_{Cu}^{Mo} \zeta_{Cu}^{Mo}} \right\} \quad (4.17)$$

Burada,  $h_k = h_{Mo_2C}$  Mo<sub>2</sub>C kristal kalınlığını;  $h_{Cu}$  Cu'nun kalınlığını ifade etmektedir. Eşitlik (4.7)'deki ilk terim, kristal kalınlığının zamana ikinci derecen bağlı olduğunu gösterir ve ikinci terim ise Cu kalınlığı ( $h_{Cu}$ ) ile değişen, zamana lineer olarak bağlı terimi göstermektedir. Cu ve Mo<sub>2</sub>C tabakaları arasında ince bir grafen tabakası bulunması durumunda Eşitlik (4.17)'ye yeni bir terim ( $\frac{h_k h_G}{D_G^{Mo} \zeta_G^{Mo}}$ ) eklenebilir ve Eşitlik (4.18) elde edilir:

$$t = \frac{1}{3} \left\{ \frac{h_k^2}{2D_{Mo_2C}^{Mo} \zeta_{Mo_2C}^{Mo}} + \frac{h_k h_{Cu}}{D_{Cu}^{Mo} \zeta_{Cu}^{Mo}} + \frac{h_k h_G}{D_G^{Mo} \zeta_G^{Mo}} \right\} \quad (4.18)$$

Mo'nun Cu içerisindeki difüzyon hızının ( $D_{Cu}^{Mo}$ ) fazla olduğu düşünülürse ve ikinci terimin ( $\frac{h_k h_{Cu}}{D_{Cu}^{Mo} \zeta_{Cu}^{Mo}}$ ) etkisinin az olması beklenir. Bununla birlikte, üçüncü terimin ( $\frac{h_k h_G}{D_G^{Mo} \zeta_G^{Mo}}$ ) katkısı ise Mo'nun grafendeki difüzyon hızının ( $D_G^{Mo}$ ) fazla olmasından dolayı kritik olacaktır. Bu durumlardan dolayı, büyüme hızı ikinci dereceden olacaktır.

Hareketli atomların belirli bir sıcaklıktaki çözünürlük gradyanlarını, faz boyunca konsantrasyon farkı,  $\Delta C_{Mo}$  (atom sayısı/cm<sup>3</sup>) ile sınırlandırmaktansa, Ogurtani tarafından tanımlanmış olan [72],  $\zeta_{Cu}^{Mo} = \Delta x_{Cu}^{Mo}$  ile gösterilen “çözünürlük aralığı” parametresini, stokiometrik olmayan intermetalik bileşikler için atomik fraksiyon olarak  $\int_1^n x_{Cu}^k = 1$  kullanabilir. Bu tanımlamanın ardından spesifik atomik hacim;  $v_{Mo}$ , şu şekilde tanımlanır:  $\Delta C_{Mo} \times v_{Mo} = \zeta^{Mo}$ . Grafen oluşumu olmaksızın iki bilinmeyenli denklem şu şekilde çözülebilir:

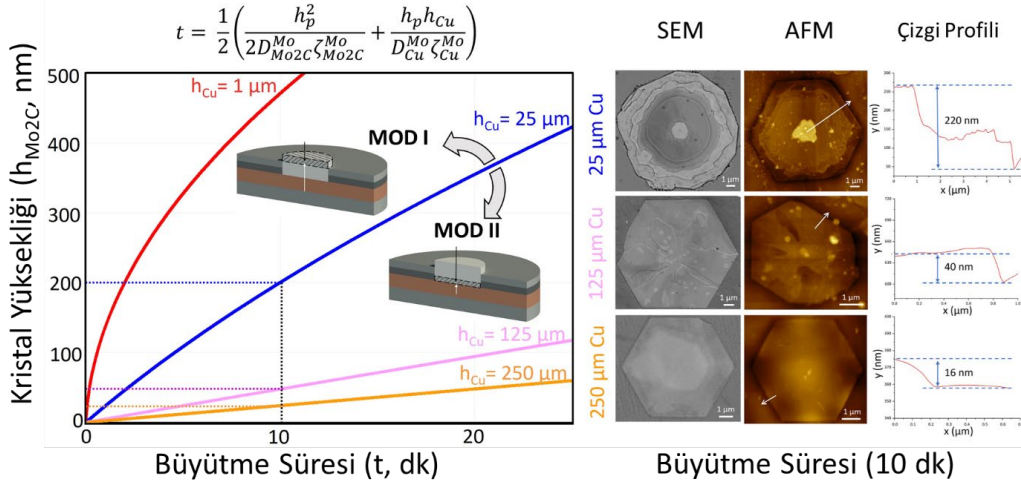
$$h_k = -\alpha_{Mo_2C}^{Mo} \left( \frac{h_{Cu}}{\beta_{Cu}^{Mo}} \right) + \sqrt{(\alpha_{Mo_2C}^{Mo})^2 \left( \frac{h_{Cu}}{\beta_{Cu}^{Mo}} \right)^2 + 4\alpha_{Mo_2C}^{Mo} t} \quad (4.19)$$

Grafenin bulunduğu durumda ise Eşitlik (4.18) şu hale dönüşür:

$$h_k = -\alpha_{Mo_2C}^{Mo} \left( \frac{h_{Cu}}{\beta_{Cu}^{Mo}} + \frac{h_G}{\beta_G^{Mo}} \right) + \sqrt{(\alpha_{Mo_2C}^{Mo})^2 \left( \frac{h_{Cu}}{\beta_{Cu}^{Mo}} + \frac{h_G}{\beta_G^{Mo}} \right)^2 + 6\alpha_{Mo_2C}^{Mo} t} \quad (4.20)$$

Bu noktada, Mo'nun Mo<sub>2</sub>C-, Cu ve grafen tabakalarındaki difüzyon hızını ayırt edebilmek adına difüzyon parametreleri için bazı kısaltmalar kullanılmıştır:  $\alpha_{Mo_2C}^{Mo} = D_{Mo_2C}^{Mo} \zeta_{Mo_2C}^{Mo}$ ;  $\beta_{Cu}^{Mo} = D_{Cu}^{Mo} \zeta_{Cu}^{Mo}$  ve  $\beta_G^{Mo} = D_G^{Mo} \zeta_G^{Mo}$  [cm<sup>2</sup>/s].

İstenilen kristal kalınlığı için gerekli parametreler (Cu kalınlığı, büyütme süresi vb.) Eşitlik (4.19)'u kullanarak, grafenin rolü ise Eşitlik (4.20)'yi kullanılarak elde edilebilir. Teorinin doğrulanması için birçok deney yapılmıştır ve bu deneylerin sonucunda elde edilen nümerik sonuçlar Şekil 4.13'te verilmiştir.

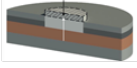
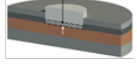


Şekil 4.13 : Mo<sub>2</sub>C'nin dikey büyüme kinetiğine Cu tabaka kalınlığının etkisi (Grafen oluşumu olmadan). Kristal kalınlıkları Eşitlik (4.9) kullanılarak hesaplanmıştır. Sistem parametreleri  $\alpha_{Mo_2C}^{Mo} = 10^{-4} \mu m^2/s$  ;  $\beta_{Cu}^{Mo} = 5 \times 10^{-3} \mu m^2/s$  olarak alınmıştır.

Kristal kalınlıklarının büyüme süresine göre değişim fonksiyonu Eşitlik (4.19) kullanılarak hesaplanabilir ve Şekil 4.13'ten görülebileceği gibi 10 dakikalık büyüme süresi için verilmiştir. Mo atomunun Mo<sub>2</sub>C kristali içerisindeki ve Cu içerisindeki difüzyon parametreleri  $\alpha_{Mo_2C}^{Mo} = 10^{-4} \mu m^2/s$  ;  $\beta_{Cu}^{Mo} = 5 \times 10^{-3} \mu m^2/s$  olarak alınmıştır. Şekil 4.13, çok ince bir Cu tabakasının (1  $\mu m$ ) 10 dakikalık bir büyüme ile bile çok az kalıp Mo<sub>2</sub>C kristallerinin kalınlığının 500 nm'ye ulaştığını göstermektedir. İnce Mo<sub>2</sub>C kristalleri için ( $h_k < 100$  nm), Cu tabaka kalınlığının daha fazla olması gerekmektedir ( $> 125 \mu m$ ). Büyüme reaksiyonunun kinetiği, zamana bağlı ikinci dereceden bir fonksiyondan ( $h_{Cu} = 1 \mu m$ ), lineer fonksiyona ( $h_{Cu} > 25 \mu m$ ) dönüşmektedir. Mo'nun Cu içinde ve Mo<sub>2</sub>C içindeki hesaplanmış akı şiddetleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelgede çok ince Cu tabakası için ( $h_{Cu} = 1 \mu m$ ), Mo atomunun Mo<sub>2</sub>C içerisindeki akı şiddeti Cu içindekinden daha küçüktür ( $q_{Mo_2C}^{Mo} < q_{Cu}^{Mo}$ ); bundan dolayı, Mo'nun Cu içerisindeki difüzyonu reaksiyon hızını belirleyen basamak olmakla birlikte, kimyasal reaksiyon, Mo<sub>2</sub>C kristalinin üzerinde (Şekil 4.13, Mod I) ve büyüme, zamana bağlı ikinci dereceden dikey büyüme olarak gerçekleşmektedir. Ancak akı şiddeti;  $q_{Mo_2C}^{Mo} > q_{Cu}^{Mo}$ , olduğu durumda ( $h_{Cu} > 25 \mu m$ ), kimyasal reaksiyon Cu/Mo<sub>2</sub>C arayüzeyinde oluşmakta (Şekil 4.13, Mod II) ve zamana bağlı lineer olarak gerçekleşmektedir.

Çizelge 4.1 : Mo'nun Cu ve Mo<sub>2</sub>C tabakaları içindeki hesaplanmış akı şiddetleri.

$$(\alpha_{Mo_2C}^{Mo} = 10^{-4} \mu m^2 / s ; \beta_{Cu}^{Mo} = 5 \times 10^{-3} \mu m^2 / s)$$

Cu Tabaka Kalınlığı $h_{Cu} (\mu m)$	$q_{Cu}^{Mo} = \frac{\beta_{Cu}^{Mo}}{h_{Cu}}$ ( $\mu m/s$ )	$h_k (\mu m)$ Şekil 6, $t=10$ dk.	$q_{Mo_2C}^{Mo} = \frac{\alpha_{Mo_2C}^{Mo}}{h_p}$ ( $\mu m/s$ )	Akı Şiddetlerinin Karşılaştırılması	Hız Belirleyici Basamak	Dikey Büyüme Modu
1	$5 \times 10^{-3}$	$480 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-4}$	$q_{Cu}^{Mo} > q_{Mo_2C}^{Mo}$	Mo'nun Mo <sub>2</sub> C içindeki difüzyonu	Mod I 
25	$2 \times 10^{-4}$	$200 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-4}$	$q_{Cu}^{Mo} < q_{Mo_2C}^{Mo}$	Mo'nun Cu içindeki difüzyonu	Mod II 
125	$4 \times 10^{-5}$	$50 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$	$q_{Cu}^{Mo} < q_{Mo_2C}^{Mo}$		
250	$2 \times 10^{-5}$	$25 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$	$q_{Cu}^{Mo} < q_{Mo_2C}^{Mo}$		

#### 4.2.2 Mo<sub>2</sub>C kristallerinin yanal büyümesi

Dikey büyümede olduğu gibi Mo ıslatma tabakasının büyüme sürecine dahil edilmesiyle tekrar 3B büyüme dinamikleri düşünülebilir. İnce bir Mo ıslatma tabakasının varlığı Mo difüzyonu için bir altyapı oluşturmaktadır (Şekil 3.6, lateral büyüme). Bu altyapıda, Mo atomlarının yüzey difüzyonunu ( $D_{Surf}^{Mo}$ ) Mo-Cu tabakası arasındaki çözünürlük gradyanı ( $\zeta_{Mo_2C}^{Mo}$ ) kontrol etmektedir. Geometrik hesaplamaların yapılabilmesi için oluşturulacak olan teorik model, “çözünürlük aralığı”, Laplace Denklemine standart çözümü ile elde edilmiştir. Mo<sub>2</sub>C kristalinin radyal büyümesi, Mo'nun Cu tabakası içindeki büyüme hızıyla ( $\hat{q}_{Cu}^{Mo}$ ) ya da grafen tabakası içindeki büyüme hızıyla ( $\hat{q}_G^{Mo}$ ) belirlenir ve aşağıdaki denklemlerle ifade edilebilir:

$$\hat{q}_{Cu}^{Mo} = \frac{D_{Cu}^{Mo} \zeta_{Cu}^{Mo}}{h_{Cu}} [\pi(R_o^2 - R^2)], \quad (cm^3 / s) \quad (4.21)$$

$$\hat{q}_G^{Mo} = \frac{D_G^{Mo} \zeta_G^{Mo}}{h_G} [\pi(R_o^2 - R^2)], \quad (cm^3 / s) \quad (4.22)$$

Eşitlik (4.21) ve (4.22)'deki ( $\pi(R_o^2 - R^2)$ ) ifadesi ıslatma tabakasının alanını temsil etmektedir.  $R_o$  kristalitlerin çekirdeklenme bölgeleri arasındaki ortalama mesafeyi göstermektedir, diğer bir deyişle domen boyutu, komşu kristallerin kesişimi tarafından belirlenir.

Eşitlik (4.21) ve (4.22)'nin [ $\pi(R_o^2 - R^2)$ ] tarafından bölünmesiyle ve toplanmasıyla toplam akının korunumuna ait ilişki elde edilir ( $\hat{q}_{Cu}^{Mo} = \hat{q}_G^{Mo}$ ):

$$\hat{q}_G^{Mo} \left( \frac{h_{Cu}}{D_{Cu}^{Mo} \zeta_{Cu}^{Mo}} + \frac{h_G}{D_G^{Mo} \zeta_G^{Mo}} \right) = [\pi(R_o^2 - R^2)] \quad (4.23)$$

Mo atomlarının, Mo ıslatma tabakasından silindirik Mo<sub>2</sub>C kristalinin yüzeyine olan toplam yüzey akısı, izotropik silindirik koordinat düzleminde Laplace difüzyon denklemini kararlı durum için çözülmesiyle  $\left( \frac{d}{dr} \left( r \frac{d}{dr} C \right) = 0, R < r \leq R_o \right)$  Eşitlik (4.24) elde edilir:

$$\hat{q}_{Surf}^{Mo} = \frac{D_{Surf}^{Mo} \zeta_{Surf}^{Mo}}{\ln(R_o/R)} \frac{1}{R} [2\pi R h_{Mo_2C}] \quad (4.24)$$

Eşitlik (4.24) ara-kesitte gerçekleşen durumlar için şu şekilde yazılabilir:

$$\hat{q}_{Surf}^{Mo} = \frac{D_{Surf}^{Mo} \zeta_{Surf}^{Mo}}{\ln(R_o/R)} \frac{1}{R^2} [2\pi R^2 h_{Mo_2C}] \quad (4.25)$$

Mo atomlarının ıslatma tabakasındaki azalma miktarı ( $\hat{q}_{Surf}^{Mo}$ ), Mo<sub>2</sub>C kristalinin büyüme miktarı ile birleştirilir ve Mo atomlarının yüzey difüzyonunun Mo/Mo<sub>2</sub>C ve Mo/Cu/G arayüzeylerindeki çözünürlük gradyanının ( $\zeta_{Surf}^{Mo}$ ) kontrol edilmesiyle gerçekleşir; Eşitlik (4.24-4.25).

Eşitlik (4.21-4.22) ve Eşitlik (4.24-4.25) ıslatma tabakasının ve Mo<sub>2</sub>C kristalinin yan duvarları arasındaki arayüzeydeki toplam akının korunumu ile şu şekilde tekrar yazılabilir:

$$\hat{q}_G^{Mo} \left( \frac{h_{Cu}}{D_{Cu}^{Mo} \zeta_{Cu}^{Mo}} + \frac{h_G}{D_G^{Mo} \zeta_G^{Mo}} \right) = [\pi(R_o^2 - R^2)] \quad (4.26)$$

$$\hat{q}_{Surf}^{Mo} \frac{R^2 \ln(R_o/R)}{2D_{Surf}^{Mo} \zeta_{Surf}^{Mo} h_{Mo_2C}} = [\pi R^2] \quad (4.27)$$

Bu iki denklemin toplanması ve toplam akı sürekliliğinin sağlanması ile ( $\hat{q}_{Cu}^{Mo} = \hat{q}_G^{Mo} = \hat{q}_{Surf}^{Mo}$ ) Eşitlik (4.28) elde edilir:

$$\hat{q}_{Surf}^{Mo} \left\{ \frac{R^2 \ln(R_o/R)}{2D_{Surf}^{Mo} \zeta_{Surf}^{Mo} h_{Mo_2C}} + \left( \frac{h_{Cu}}{D_{Cu}^{Mo} \zeta_{Cu}^{Mo}} + \frac{h_G}{D_G^{Mo} \zeta_G^{Mo}} \right) \right\} = \pi R_o^2 \quad (4.28)$$

Eşitlik (4.28)'in integralinin alınmasıyla  $\hat{q}_{Surf}^{Mo} \Delta t = 2\pi R \Delta R h_{Mo_2C} \rightarrow dt = \frac{1}{\hat{q}_{Surf}^{Mo}} 2\pi R dR h_{Mo_2C}$  Eşitlik (4.29) elde edilir:

$$\int_0^t dt = \int_0^R \left\{ \frac{R^2 \ln(R_o/R)}{2D_{Surf}^{Mo} \zeta_{Surf}^{Mo} h_{Mo_2C}} + \left( \frac{h_{Cu}}{D_{Cu}^{Mo} \zeta_{Cu}^{Mo}} + \frac{h_G}{D_G^{Mo} \zeta_G^{Mo}} \right) \right\} \frac{2R h_{Mo_2C}}{R_o^2} dR \quad (4.29)$$

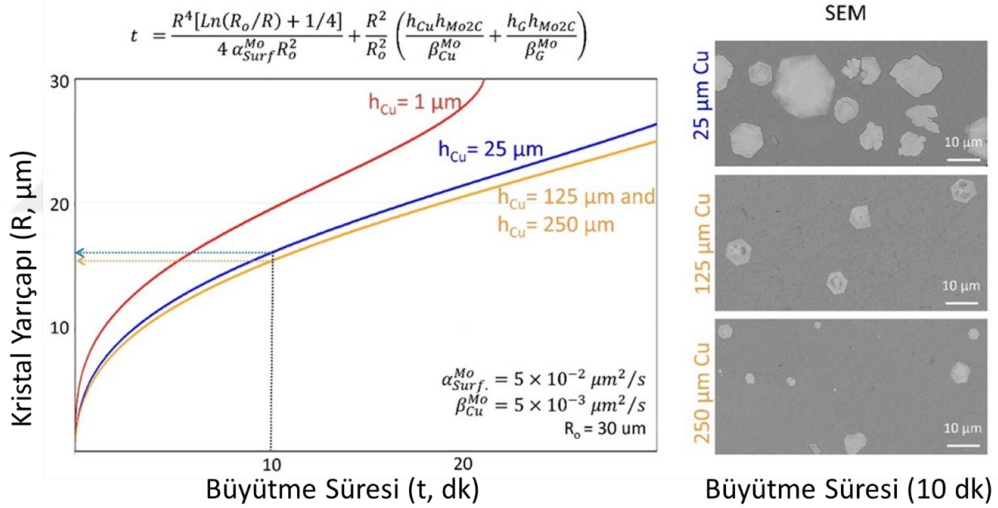


Eşitlik (4.29), Mo<sub>2</sub>C nin radyal büyümesi ile büyütme süresi arasındaki ilişkiyi verir:

$$t = \frac{R^4 [\ln(R_0/R) + 1/4]}{4 D_{Surf}^{Mo} \zeta_{Surf}^{Mo} R_0^2} + \frac{R^2}{R_0^2} h_{Mo_2C} \left( \frac{h_{Cu}}{D_{Cu}^{Mo} \zeta_{Cu}^{Mo}} + \frac{h_G}{D_G^{Mo} \zeta_G^{Mo}} \right) \quad (4.30)$$

$$t = \frac{R^4 [\ln(R_0/R) + 1/4]}{4 \alpha_{Surf}^{Mo} R_0^2} + \frac{R^2}{R_0^2} \left( \frac{h_{Cu} h_{Mo_2C}}{\beta_{Cu}^{Mo}} + \frac{h_G h_{Mo_2C}}{\beta_G^{Mo}} \right) \wedge R \leq R_0 \quad (4.31)$$

Eşitlik (4.31) dikkatli incelendiğinde, Mo<sub>2</sub>C kristalinin radyal büyümesinin, Eşitlik (4.19) ve (4.20) ile ifade edilmiş olan dikey büyüme ile birleştirildiği görülmektedir. Ayrıca Eşitlik (4.31)'in parantez içerisindeki ikinci kısmı Mo<sub>2</sub>C kristalinin radyal ve dikey büyümesini tanımlamaktadır. Şekil 4.8, Mo<sub>2</sub>C kristalinin radyal büyümesinin dört farklı Cu kalınlığına göre zamana bağlı değişimini göstermektedir. Kristal yarıçapının zamana bağlı değişimi Eşitlik (4.31) ile hesaplanabilir.



Şekil 4.14 : Cu tabaka kalınlığının Mo<sub>2</sub>C'nin radyal büyümesine olan etkisi (grafenin olduğu durumda). Mo<sub>2</sub>C kristal yarıçapları farklı Cu tabaka kalınlıkları için Eşitlik (4.31) ile kristal kalınlıkları ise Eşitlik (4.19) yardımıyla hesaplanmıştır. Sistem parametreleri  $\alpha_{Surf}^{Mo} = 5 \times 10^{-2} \mu m^2/s$ ,  $\beta_{Cu}^{Mo} = 5 \times 10^{-3} \mu m^2/s$ ,  $\beta_G^{Mo} = 5 \times 10^{-6} \mu m^2/s$ , ve  $R_0 = 30 \mu m$  olarak alınmıştır.

### 4.3 2B Mo<sub>2</sub>C Kristallerinin Büyümelerinin Kinetik Analizi

Mo<sub>2</sub>C kristallerinin aktivasyon enerjisinin hesaplanabilmesi ve kinetik açıdan analiz edilebilmesi için modifiye JMAK modeli kullanılmıştır. Mo<sub>2</sub>C kristallerinin başka bir komşu Mo<sub>2</sub>C kristaline değene kadar sabit hızla büyüdüğü varsayılmıştır. Mo<sub>2</sub>C

kristallerinin alan olarak yüzde kapladığı değer ya da diğer bir deyişle alan olarak yüzde dönüşmüş ( $\xi$ ), 2-boyutlu JMAK denklemi aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\xi = \frac{A_{\text{dönüşmüş}}(A_{\text{Mo}_2\text{C}})}{A_{\text{toplam}}} = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} \cdot \dot{N} \cdot \dot{G}^2 \cdot t^n\right) \quad (4.32)$$

Eşitlik (4.32)'de  $A_{\text{Mo}_2\text{C}}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerinin toplam alanını (dönüşmüş alan);  $\dot{N}$ , birim alanda çekirdeklenme hızını;  $\dot{G}$ , büyüme hızını;  $n$  ise Avrami katsayısını temsil etmektedir. İlk yaklaşımda kristal şeklinin  $R$  yarıçapında iki boyutlu bir disk olduğu varsayılmıştır.  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerinin radyal büyüme kinetiği, doğrudan Mo atomlarının yüzey difüzyonu ve ters orantılı olarak ikinci dereceden zaman ile orantılıdır. Büyüme kinetiğinin, yüzey difüzyonu ve zaman ile ilişkisi Eşitlik (4.33)'te gösterilmiştir:

$$R = \alpha\sqrt{4Dt} \quad \text{ya da} \quad R^2 = \alpha^2 4Dt \quad \text{ya da} \quad 2RdR = \alpha^2 \cdot 4Ddt \quad \text{olarak yazılabilir.}$$

$$\text{Böylece büyüme hızı; } \dot{G} = dR/dt = \alpha\sqrt{D/t} \quad (4.33)$$

Eşitlik (4.33), (4.32) içerisine yerleştirilerek ve çekirdeklenme hızının sabit olduğu varsayımı yapılarak ( $\dot{N} = N/t$ ), aşağıdaki denklem elde edilir:

$$1 - \xi = \exp\left[-\frac{\pi}{3} \cdot \left(\frac{N}{t}\right) \cdot \alpha^2 \cdot \left(\frac{D}{t}\right) \cdot t^n\right] \quad (4.34)$$

Eşitlik (4.34),  $D$  değerinin yerine  $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$  yazılmasıyla şu şekilde değişir:

$$1 - \xi = \exp\left[-\frac{\pi}{3} \cdot N \cdot \alpha^2 \cdot t^{n-1} \cdot D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)\right] \quad (4.35)$$

$Q$ , büyümenin aktivasyon enerjisini temsil etmekte ve Mo atomlarının yüzey difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$1 - \xi = \exp\left[-\frac{\pi}{3} \cdot N \cdot \alpha^2 \cdot t^{n-1} \cdot D_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}\right)\right] \quad (4.36)$$

Sadeleştirme yapılarak:

$$1 - \xi = \exp\left[-\frac{\pi}{3} \cdot N \cdot \alpha^2 \cdot t^{n-1} \cdot D_0 \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)\right] \quad (4.37)$$

Eşitlik (4.37) elde edilir. Tüm sabit değerler  $\left(-\frac{\pi}{3} \cdot N \cdot \alpha^2 \cdot t^{n-1} \cdot D_0 \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}}\right)$ ,  $\mathfrak{R}_0$  olarak yazılırsa;

$$1 - \xi = \exp\left[-\mathfrak{R}_0 \cdot t^{n-1} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)\right] \quad (4.38)$$

Eşitlik (4.38), büyüme mekanizmalarının detaylı irdelenebilmesi için çeşitli şekillerde yazılabilir:

$$(1 - \xi)^{-1} = \exp \left[ \mathfrak{R}_0 \cdot t^{n-1} \exp \left( -\frac{\Delta H}{RT} \right) \right] \quad (4.39)$$

$$\ln \left[ \frac{1}{(1-\xi)} \right] = \mathfrak{R}_0 \cdot t^{n-1} \exp \left( -\frac{\Delta H}{RT} \right) \quad (4.40)$$

$$\ln \ln \left[ \frac{1}{(1-\xi)} \right] = \ln \mathfrak{R}_0 + (n - 1) \cdot \ln t - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4.41)$$

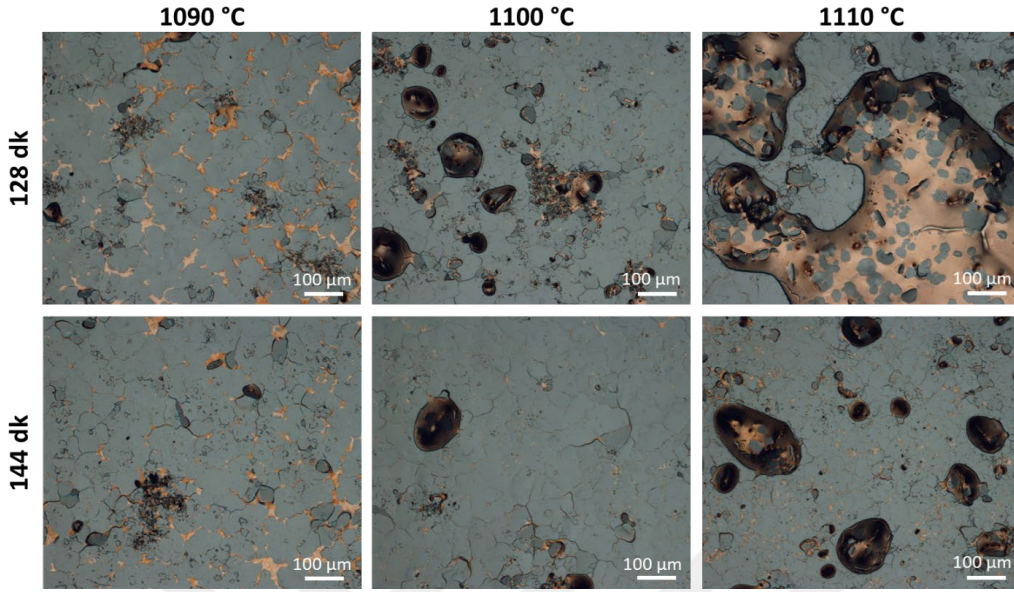
$$\ln \ln \left[ \frac{1}{(1-\xi)} \right] = \ln \mathfrak{R}_0 + (n - 1) \cdot \ln t - \frac{\Delta H}{RT_m} \times \frac{T_m}{T} \quad (4.42)$$

Eşitlik (4.42)'de  $T_m/T$  homolog sıcaklığı, R gaz sabitini ( $8,63 \times 10^{-5}$  eV),  $\Delta H$  Mo atomlarının yüzey difüzyon aktivasyon entalpisini,  $T_m$  ise Cu'nun erime noktasını (1358 K) temsil etmektedir.

Teorik modelin validasyonu için büyüme süreleri belirlenmiş ve deneyler tamamlanmıştır. Her ne kadar sıcaklıkların arasındaki miktarın artırılması elde edilecek sonuçların daha tutarlı olmasını sağlayacak olsa da 1110 °C'de bile Cu'nun buharlaşma hızının fazla olduğu birinci tik döneminde tamamlanmış olan çalışmada görülmektedir. Cu'nun erime noktasının (1085 °C) 5 °C üzerinden başlayarak 3 ayrı sıcaklık belirlenmiştir (1090 °C, 1100 °C, 1110 °C). Aktivasyon enerjisinin hesaplanabilmesi için Arrhenius denkleminde yararlanılacağı için büyüme sürelerinin logaritmik tabana uygun bir şekilde seçilmesi önemli olmakla beraber 10'luk tabana göre çalışılması, 10, 100, 1000 dakika gibi büyüme sürelerine göre deney yapılmasını gerektirirken 2'lik tabana göre çalışıldığında 2, 4, 8 dakika gibi deney koşullarına daha uygun büyüme süreleri bulunmaktadır. Bu bağlamda Mo<sub>2</sub>C kristallerinin yanal yayılma hızının hesaplanabilmesi için üç sıcaklık (1090 °C, 1100 °C, 1110 °C) ve altı büyüme süresi (8, 16, 32, 64, 80, 96, 112, 128, 144 dakika) belirlenmiştir. Mo<sub>2</sub>C kristallerinin sentezi 10 mm çapındaki Mo folyo üzerine 125 µm kalınlığında 10 mm çapındaki Cu folyonun yerleştirilmesi ile, proses parametreleri çalışmaları kapsamında belirlenmiş olan Mo<sub>2</sub>C kristallerinin yanal alanı büyük ve kalınlığı ince olacak şekilde üretilmesini sağlayan en iyi deney parametreleri kullanılarak (CH<sub>4</sub> 5 sccm, H<sub>2</sub> 50 sccm, N<sub>2</sub> 50 sccm) tamamlanmıştır.

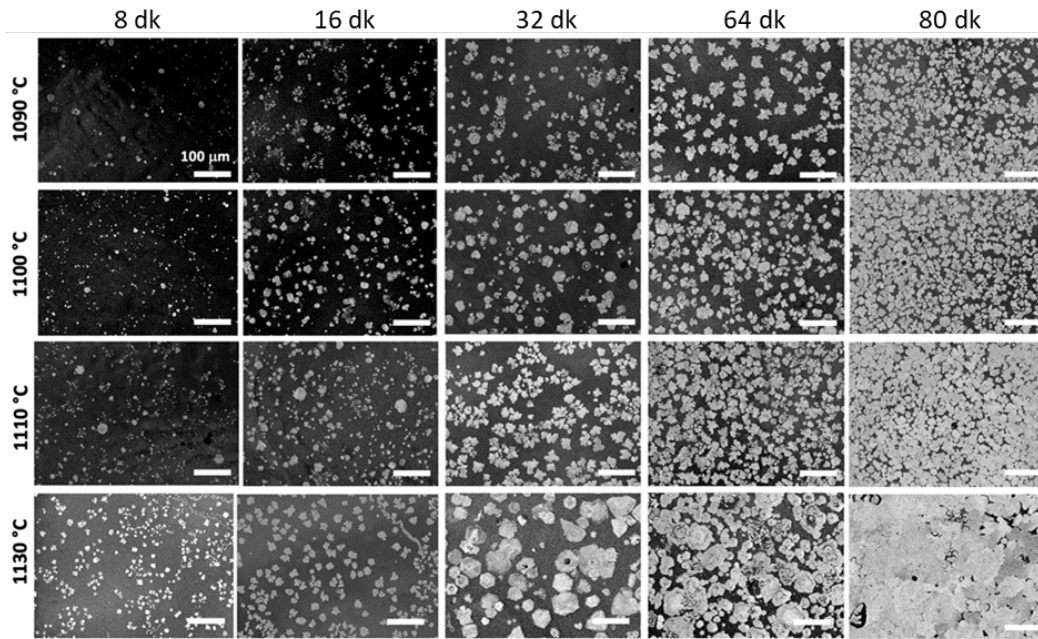
Şekil 4.15 incelendiğinde 128 ve 144 dakikalarda Cu buharlaşmasının çok fazla olduğu ve Mo<sub>2</sub>C'lerin yüzeyi tamamen kapladığı hatta 144 dakika büyütmeye neredeyse üç

sıcaklık arasında bir fark olmadığı görülmektedir. Buharlaşma miktarı Şekil 4.15'te gösterilen numuneden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.15 : Üç sıcaklık (1090 °C, 1100 °C, 1110 °C) ve 128 ve 144 dakikalık büyüme süresi kullanılarak sentezlenen Mo<sub>2</sub>C'lerin OM görüntüleri. (C3 bölgesi)

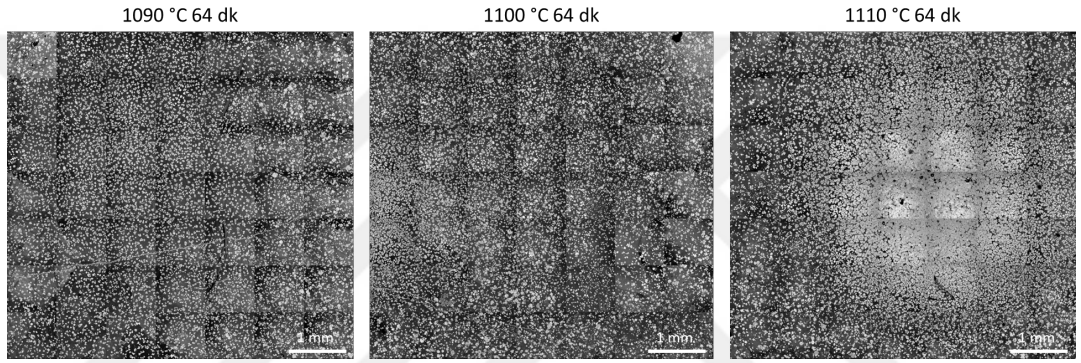
Şekil 4.15'te deneylerde büyüme süresi olarak 128 ve 144 dakika uygulandığında Mo<sub>2</sub>C oluşumunun tüm yüzeyi kapladığı, Cu'nun buharlaşmasının fazla olduğu görülmüş ve analizlerin tutarlı olması için diğer beş büyüme süresi (8, 16, 32, 64, 80 dakika) üzerine yoğunlaşmıştır.



Şekil 4.16 : SEM görüntülerindeki ölçek 100 µm'dir. Mo<sub>2</sub>C kristalleri artan sıcaklık ve süre ile birbirlerine dokunmaya başladığı görülmektedir.

Aynı zamanda 1130 °C’de de deneyler yapılarak SEM görüntüleri alınmıştır. Numunelerin C3 bölgesi SEM altında incelenmiş ve görüntüler Şekil 4.16’da verilmiştir. 8, 16, 32, 64, 80 dakikalarda yapılan 1090, 1100, 1110 ve 1130 C’deki deneylere ait SEM görüntüleri incelendiğinde 80 dakika sonrasında artık kristallerin tüm yüzeyi kaplamaya başladığı, birbirlerine ulaştıkları görünmektedir. Sıcaklık/süre ilişkisini gösteren bu görüntülerin aynı zamanda kendi içerisinde tutarlı olduğu anlaşılmaktadır.

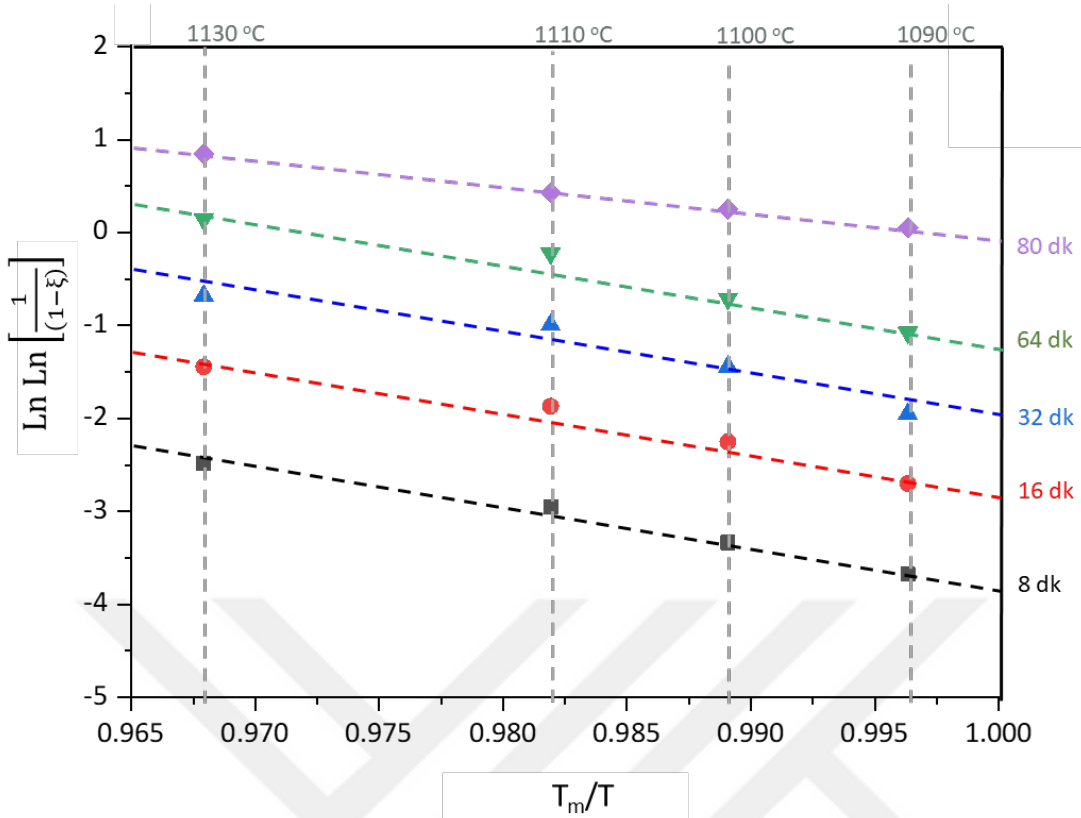
Ayrıca haritalama bölgesi deneysel sonuçların doğruluğunun artırılması genişletilmiş ve 3 sıcaklık, 9 büyütme süresi için SEM analizleri yapılmıştır. 64 dakikalık büyütme için alınmış olan mozaik görüntüler üç sıcaklık için Şekil 4.17’de gösterilmiştir.



Şekil 4.17 : 64 dakika süreyle yapılmış olan deneylerin mozaik görüntüleri.

Şekil 4.17’deki sistematik çalışma tüm büyütme süreleri için yapılmış olup birleştirilen karelerin her birisi 300 kat büyütme ile alınmıştır. Toplamda 49 karenin bir araya getirilmesiyle mozaik görüntü elde edilmiştir. Tüm mozaik görüntüler bu raporun Ek 3 kısmında mevcuttur. SEM görüntüleri alındıktan sonra “ImageJ” programı kullanılarak görüntüler analiz edilip kristallerin yüzeyde kapladıkları alan hesaplanmıştır.

Elde edilen deneysel verilerin, teorik model ile karşılaştırılması Şekil 4.18’de verilmiştir. Şekil 4.18’de görülen düz çizgilerin hepsi paralel olmakla birlikte eğimleri 43 ve  $R_0=38 \times 10^{13} \text{ sn}^{-1}$  değerlerini vermektedir. 80 dakikalık büyütme süresi incelendiğinde eğrinin trendi farklıdır. Bunun sebebi ise Mo<sub>2</sub>C kristallerinin sınırlarının birbirlerine ulaşması ve birleşmenin başlamasıdır.



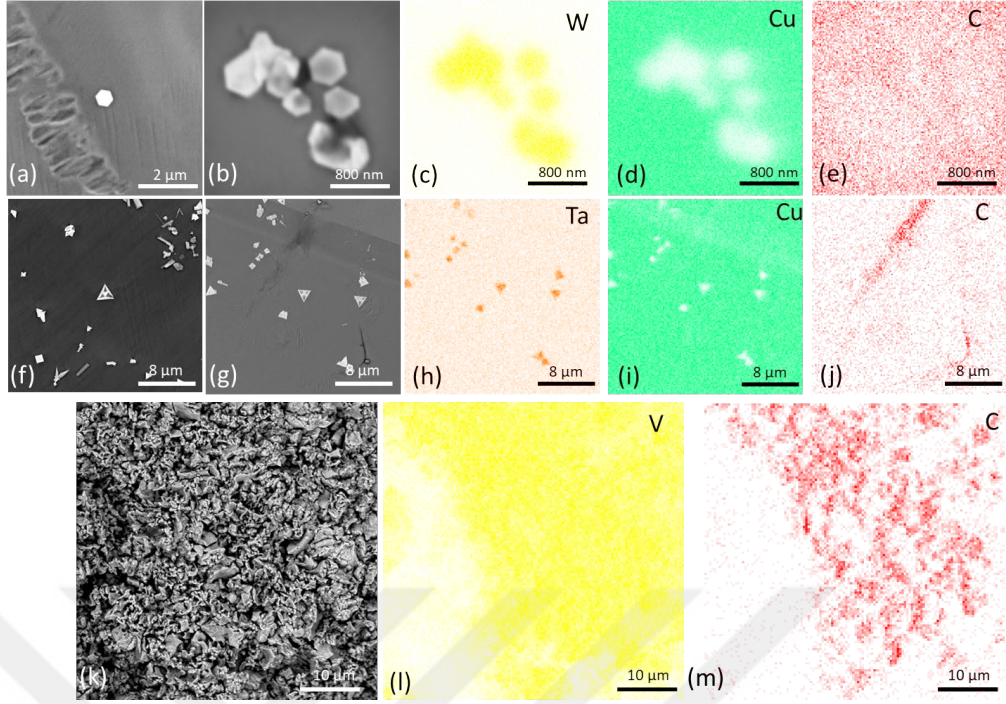
Şekil 4.18 : Dönüşmemiş  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerinin alanı  $(1 - \xi)$ , büyümekte olan  $\text{Mo}_2\text{C}$  çekirdeklerinin farklı sıcaklık ( $1090^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1110^\circ\text{C}$ ,  $1130^\circ\text{C}$ ) ve sürelerde (8, 16, 32, 64 ve 80 dk) yapılan deneylerin neticesinde hesap edilmiş ve ters çevrilerek iki kez logaritma içerisine alınarak ters homolog sıcaklığa göre fonksiyonu çizdirilmiştir.

Eğimden elde edilen veriler sayesinde  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerine ait aktivasyon enerjisi 5 eV olarak hesaplanmıştır. Avrami katsayısı ise 3 olarak hesaplanmıştır ve bu değer, iki boyutlu difüzyon kontrollü büyümenin gerçekleştiğini göstermektedir.

#### 4.3 Diğer 2B GMK Kristallerinin KBÇ ile Sentezi

Mo folyoların W, V ve Ta folyolar ile değiştirilmesi ile 30 dakikalık kristal büyütme 1090 °C’de belirlenen proses gazları ile tamamlanmıştır. W folyolara ait SEM, EDS haritaları Şekil 4.19’da verilmiştir.





Şekil 4.19 : WC kristallere ait (a,b) SEM görüntüleri (c,d,e) EDS haritaları, TaC kristallere ait (f,g) SEM görüntüleri (h,i,j) EDS haritaları, VC yapılarına ait (k) SEM görüntüsü (l,m) EDS haritaları.

Şekil 4.19 incelendiğinde literatürde belirtildiği gibi Cu alttaş üzerinde WC ve TaC kristallerinin sentezinin mümkün olduğu anlaşılmıştır [11]. Ancak Mo<sub>2</sub>C kristallere kıyasla kristallerin boyutu oldukça ufak ve Cu yüzeyi boyunca çekirdeklenme yoğunluğu çok azdır. Şekil 4.19’da bulunan diğer GMK yapı ise VC’ye aittir. Ancak V atomlarının Cu içerisindeki difüzyonu çok hızlı olduğu için Cu yüzeyi tamamen VC yapılarla kaplanmıştır. Proses parametreleri çalışıldıktan sonra VC kristallerinin de eldesi mümkündür. Bu tez kapsamında, literatürde ilk defa V folyo üzerinde VC yapıları eriyik katalizör kullanarak sentezlenebileceğini gösterilmiştir.





## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

2B GMK kristallerin taşıdığı üstün özelliklerden yararlanılabilmesi için bu kristalleri kusurları en aza indirilmiş, saflığı yüksek, kontrollü, geniş yanal büyüklüğe sahip bir şekilde üretilmesine yönelik tekrarlanabilir, ölçeklenebilir ve maliyeti uygun KBC temelli proses geliştirilmesine yönelik çalışmalar tasarlanmış ve tamamlanmıştır. Bu kapsamda KBC yöntemi ile 2B Mo<sub>2</sub>C kristallerinin sentezinde kritik role sahip (katalizör varlığı, kalınlığı, tipi; gazlar, sıcaklık ve süre gibi) süreç parametrelerinin etkileri sistematik bir şekilde incelenmiş, oluşturulan yapıların karakterizasyon çalışmaları OM, SEM, EDS, TEM, Raman spektroskopisi, AFM, XRD, XPS kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- Katalizör kullanılarak ve kullanılmadan yapılan deneylerde, oluşan Mo<sub>2</sub>C yapılarının tamamen farklı olduğu, oluşum mekanizmalarının da birbirlerinden farklı olduğu anlaşılmıştır. Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen deneylerde oluşum mekanizmasının karbürizasyona benzer olduğu görülmüştür. Bu şekilde üretilen Mo<sub>2</sub>C'lerin yapı farklılıkları Raman spektroskopisi ve XRD çalışmaları ile gösterilmiş ve yorumlanmıştır.
- Proses gazlarının etkileri, Cu alttaş üzerinde Mo<sub>2</sub>C kristalleri, farklı CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> miktarları altında büyütülmüş, proses gazlarının büyüyen Mo<sub>2</sub>C'leri ve grafeni nasıl etkilediği incelenmiştir. Üretilen numuneler OM altında haritalandırılmış ve optimum gaz miktarları belirlenmiştir. CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> oranı azaltıldığında (2:300), katalizör üzerinde kristal oluşmadığı, bu oran daha da düşürüldüğünde (0.5:300) grafen oluşumunun bile engellendiği görülmüştür. Yapılan deneylerin incelenmesiyle en iyi sonucun 5:50:50 (CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>) oranları ile elde edildiğine karar verilmiştir.
- Büyütme sıcaklığının Mo<sub>2</sub>C yapıları olan etkisi araştırılmış, 1090, 1110, 1130, 1150 ve 1170 °C'lerde sistematik olarak aynı gaz parametreleri ve büyütme süreleri ile deneyler yapılmıştır. Numuneler OM altında incelenerek haritalandırılmıştır. Bu haritalar incelendiğinde 1150 °C ve üzerinde gerçekleştirilen büyümelerin, katalizörün çok fazla buharlaşması sebebiyle tercih edilmemesi gerektiği görülmüştür. Cu katalizör kullanılarak

yapılabilecek deney sıcaklığı Cu'nun erime noktasıdır (1085 °C). Ancak fırınlardaki termokuplların hassasiyeti  $\pm 1$  °C olduğundan dolayı, tekrarlanabilir deney yapılması adına en düşük sıcaklık olarak 1090 °C kullanılmıştır.

- Katalizör kalınlığının kristallere olan etkisi incelenmiştir. Katalizör kalınlığının etkisinin incelenmesi için 50, 125, 250  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki Cu folyoların üzerinde  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristalleri büyütülmüştür. Kristaller, farklı kalınlıktaki folyolarda, farklı sıcaklıklarda Cu alttaşlar üzerinde üretilmiş ve OM haritalandırılması yapılmıştır. Cu kalınlığı arttıkça Mo atomlarının difüzyonunun yavaşladığı ve bunun sayesinde daha ince kristaller sentezlendiği gösterilmiştir.
- Kalınlığın etkisinin detaylı bir şekilde anlaşılması için bir teorik model oluşturulmuş,  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerinin büyümesi bir takım kabuller yapılarak dikey ve lateral büyüme olarak iki ayrı şekilde incelenmiştir. Kararlı hal (steady state) durumundaki difüzyon mekanizması kullanılarak analitik nümerik olarak teorik model oluşturulmuştur. Teorik modelin doğrulanması için deneysel çalışmalar planlanmıştır. 25, 125, 250  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki folyolar üzerinde 10 dakika süreyle 1090 °C'de kristaller büyütülmüştür. Büyütülen kristallerin SEM ve AFM ile analizlerinin yapılmasıyla teorik model doğrulanmıştır. Böylece elde edilmesi istenilen kristal kalınlığı için gereken proses süresi ve katalizör kalınlığı teorik modelden anlaşılabilir. Dikey büyüme modunun katalizör kalınlığına bağlı olduğu ve 25  $\mu\text{m}$ 'nin üzerinde lineer olarak büyüdüğü görülmüştür. Yanal büyümede ise ilk 10 dakika içerisinde lineer olmayan bir artış gözlemlenmiş, üç kalınlık için 10 dakika sonrasında yan al büyüme lineer trende yakın bir şekilde gerçekleşmiştir. 125 ve 250  $\mu\text{m}$  kullanılarak yapılan deneylerde yan al boyut açısından ciddi bir fark gözlemlenmemiştir.
- Cu katalizörün erime noktası çoğu KBC reaktörünün sürekli çalışma sıcaklığının üst limitine yakındır. Bunun yanı sıra Cu'nun dağılarak  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerinin transferi zor ve tekrar edilmesi güç bir işlemdir. Bu motivasyonla literatürde ilk kez  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristalleri In alttaş üzerinde 900 °C sıcaklıkta üretilmiştir. Aynı zamanda In çok kolay bir şekilde dağıldığı için transfer çalışmaları kolaylaşmış, tekrarlanabilir ve pratik bir çalışma raporlanmıştır.

Farklı In miktarları kullanılarak In alttaşlar üzerinde Mo<sub>2</sub>C kristaller üretilmiş ve SiO<sub>2</sub> alttaşlara aktarılmıştır. AFM ile Mo<sub>2</sub>C kalınlıklarının, In miktarı ile değişimi gösterilmiştir. Dikey büyümeye yönelik difüzyon modeli oluşturulmuş ve modelin deneysel verilerle doğrulaması yapılmıştır. Üretilen yapıların kapsamlı bir şekilde karakterizasyon çalışmaları literatüre kazandırılmıştır.

- Kantitatif ve kalitatif bir şekilde kinetik analizlerin yapılabilmesi için modifiye JMAK modeli oluşturulmuştur. Modifiye JMAK modeli farklı sıcaklıklarda (1090, 1100, 1110, 1130 °C), farklı büyütme süreleri (8, 16, 32, 64, 80 dakika) kullanılarak üretilen numunelerin, numune yüzeyi boyunca haritalandırılıp analiz edilerek yüzeyi kaplama oranının ölçülmesiyle doğrulanmıştır. Teorik ve deneysel çalışmaların ışığında Mo<sub>2</sub>C kristallerine ait aktivasyon enerjisi 5 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değer Mo atomlarının Mo<sub>2</sub>C kristali üzerindeki difüzyon enerjisi ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca Avrami katsayısı 3 olarak hesaplanmıştır, bu da 2B difüzyon kontrollü büyümenin gerçekleştiğine işaret etmektedir.
- Eriyik metal katalizör kullanılarak gerçekleştirilen sentez tekniği Mo folyoların W, V ve Ta folyolar ile değiştirilmesiyle farklı 2B GMK kristallerin elde edilmesi için uygulanmış ve oluşan yapıların karakterizasyonu SEM ve EDS ile çalışılmıştır. Literatürde ilk kez VC yapıların bu metodoloji ile sentezlenebileceği gösterilmiştir.

Gelecek çalışmalarda ise:

- In katalizör kullanılarak matematiksel metodun daha geniş sıcaklık aralığında deneyler yapılarak doğrulanması,
- Grafen/Mo<sub>2</sub>C heteroyapıların detaylı incelenmesi ve grafenin Mo<sub>2</sub>C kristallerine etkisinin anlaşılabilmesi için kristal büyütülmesinden önce grafen büyütülmesi,
- ISKBÇ'nin geliştirilerek uzun süreli büyütme videolarına alınması ve bu sayede bir kristalin bütün bir büyüme boyunca videosunun çekilmesi,
- CH<sub>4</sub> katalizör yerine NH<sub>3</sub> kullanılarak MoN kristallerinin elde edilmesi, karbonitrür yapıların sentezi,
- VC yapıların proses parametrelerinin çalışılarak, eriyik katalizör boyunca homojen bir şekilde elde edilmesi,

- Katalizörlerin, Mo alttaş üzerindeki temas açılarının gerek proses gazlarıyla gerekse katalizör miktarına göre nasıl değiştiğinin araştırılması, planlanmış, bu tez çalışmalarını sırasında her maddenin ön çalışmaları tamamlanmıştır.



## KAYNAKLAR

- [1] **Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., ve Firsov, A. A.,** (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 306,(5696),666–69.
- [2] **Anasori B., Lukatskaya, M. R., ve Gogotsi Y.,** (2017). 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage, *Nat. Rev. Mater.*, 2, 2, 1–17.
- [3] **Ghidiu, M., Lukatskaya, M. R., Zhao, M. Q., Gogotsi, Y., ve Barsoum, M. W.,** (2014). Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance, *Nature*, 516.
- [4] **Lukatskaya, M. R., Mashtalir, O., Ren, C. E., Dall’Agnese, Y., Rozier, P., Taberna, P. L., Naguib, M., Simon, P., Barsoum, M. W., ve Gogotsi, Y.,** (2013), Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two Dimensional Titanium Carbide, *Science*, 341, 6153, 1502–5.
- [5] **Wang, S., Rong, Y., Fan, Y., Pacios, M., Bhaskaran, H., He, K. ve Warner, J. H.,** (2014). Shape Evolution of Monolayer MoS<sub>2</sub> Crystals Grown by Chemical Vapor Deposition, *Chemistry of Materials*, 26, 22, 6371.
- [6] **Song, Li, Ci, L., Lu, H., Sorokin, P. B., Jin, C., Ni, J., Kvashnin, A. G., Lou, J., Yakobson, B. I., ve Ajayan, P. M.,** (2010). Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers, *Nano Letters*, 10 (8): 3209–15.
- [7] **Han, L., Neal, A. T., Zhu, Z., Luo, Z., Xu, X., Tománek, D., ve Peide, D. Y.,** (2014). Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility, *ACS Nano* 8 (4): 4033–41.
- [8] **Anasori B., Sarycheva, A., Buondonno, S., Zhou, Z., Yang, S., ve Gogotsi, Y.,** (2017). 2D metal carbides (MXenes) in fibers, *Mater. Today*, vol. 20, 481–482.
- [9] **Zhong, Y., Xia, X., Shi, F., Zhan, J., Tu, J., ve Fan, H. J.,** (2016). Transition Metal Carbides and Nitrides in Energy Storage and Conversion, *Adv. Sci.*, vol. 3, 1500286.
- [10] **Toth, L. E.,** (1971). Transition Metal Carbides and Nitrides, *Academic Press*.
- [11] **Xu, C., Wang L., Liu, Z., Chen, L., Guo, J., Kang, N., Ma, X., Cheng, H., Ren, W.,** (2015). Large-area high-quality 2D ultrathin Mo<sub>2</sub>C superconducting crystals, *Nat. Mater.*, vol. 14, 1135–1141.
- [12] **Xiao, Y., Hwang, J.-Y., ve Sun, Y.-K.,** (2016). Transition metal carbide-based materials: synthesis and applications in electrochemical energy storage, *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, 10379–10393.
- [13] **Willens, R. H., Buehler, E., ve Matthias, B. T.,** (1967). Superconductivity of the Transition-Metal Carbides,” *Phys. Rev.*, vol. 159, 327–330.
- [14] **Naguib, M., Halim, J., Lu, J., Cook, K. M., Hultman, L., Gogotsi, Y., ve Barsoum, M. W.,** (2013). New Two-Dimensional Niobium and Vanadium Carbides as Promising Materials for Li-Ion Batteries, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, 15966–15969.
- [15] **Er, D., Li, J., Naguib, M., Gogotsi, Y., ve Shenoy, V. B.,** (2014). Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene as a High Capacity Electrode Material for Metal (Li, Na, K, Ca) Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, 11173–11179.
- [16] **Peng, Y., Akuzum, B., Kurra, N., Zhao, M., Alhabeb, M., Anasori, B.,**

- Kumbur, E. C., Alshareef, H. N., Gerc, M., ve Gogotsi, Y.,** (2016). All-MXene (2D titanium carbide) solid-state microsupercapacitors for on-chip energy storage, *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, 2847–2854.
- [17] **Ling, Z., Ren, C. E., Zhao, M., Yang, J., Giammarco, J. M., Qiu, J., Barsoum, M. W., ve Gogotsi, Y.,** (2014). Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 111, 16676.
- [18] **Shahzad, F., Alhabeib, M., Hatter, C. B., Anasori, B., Hong, S. M., Koo, C. M., ve Gogotsi, Y.,** (2016). Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes), *Science*, vol. 353, 1137–1140.
- [19] **Liu, J., Zhang, H., Sun, R., Liu, Y., Liu, Z., Zhou, A., Yu, Z.,** (2017). Hydrophobic, Flexible, and Lightweight MXene Foams for High Performance Electromagnetic-Interference Shielding,” *Adv. Mater.*, vol. 29, 1702367.
- [20] **Naguib, M.,** (2011). Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of  $Ti_3AlC_2$ , *Adv Mater*, vol. 23.
- [21] **Ham, D. ve Lee, J.,** (2009). Transition Metal Carbides and Nitrides as Electrode Materials for Low Temperature Fuel Cells, *Energies*, vol. 2, 873–899.
- [22] **Lausche, A. C., Schaidle, J. A., Schweitzer, N., ve Thompson, L. T.,** (2013). 7.14 - Nanoscale Carbide and Nitride Catalysts, *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)*, J. Reedijk and K. Poeppelmeier, Eds. Amsterdam: Elsevier, 371–404.
- [23] **Oyama, S. T.,** (1996). Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides, *Springer*.
- [24] **Khlyustikov, I. N.,** (2021). Surface Superconductivity of Vanadium, *J. Exp. Theor. Phys.*, vol. 132, 453–456.
- [25] **Morton, N.,** (1971). Superconductivity of molybdenum and tungsten carbides,” *J-Common Met*, vol. 25.
- [26] **Geerk, J.,** (1980). The superconducting transition temperature of niobium carbide single crystals after implantation of light elements, *Radiat. Eff.*, vol. 48, 35–36.
- [27] **Tsuppayakorn-aek, P., Ektarawong, A., Sukmas, W., Alling, B., ve Bovornratanaraks, T.,** (2022). Thermodynamic stability and superconductivity of tantalum carbides from first-principles cluster expansion and isotropic Eliashberg theory, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 202, 111004.
- [28] **Schwarzkopf, P. ve Kieffer, R.,** (1953). Refractory hard metals: borides, carbides, nitrides, and silicides; the basic constituents of cemented hard metals and their use as high-temperature materials, *Macmillan*.
- [29] **Gerk, A. P. ve Gilman, J. J.,** (1968). Growth of Tungsten Carbide Monocrystals, *J. Appl. Phys.*, vol. 39, 4497–4500.
- [30] **Takahashi, T. ve Freise, E. J.** (1965). Determination of the slip systems in single crystals of tungsten monocarbide, *Philos. Mag.*, vol. 12, 1–8.
- [31] **Gogotsi, Y. ve Anasori, B.,** (2019). The Rise of MXenes, *ACS Nano*, vol. 13, no. 8, 8491–8494.
- [32] **Naguib, M., Mashtalir, O., Carle, J., Presser, V., Lu, J., Hultman, L., Gogotsi, Y., ve Barsoum, M. W.,** (2012). Two-dimensional transition metal carbides, *ACS Nano*, vol. 6.
- [33] **Schultz, T., Frey, N. C., Hantanasirisakul, K., Park, S., May, S. J., Shenoy, V. B., Gogotsi, Y., ve Koch, N.,** (2019). Surface termination dependent

- work function and electronic properties of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene, *Chem. Mater.*, vol. 31, 6590–6597.
- [34] **Shuck, C. E., Sarycheva, A., Anayee, M., Levitt, A., Zhu, Y., Uzun, S., Balitskiy, V., Zahorodna, V., Gogotsi, O., Gogotsi, Y.**, (2020). Scalable Synthesis of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 22, 1901241.
- [35] **Zhang, J., Kong, N., Uzun, S., Levitt, A., Seyedin, S., Lynch, P. A., Qin, S., Han, M., Yang, W., Liu, J., Wang, X., Gogotsi, Y., Razal, J. M.**, (2020). Scalable Manufacturing of Free-Standing, Strong Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene Films with Outstanding Conductivity, *Adv. Mater.*, vol. 32, 2001093.
- [36] **Anasori, B., Xie, Y., Beidaghi, M., Lu, J., Hosler, B. C., Hultman, L., Kent, P. R. C., Gogotsi, Y., ve Barsoum, M. W.**, (2015). Two-Dimensional, Ordered, Double Transition Metals Carbides (MXenes), *ACS Nano*, vol. 9, 9507–9516.
- [37] **Halim, J., Kota, S., Lukatskaya, M. R., Naguib, M., Zhao, M., Moon, E. J., Pitock, J., Nanda, J., May, S. J., Gogotsi, Y., Barsoum, M. W.**, (2016). Synthesis and Characterization of 2D Molybdenum Carbide (MXene), *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, 3118–3127.
- [38] **Lv, L., Guo, C., Sun, W., ve Wang, Y.**, (2019). Strong Surface-Bound Sulfur in Carbon Nanotube Bridged Hierarchical Mo<sub>2</sub>C-Based MXene Nanosheets for Lithium–Sulfur Batteries, *Small*, vol. 15, 1804338.
- [39] **Wolden, C. A., Pickerell, A., Gawai, T., Parks, S., Hensley, J., ve Way, J. D.**, (2011). Synthesis of β-Mo<sub>2</sub>C Thin Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, 517–521.
- [40] **Chen, H.Y., Chen, L., Lu, Y., Hong, Q., Chua, H.C., Tang, S.B., Lin, J.**, (2004) Synthesis, characterization and application of nano-structured Mo<sub>2</sub>C thin films,” *Mater. Des. Catal. - Symp. C ICMAT 2003*, vol. 96, 161–164.
- [41] **Cetinkaya, S. ve Eroglu, S.**, (2010). Thermodynamic analysis and synthesis of, porous Mo<sub>2</sub>C sponge by vapor-phase condensation and in situ carburization of MoO<sub>3</sub>, *J. Alloys Compd.*, vol. 489, 36–41.
- [42] **Lu, J., Hugosson, H., Eriksson, O., Nordström, L., ve Jansson, U.**, (2000). Chemical vapour deposition of molybdenum carbides: aspects of phase stability, *Thin Solid Films*, vol. 370, 203–212.
- [43] **Geng, D., Zhao, X., Li, L., Song, P., Tian, B., Liu, W., Chen, J., Shi, D., Lin, M., Zhou, W., ve Loh, K. P.**, (2016). Controlled growth of ultrathin Mo<sub>2</sub>C superconducting crystals on liquid Cu surface,” *2D Mater.*, vol. 411012.
- [44] **Fei, L., Ng, S. M., Lu, W., Xu, M., Shu, L., Zhang, W., Yong, Z., Sun, T., Lam, C. H., Leung, C. W., Mak, C. L., ve Wang, Y.**, (2016). Atomic Scale Mechanism on Nucleation and Growth of Mo<sub>2</sub>C Nanoparticles Revealed by in Situ Transmission Electron Microscopy, *Nano Lett.*, vol. 16, 7875–7881.
- [45] **Song, S., Wang, L., Xu, C., Cheng, H., Ren, W., ve Kang, N.**, (2017). Magnetotransport in ultrathin 2-D superconducting Mo<sub>2</sub>C Crystals,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 53, pp. 1–4.
- [46] **Geng, D., Zhao, X., Chen, Z., Sun, W., Fu, W., Chen, J., Liu, W., Zhou, W., Loh, K. P.**, (2017). Direct Synthesis of Large-Area 2D Mo<sub>2</sub>C on In Situ Grown Graphene, *Adv. Mater.*, vol. 29, 1700072.

- [47] Qiao, J., Gong, Y., Zuo, W., Wei, W., Ma, D., Yang, H., Yang, N., Qiao, K., Shi, J. A., Gu, L., ve He, L., (2017). One-step synthesis of van der Waals heterostructures of graphene and two-dimensional superconducting  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C, *Phys. Rev. B*, vol. 95, 201403.
- [48] Xu, C., Song, S., Liu, Z., Chen, L., Wang, L., Fan, D., Kang, N., Ma, X., Cheng, H., ve Ren, W., (2017). Strongly Coupled High-Quality Graphene/2D Superconducting Mo<sub>2</sub>C Vertical Heterostructures with Aligned Orientation, *ACS Nano*, vol. 11, 5906–5914.
- [49] Chaitoglou, S., Tzipas, P., Speliotis, T., Kordas, G., Vavouliotis, A., ve Dimoulas, A., (2018). Insight and control of the chemical vapor deposition growth parameters and morphological characteristics of graphene/Mo<sub>2</sub>C heterostructures over liquid catalyst, *J. Cryst. Growth*, vol. 495, 46–53.
- [50] Kang, Z., Zheng, Z., Wei, H., Zhang, Z., Tan, X., Xiong, L., Zhai, T., ve Gao, Y., (2019). Controlled Growth of an Mo<sub>2</sub>C—Graphene Hybrid Film as an Electrode in Self-Powered Two-Sided Mo<sub>2</sub>C Graphene/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Photodetectors, *Sensors*, vol. 19, 1099.
- [51] Sun, W., Wang, X., Feng, J., Li, T., Huan, Y., Qiao, J., He, L., ve Ma, D., (2019). Controlled synthesis of 2D Mo<sub>2</sub>C/graphene heterostructure on liquid Au substrates as enhanced electrocatalytic electrodes, *Nanotechnology*, vol. 30, 385601.
- [52] Liu, Z., Xu, C., Wang, C., Song, S., Wang, L., Wang, Y., Kang, N., Ma, X., Cheng, H., ve Ren, W., (2019). Grain Boundaries and Tilt-Angle Dependent Transport Properties of a 2D Mo<sub>2</sub>C Superconductor, *Nano Lett.*, vol. 19, 857–865.
- [53] Zhang, Z., Gedeon, H., Cheng, Z., Xu, C., Shao, Z., Sun, H., Li, S., Cao, Y., Zhang, X., Bian, Q., Liu, L., Liu, Z., Cheng, H., Ren, W., ve Pan, M., (2019). Layer-Stacking, Defects, and Robust Superconductivity on the Mo-Terminated Surface of Ultrathin Mo<sub>2</sub>C Flakes Grown by CVD, *Nano Lett.*, vol. 19, 3327–3335.
- [54] Chaitoglou, S., Giannakopoulou, T., Speliotis, T., Vavouliotis, A., Trapalis, C., ve Dimoulas, A., (2019). Mo<sub>2</sub>C/graphene heterostructures: low temperature chemical vapor deposition on liquid bimetallic Sn–Cu and hydrogen evolution reaction electrocatalytic properties, *Nanotechnology*, vol. 30, 125401.
- [55] Li, T., Luo, W., Kitadai, H., Wang, X., ve Ling, X., (2019). Probing the Domain Architecture in 2D  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C via Polarized Raman Spectroscopy, *Adv. Mater.*, vol. 31, 1807160.
- [56] Li, L., Gao, M., Baltrusaitis, J., ve Shi, D., (2019). The shape-dependent surface oxidation of 2D ultrathin Mo<sub>2</sub>C crystals, *Nanoscale Adv.*, vol. 1, 4692–4696.
- [57] Yin, Y., Xu, C., Liu, Z., Ren, W., ve Sun, C., (2019). Ultrathin  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C dominated by (100) Surface/Cu Schottky junction as efficient catalyst for hydrogen evolution, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, 853–859.
- [58] Fan, Y., Huang, L., Geng, D., ve Hu, W., (2020). Controlled growth of Mo<sub>2</sub>C pyramids on liquid Cu surface, *J. Semicond.*, vol. 41, 82001.
- [59] Turker, F., Caylan, O. R., Mehmood, N., Kasirga, T. S., Sevik, C., ve Buke, G. C., (2020). CVD synthesis and characterization of thin Mo<sub>2</sub>C crystals, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 103, 5586–5593.



- [60] Saeed, M., Robson, J. D., Kinloch, I. A., Derby, B., Liao, C., Eissa, S. A., Nasrallah, E. A., (2020). The formation mechanism of hexagonal Mo<sub>2</sub>C defects in CVD graphene grown on liquid copper, 6.
- [61] Young, K. T., Smith, C., Hitchcock, D. A., Walters, T., Voigt, C., ve Vogel, E. M., (2020). The synthesis mechanism of Mo<sub>2</sub>C on Ag-Cu alloy substrates by chemical vapor deposition and the impact of substrate choice, *2D Mater.*, vol. 7, 35022.
- [62] Turker, F., Caylan, O. R., ve Buke, G., (2022). Nucleation and growth of graphene/Mo<sub>2</sub>C heterostructures on Cu through CVD, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 105, 815–822.
- [63] Young, K. T., Smith, C., Hitchcock, D. A., ve Vogel, E. M., (2021). In-Cu alloy substrates for low-temperature chemical vapor deposition of Mo<sub>2</sub>C, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 39, 12201.
- [64] Shehzad, M. A., Das, P. M., Tyner, A. C., Cheng, M., Lee, Y., Goswami, P., Reis, R. D., Chen X., ve Dravid, V. P., (2022). Synthesis of layered vs planar Mo<sub>2</sub>C: role of Mo diffusion, *2D Mater.*, vol. 9, 15039.
- [65] Deng, R., Zhang, H., Zhang, Y., Chen, Z., Sui, Y., Ge, X., Liang, Y., Hu, S., Yu, G., ve Jiang, D., (2017). Graphene/Mo<sub>2</sub>C heterostructure directly grown by chemical vapor deposition. *Chinese Physics B*, 26(6), 067901.
- [66] Xiao, T.-C., York, A. P. E., Al-Megren, H., Williams, C. V., Wang, H.-T., ve Green, M. L. H., (2001). Preparation and Characterisation of Bimetallic Cobalt and Molybdenum Carbides, *J. Catal.*, vol. 202, 100–109.
- [67] Ferrari, A.C., Meyer, J.C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K.S., Roth, S. ve Geim, A.K., (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Physical review letters*, 97(18), 187401.
- [68] Caylan O. R., ve Buke, G. C., (2021). Low-temperature synthesis and growth model of thin Mo<sub>2</sub>C crystals on indium, *Sci. Rep.*, vol. 11, 8247.
- [69] Nishinaga, T. ed., (2014). Handbook of crystal growth: fundamentals. *Elsevier*.
- [70] Liu, Z., Xu, C., Kang, N., Wang, L., Jiang, Y., Du, J., Liu, Y., Ma, X.L., Cheng, H.M. ve Ren, W., (2016). Unique domain structure of two dimensional  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C superconducting crystals, *Nano letters*, 16(7), 4243-4250.
- [71] Chaitoglou, S., Giannakopoulou, T., Papanastasiou, G., Tsoutsou, D., Vavouliotis, A., Trapalis, C. ve Dimoulas, A., (2020). Cu vapor assisted formation of nanostructured Mo<sub>2</sub>C electrocatalysts via direct chemical conversion of Mo surface for efficient hydrogen evolution reaction applications, *Applied Surface Science*, 510, 145516.
- [72] Oğurtani, T. (1972). Kinetics of diffusion in the Nb-Al system, *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 3, no. 2, 425–429, 1972.



## **EKLER**

EK 1: Proses gazlarının etkisini gösteren OM görüntüleri

EK 2: Sıcaklığın etkisini gösteren OM görüntüleri

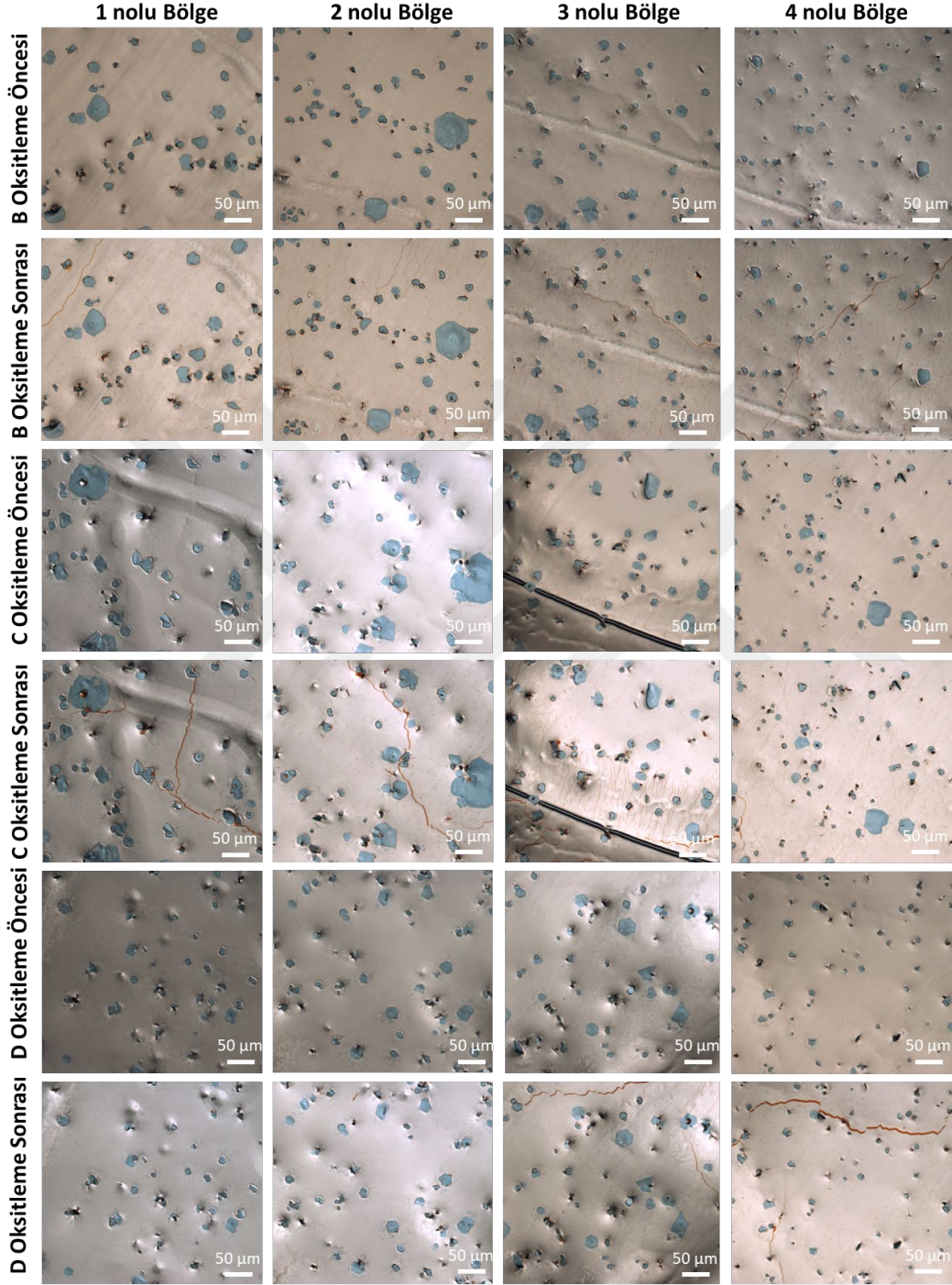
EK 3: Katalizör kalınlığının etkisini gösteren OM görüntüleri

EK 4: Mozaik SEM görüntüleri ve ImageJ ile siyah-beyaz görüntülere çevrimi



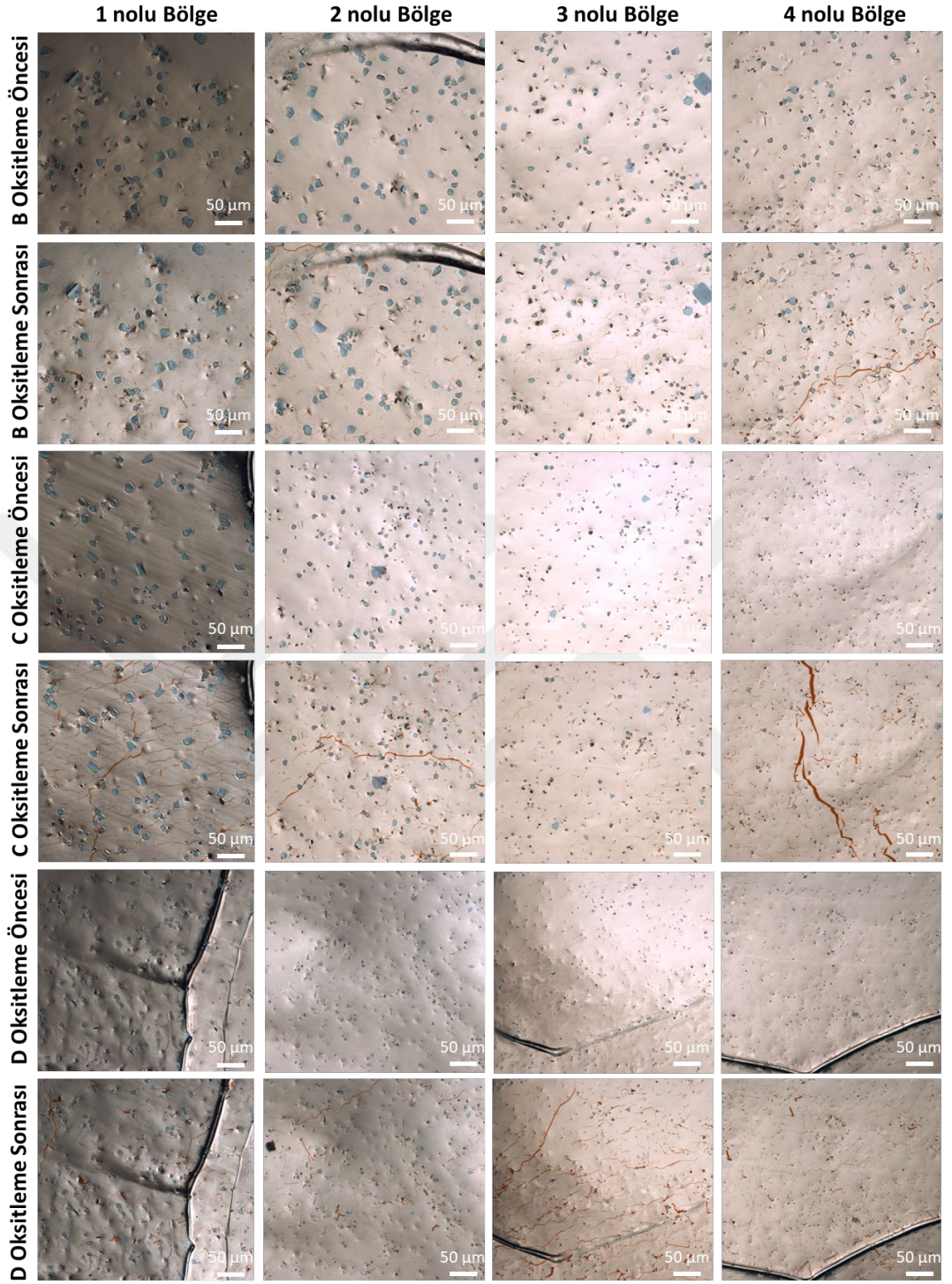
## EK 1

Çizgelge 3.1’de verilmiş deneylere ait, proses gazlarının etkisini gösteren OM’ler bu bölümde verilmiştir.



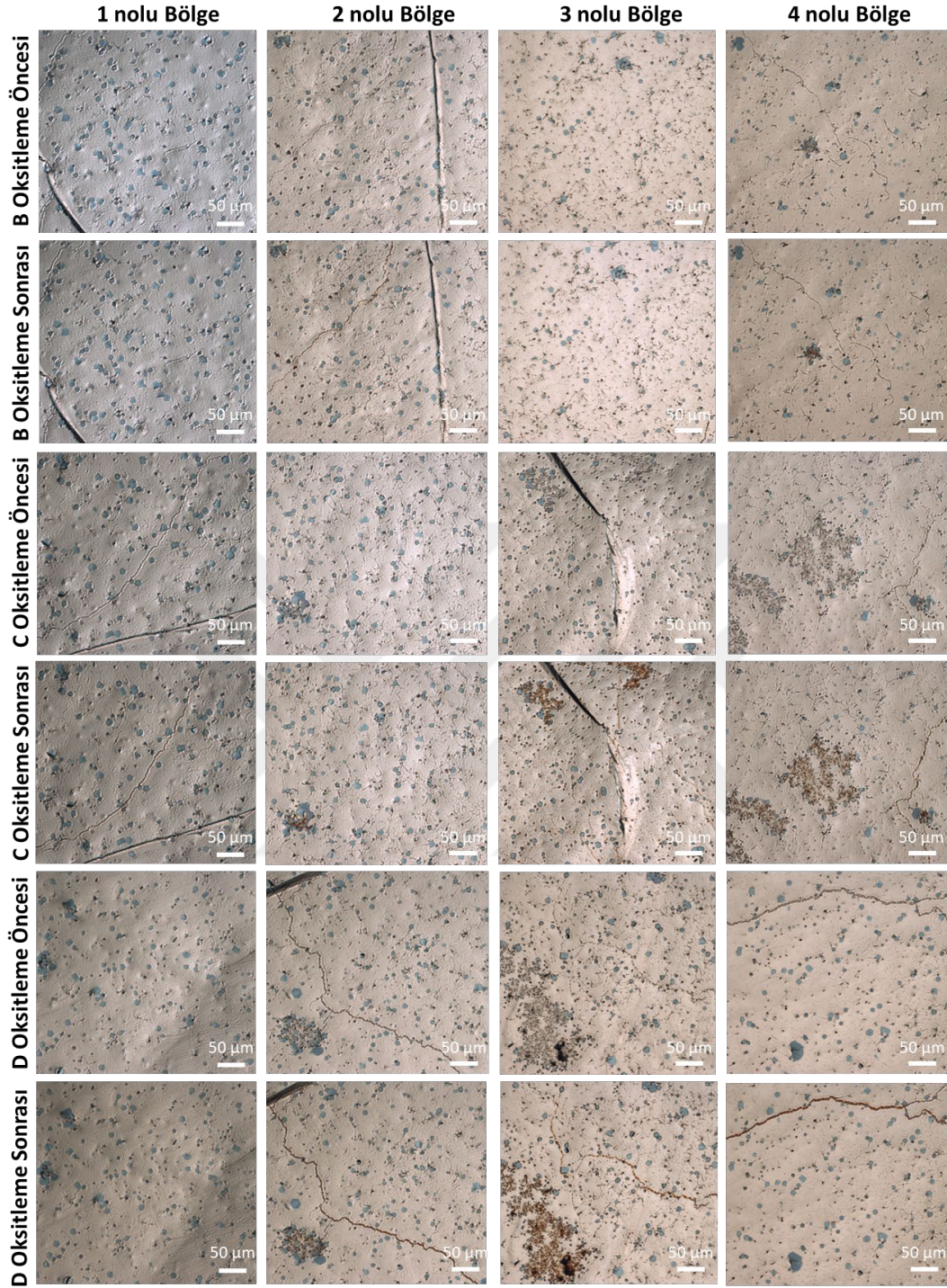
ŞekilEk 1.1 : Deney parametreleri:  $\text{CH}_4$ :5,  $\text{H}_2$ :250,  $\text{N}_2$ :0 sccm, T: 1100 °C, 30 dakika büyüme, Cu kalınlığı 250  $\mu\text{m}$ .





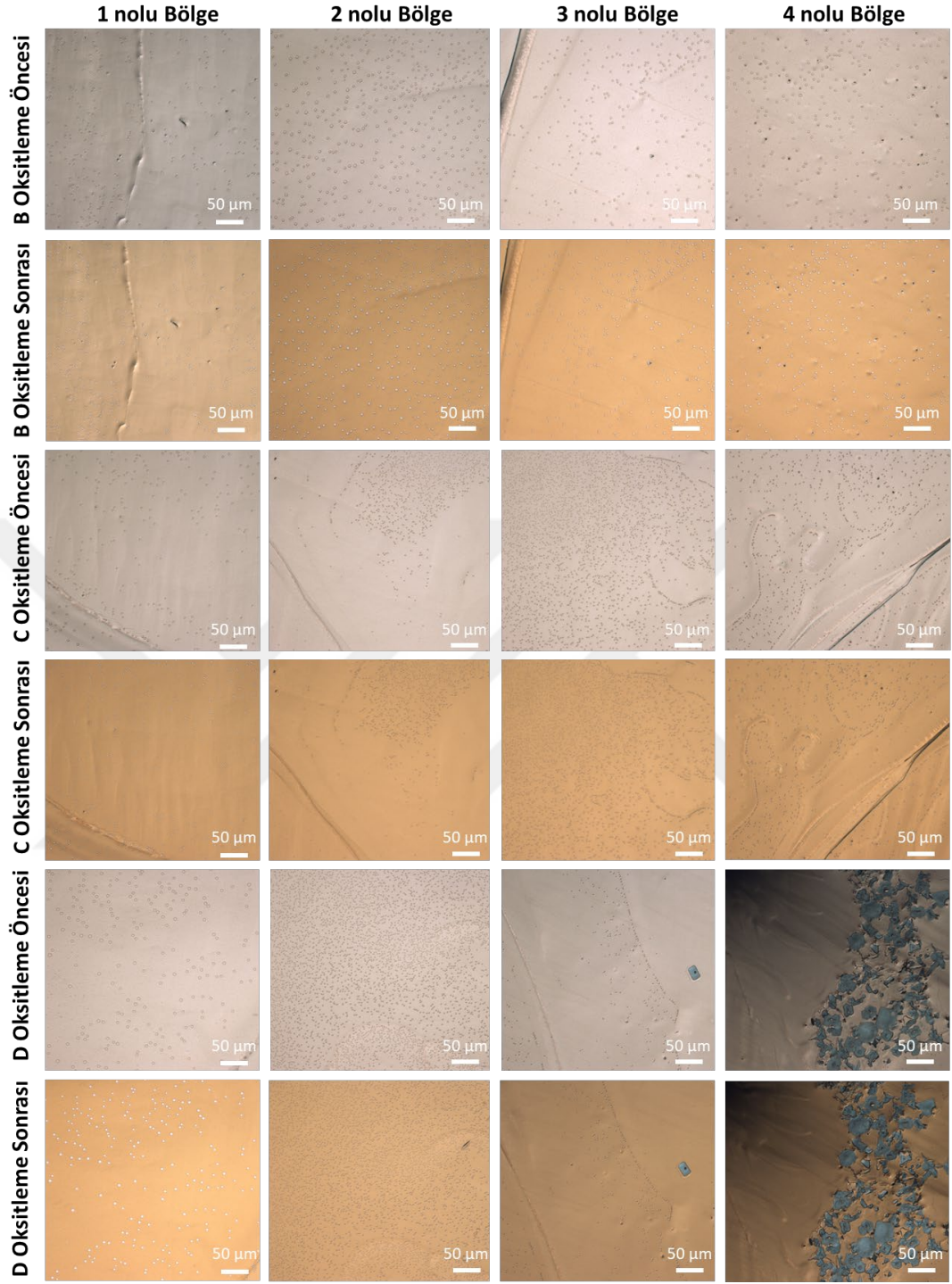
ŞekilEk 1.2 : Deney parametreleri:  $CH_4:5$ ,  $H_2:500$ ,  $N_2:0$  sccm, T: 1100 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 250 µm.



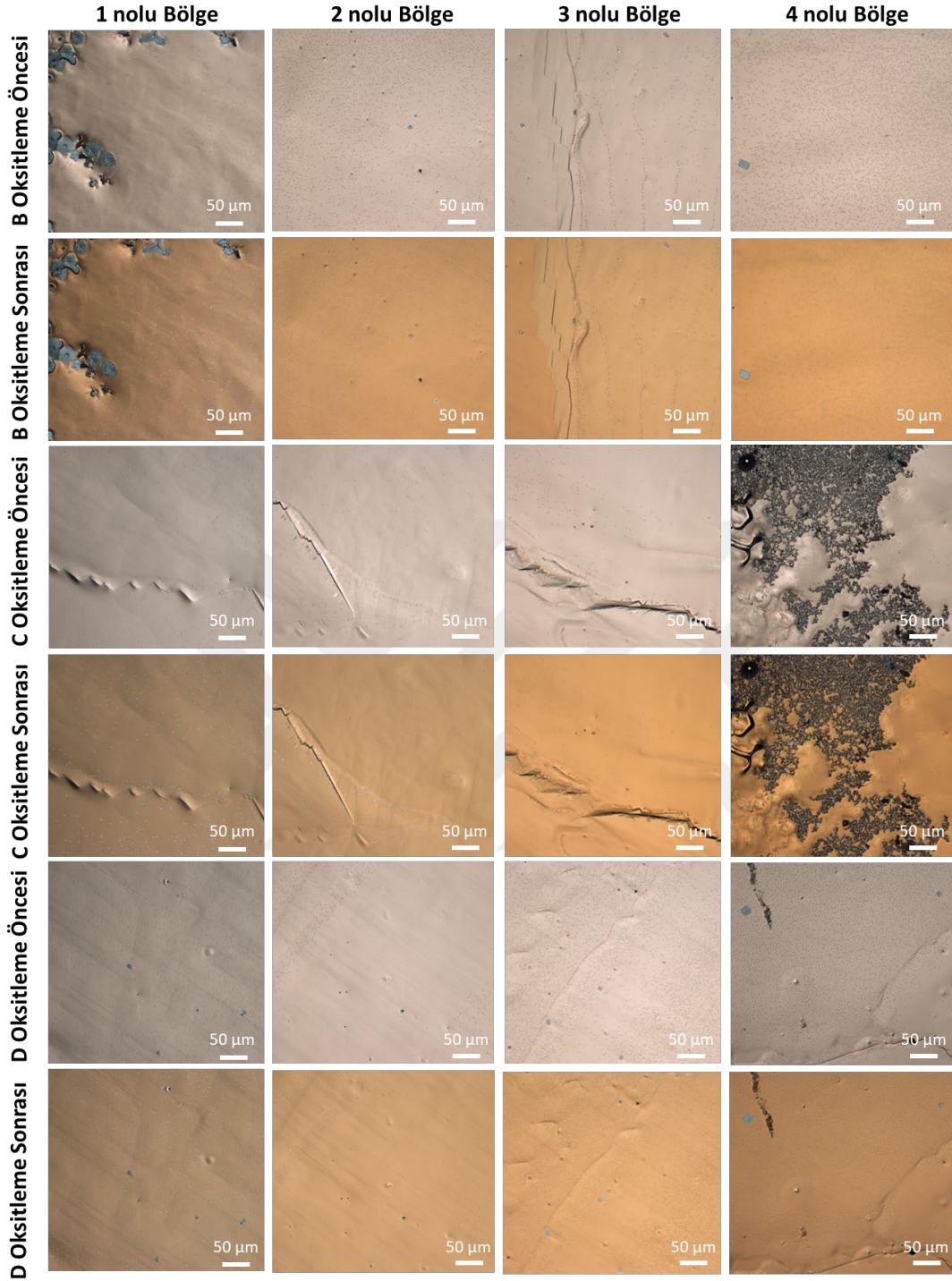


ŞekilEk 1.3 : Deney parametreleri: **CH<sub>4</sub>:10, H<sub>2</sub>:500, N<sub>2</sub>:0 sccm**, T: 1100 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 250 µm.



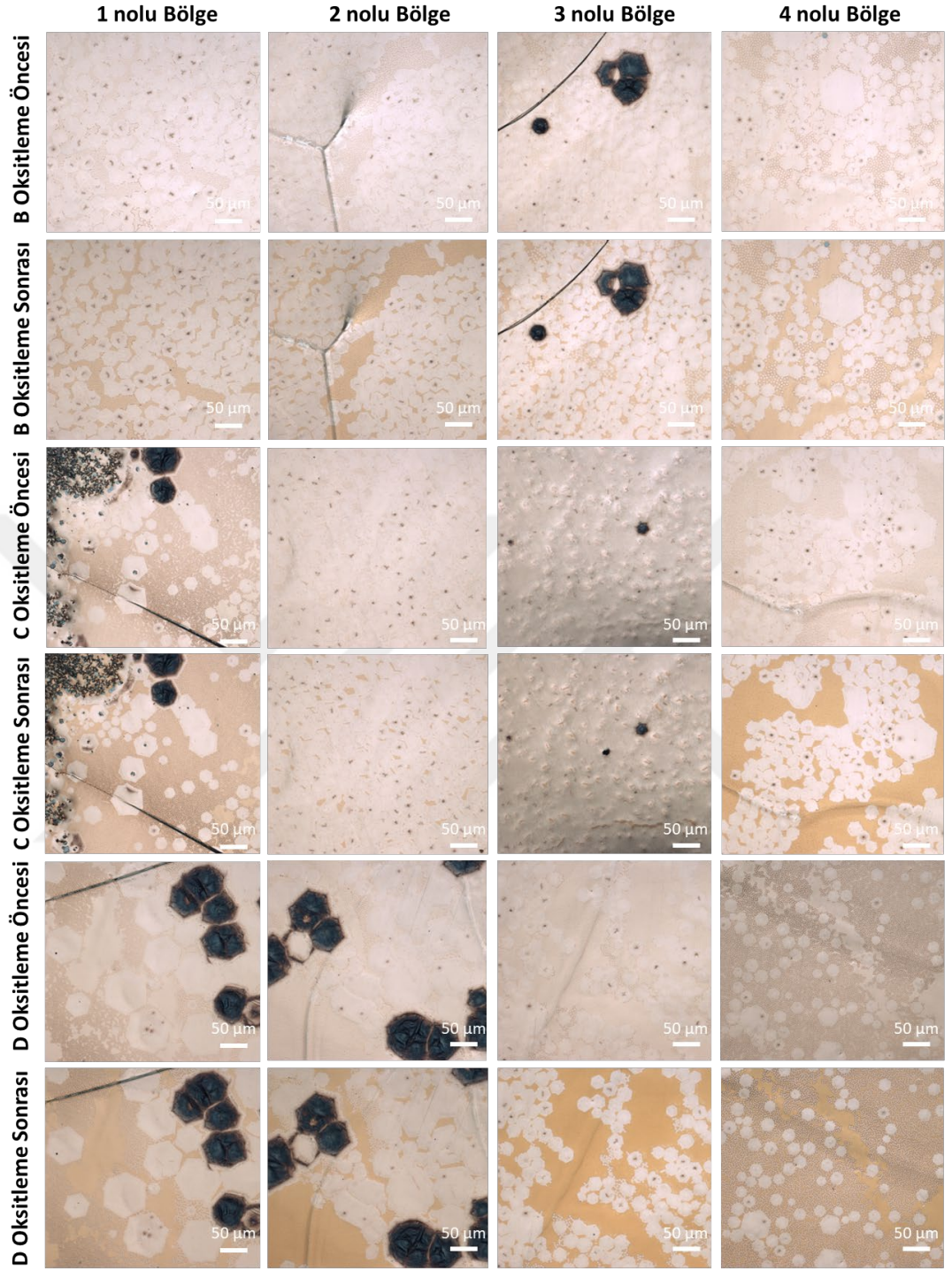


ŞekilEk 1.4 : Deney parametreleri:  $\text{CH}_4:0.5$ ,  $\text{H}_2:300$ ,  $\text{N}_2:0$  sccm, T: 1100 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 250 µm.

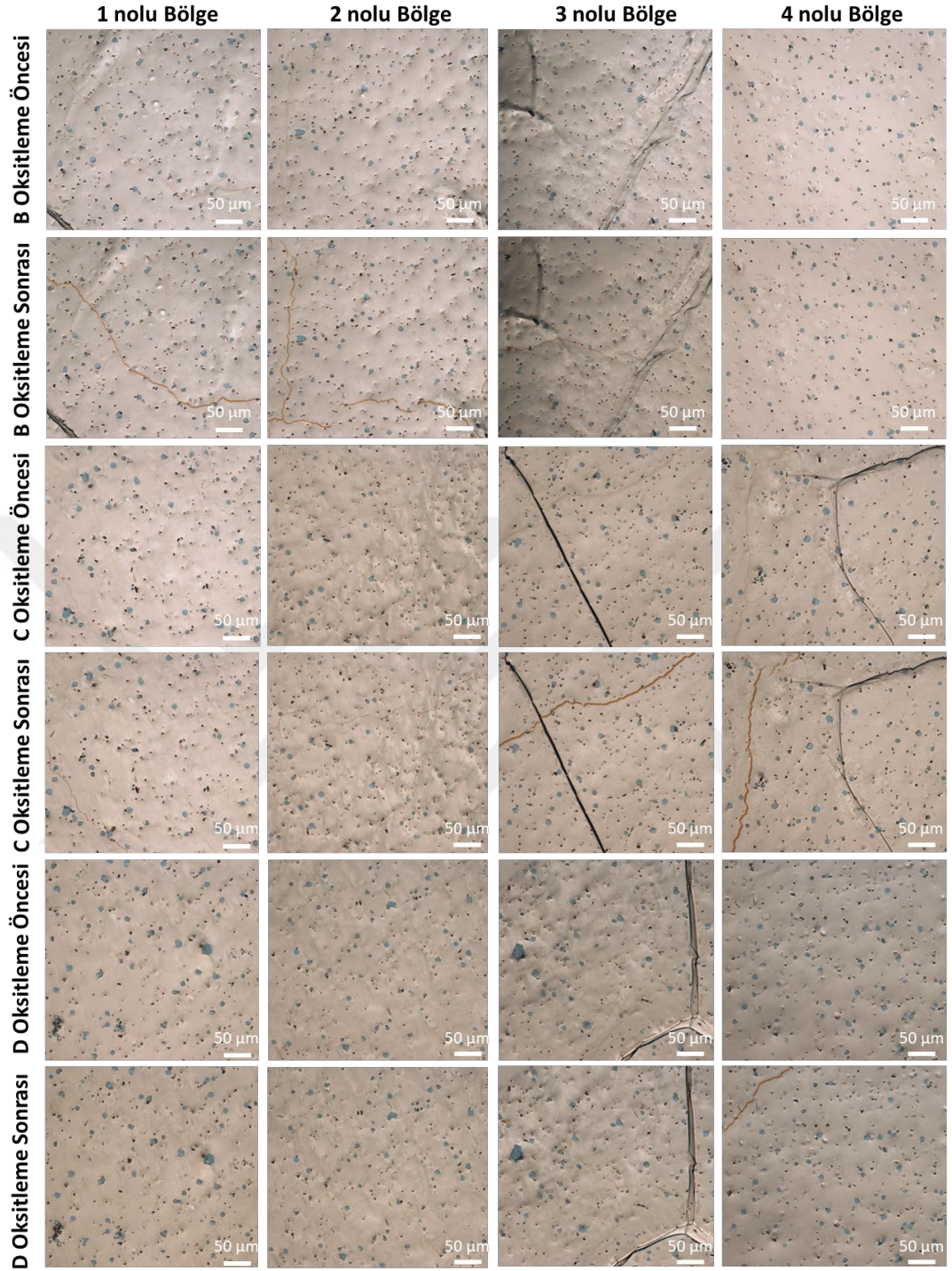


ŞekilEk 1.5 : Deney parametreleri:  $\text{CH}_4:1$ ,  $\text{H}_2:300$ ,  $\text{N}_2:0$  sccm, T: 1100 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 250 µm.



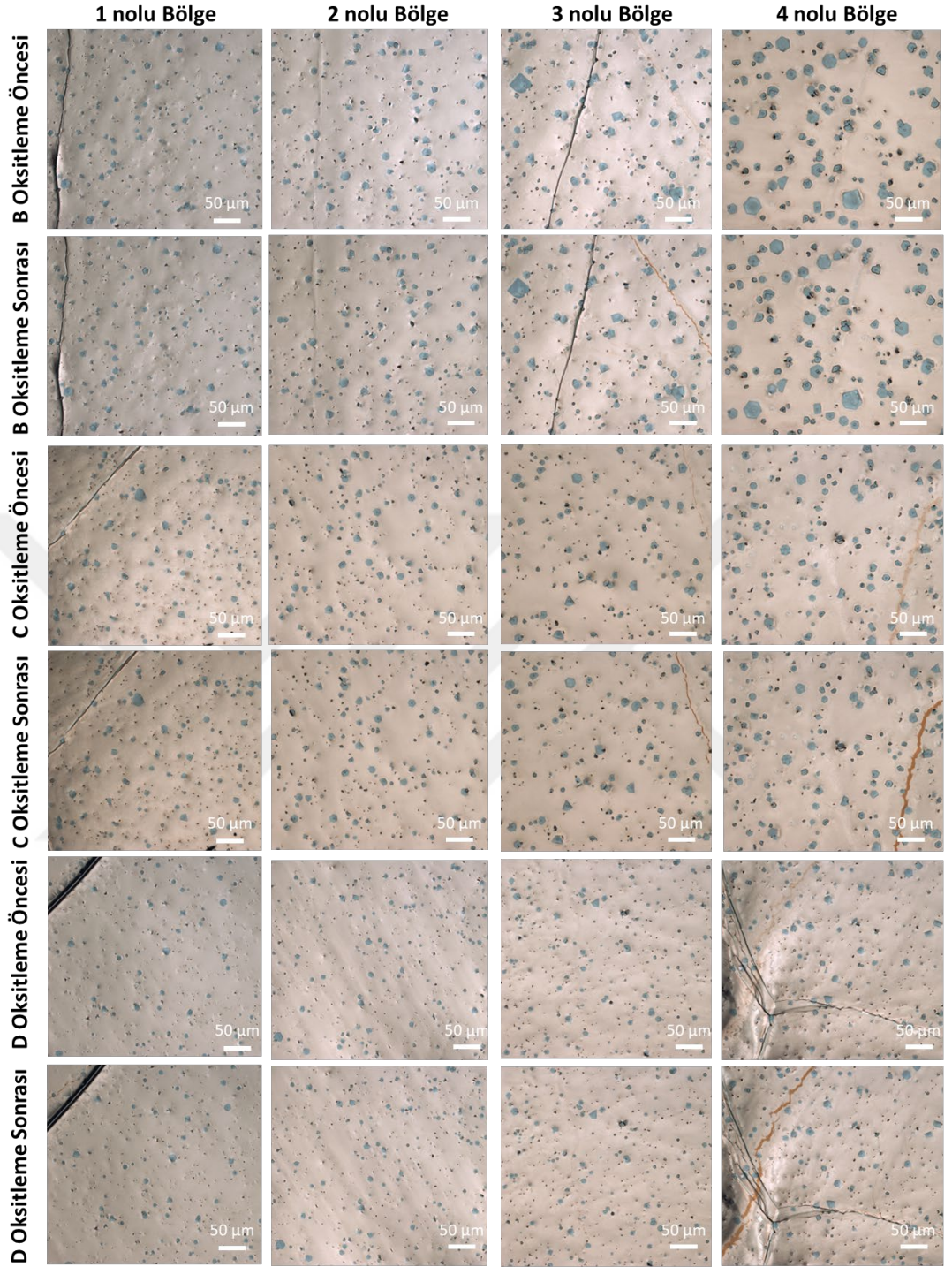


ŞekilEk 1.6 : Deney parametreleri:  $\text{CH}_4$ :2,  $\text{H}_2$ :300,  $\text{N}_2$ :0 sccm, T: 1100 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 250 µm.



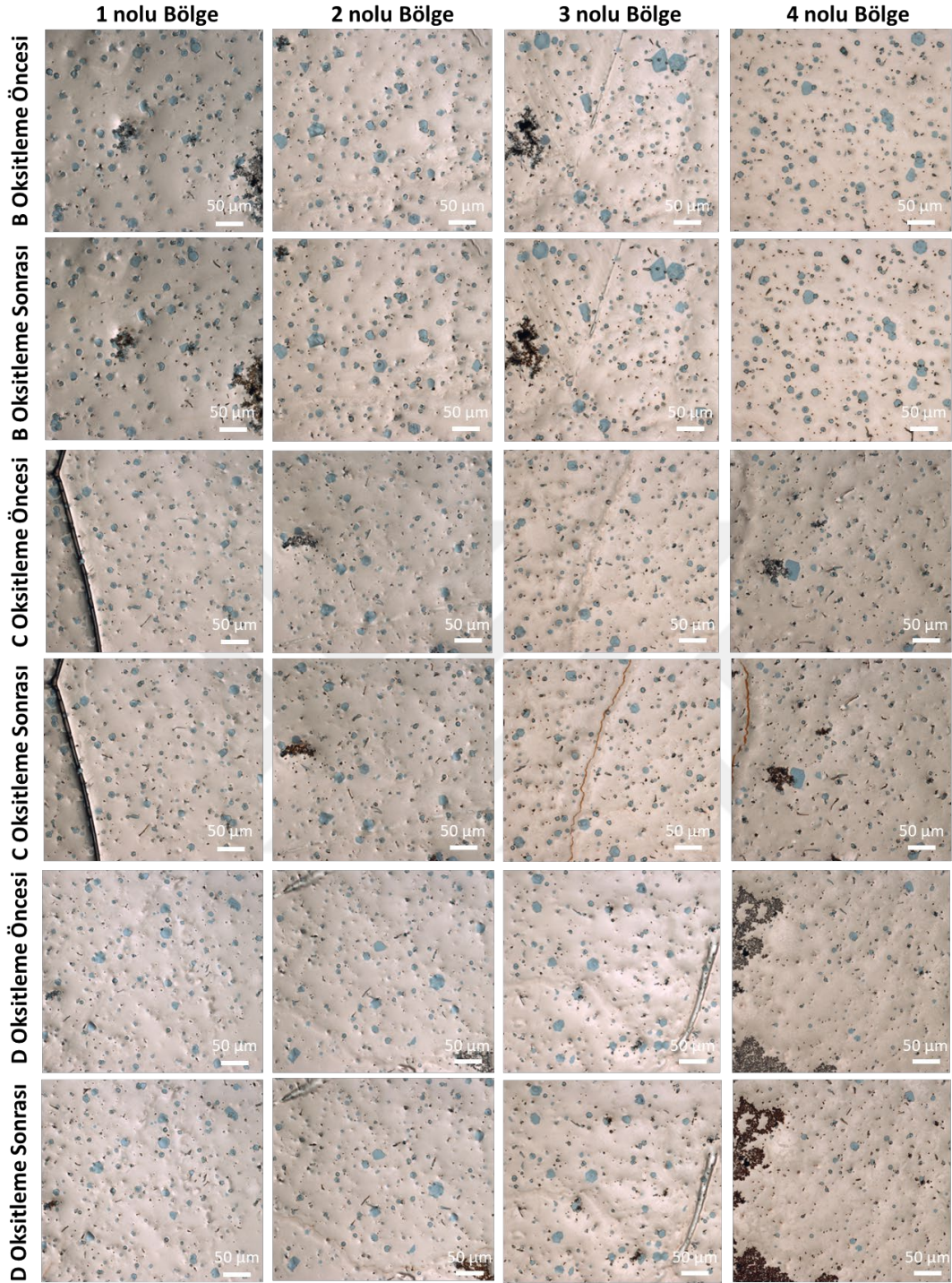
ŞekilEk 1.7 : Deney parametreleri:  $CH_4:5$ ,  $H_2:300$ ,  $N_2:0$  sccm, T: 1100 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 250  $\mu m$ .





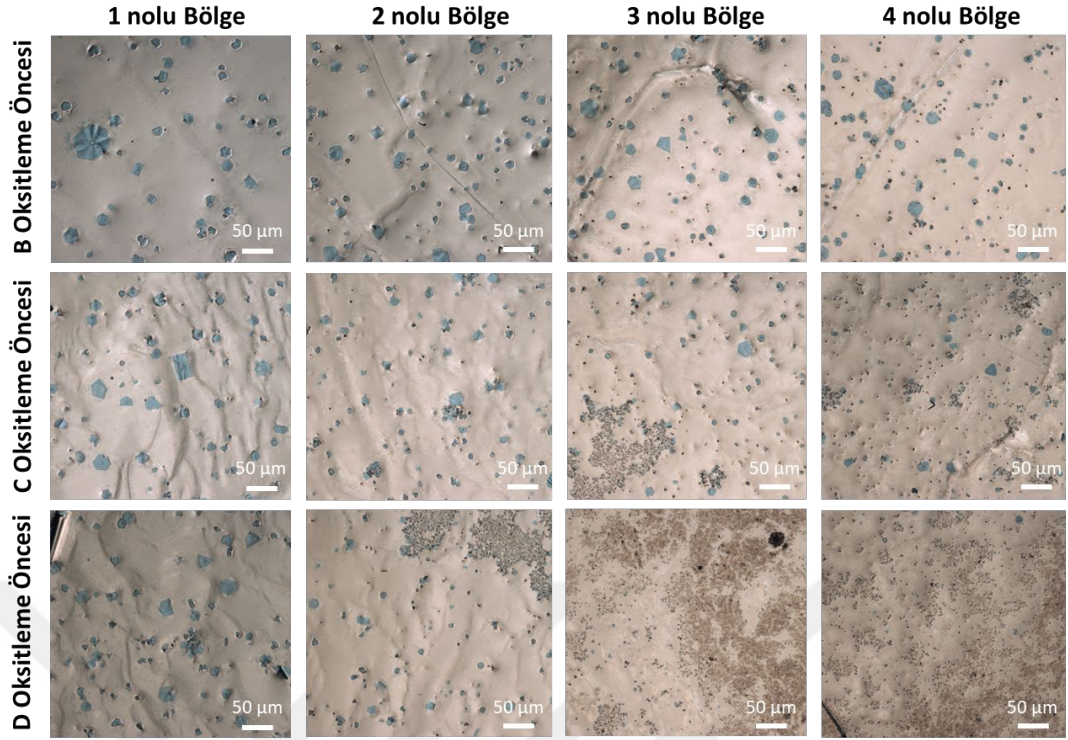
ŞekilEk 1.8 : Deneş parametreleri: **CH<sub>4</sub>:10, H<sub>2</sub>:300, N<sub>2</sub>:0 sccm**, T: 1100 °C, 30 dakika büyüme, Cu kalınlığı 250 µm.



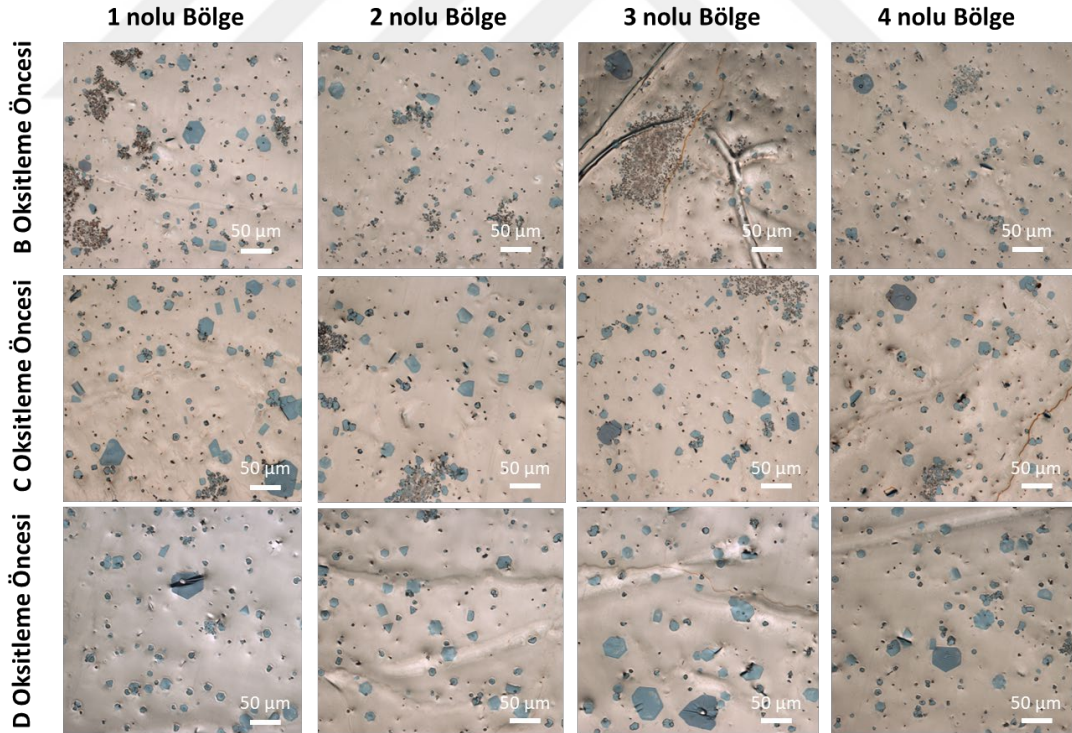


ŞekilEk 1.9 : Deney parametreleri:  $\text{CH}_4:10$ ,  $\text{H}_2:100$ ,  $\text{N}_2:100$  sccm, T: 1100 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 250  $\mu\text{m}$ .



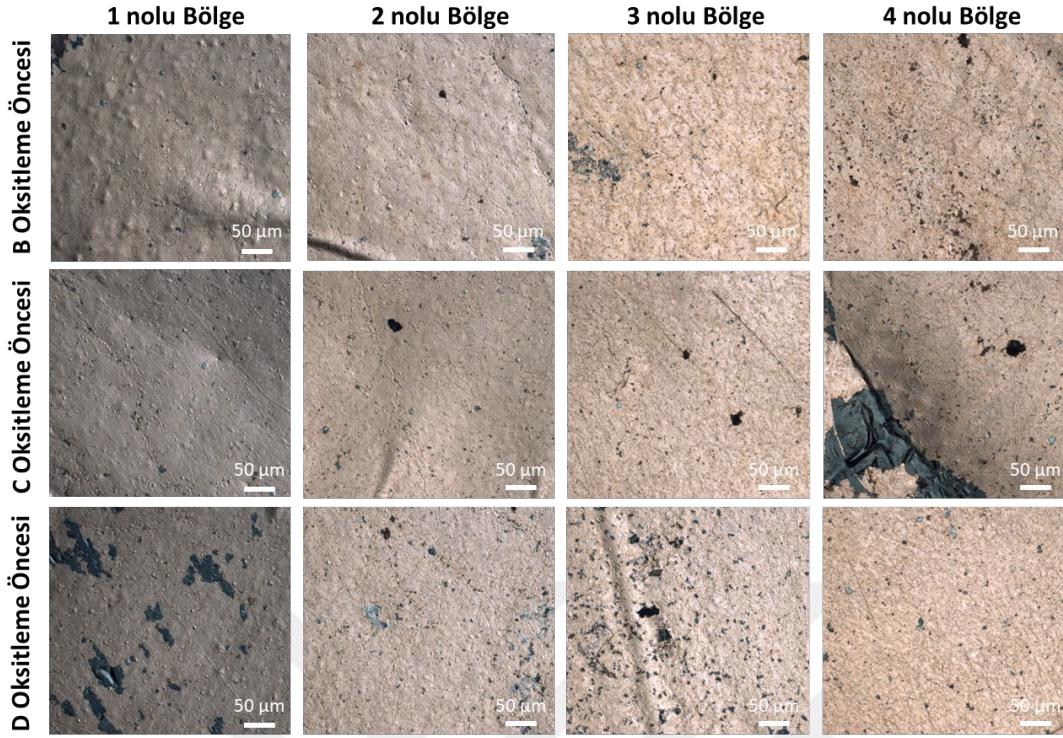


ŞekilEk 1.10 : Deney parametreleri:  $\text{CH}_4:5$ ,  $\text{H}_2:100$ ,  $\text{N}_2:200$  sccm, T: 1100 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 250 µm.

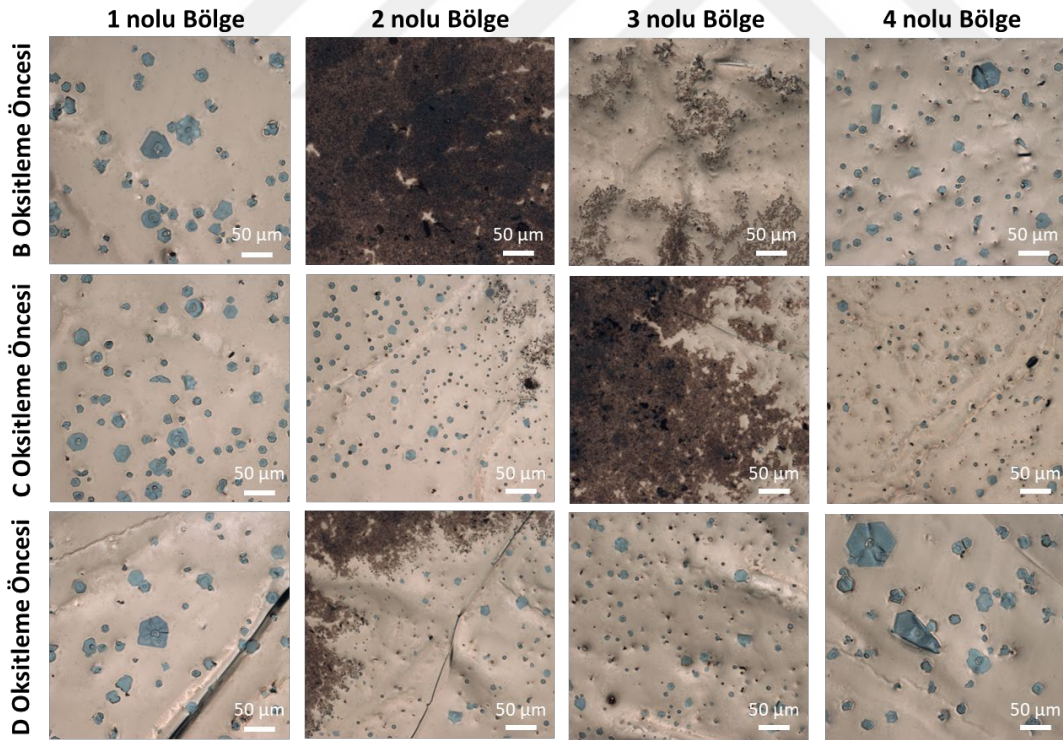


ŞekilEk 1.11 : Deney parametreleri:  $\text{CH}_4:5$ ,  $\text{H}_2:100$ ,  $\text{N}_2:400$  sccm, T: 1100 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 250 µm.



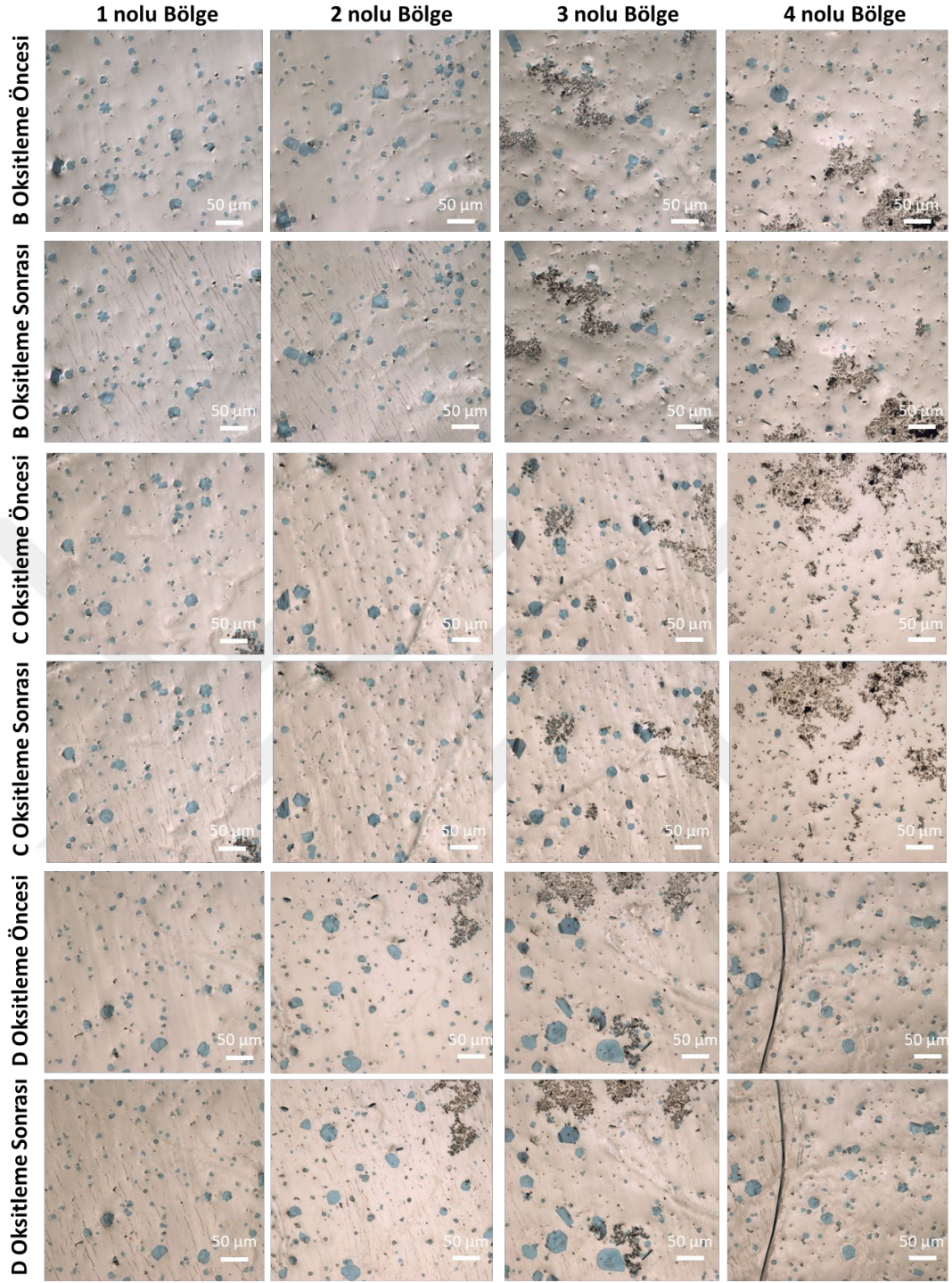


ŞekilEk 1.12 : Deney parametreleri: **CH<sub>4</sub>:5, H<sub>2</sub>:0, N<sub>2</sub>:500 sccm, T: 1100 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 250 µm.**



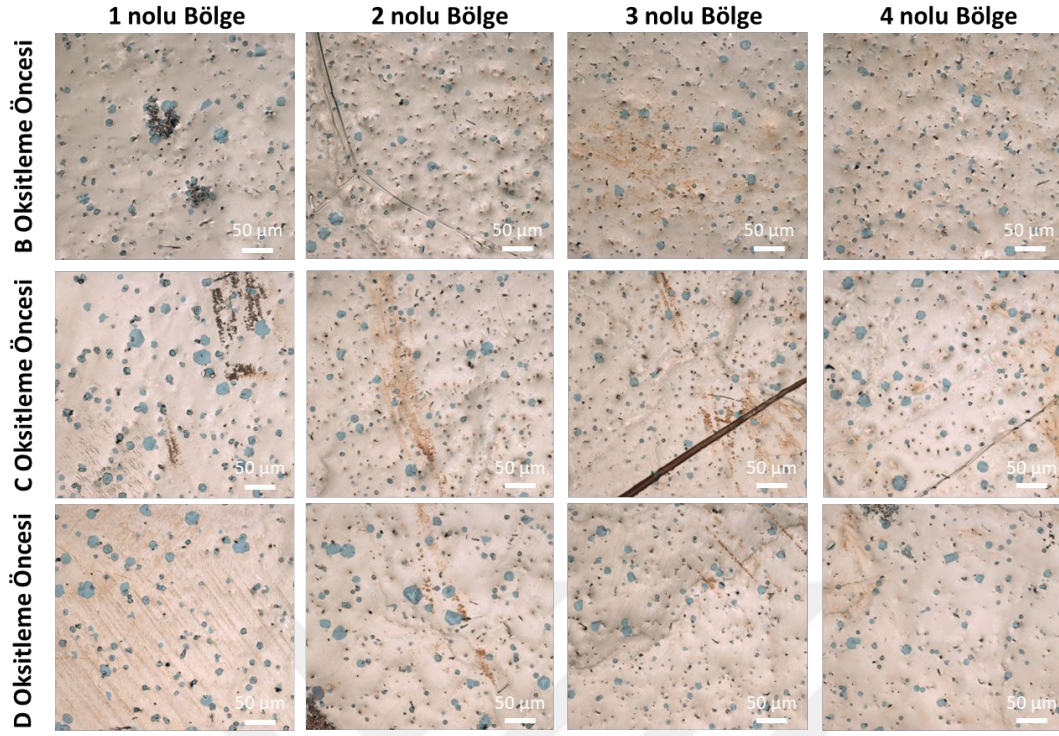
ŞekilEk 1.13 : Deney parametreleri: **CH<sub>4</sub>:5, H<sub>2</sub>:50, N<sub>2</sub>:400 sccm, T: 1100 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 250 µm.**



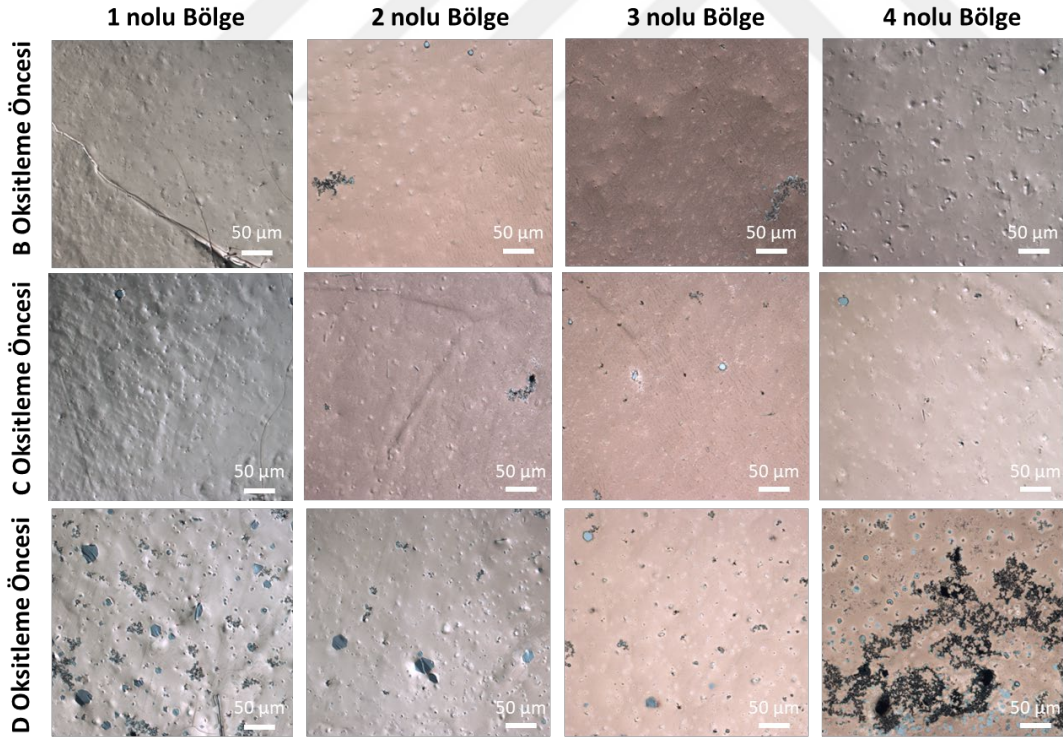


ŞekilEk 1.14 : Deney parametreleri:  $\text{CH}_4:5$ ,  $\text{H}_2:50$ ,  $\text{N}_2:50$  sccm, T: 1100 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 250  $\mu\text{m}$ .



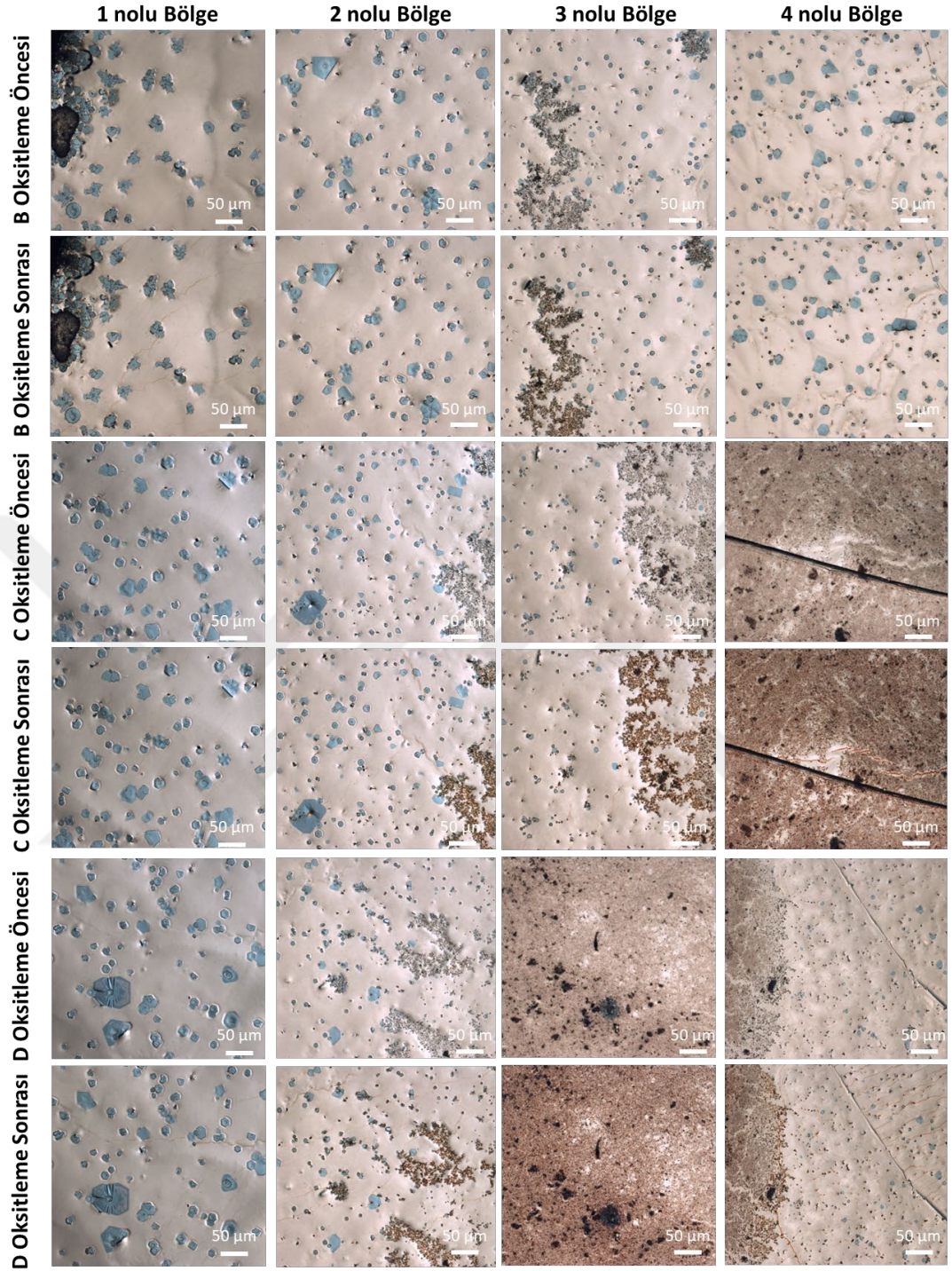


ŞekilEk 1.15 : Deney parametreleri: **CH<sub>4</sub>:5, H<sub>2</sub>:50, N<sub>2</sub>:100 sccm**, T: 1100 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 250 µm.



ŞekilEk 1.16 : Deney parametreleri: **CH<sub>4</sub>:5, H<sub>2</sub>:25, N<sub>2</sub>:100 sccm**, T: 1100 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 250 µm.



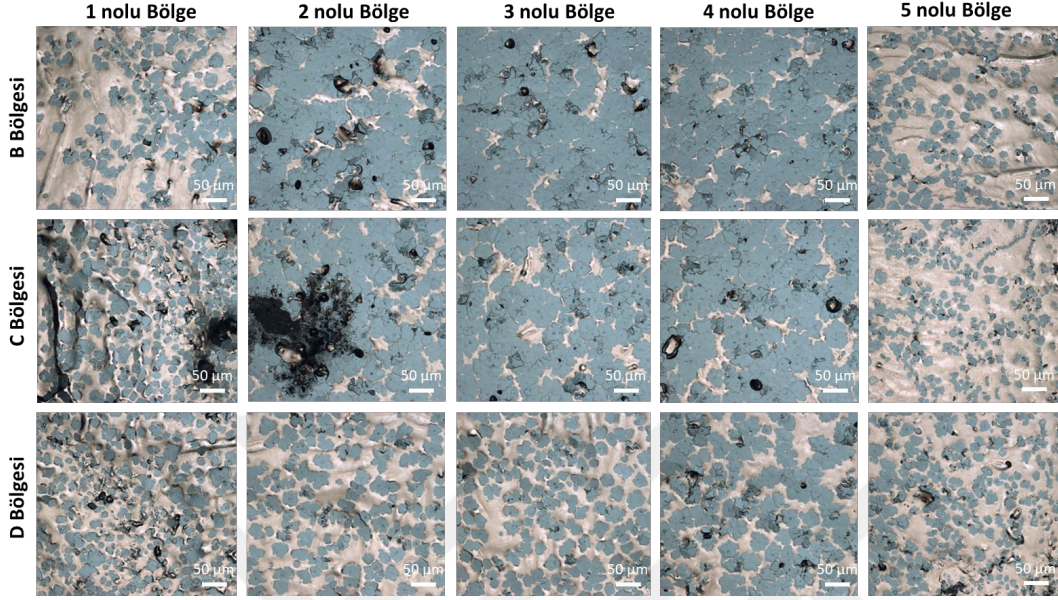


ŞekilEk 1.17 : Deney parametreleri: **CH<sub>4</sub>:5, H<sub>2</sub>:100, N<sub>2</sub>:100 sccm, T: 1100 °C, 30 dakika büyüme, Cu kalınlığı 250 µm.**

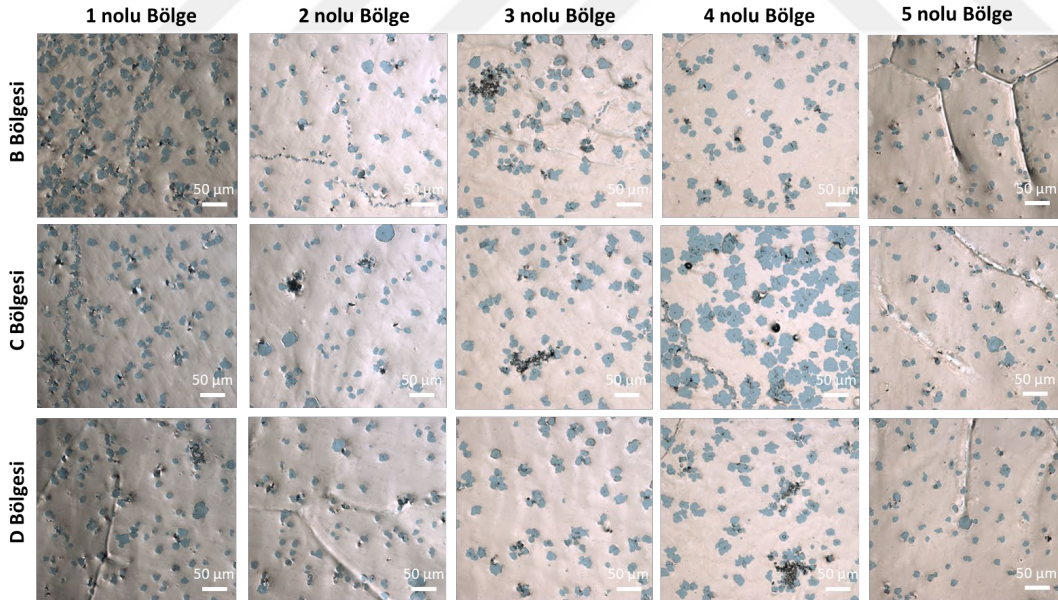


## EK 2

Sıcaklığın etkisini gösteren OM'ler bu bölümde verilmiştir.

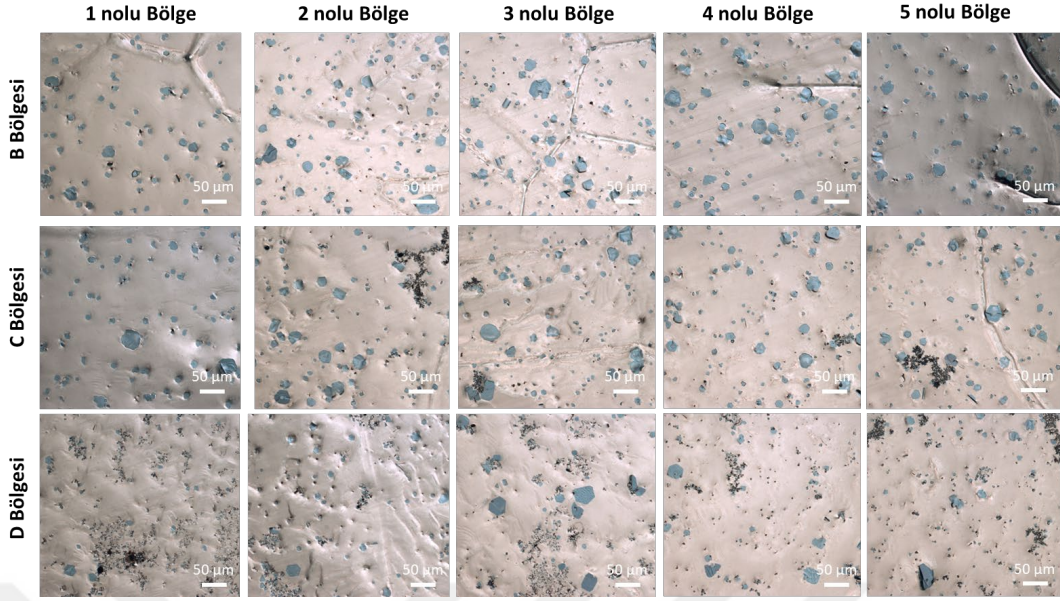


ŞekilEk 2.1 : Deneş parametreleri: CH<sub>4</sub>:5, H<sub>2</sub>:50, N<sub>2</sub>:50 sccm, T: 1090 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 50 µm.

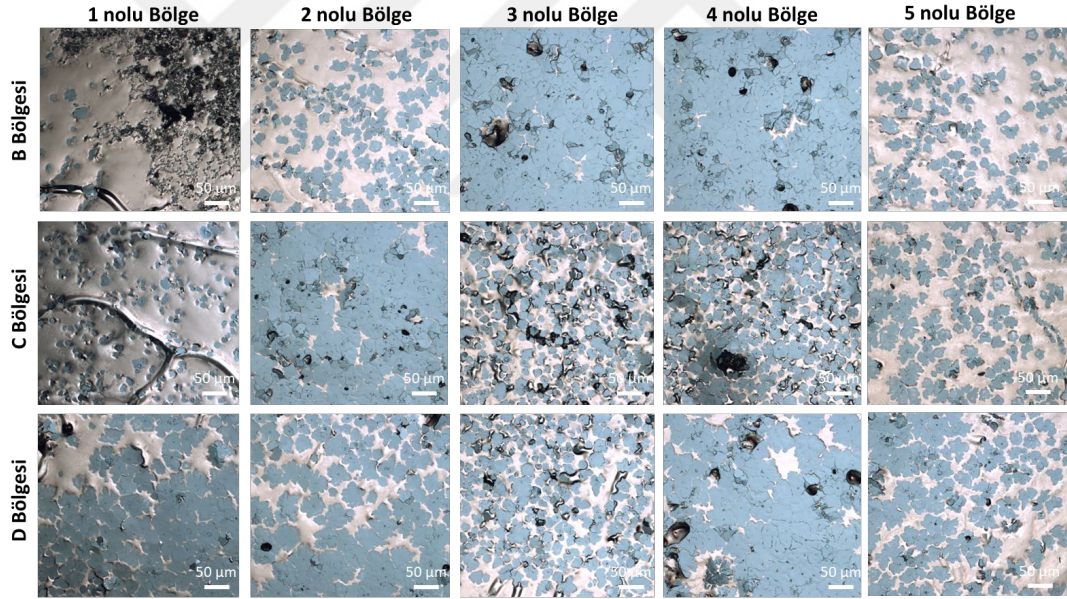


ŞekilEk 2.2 : Deneş parametreleri: CH<sub>4</sub>:5, H<sub>2</sub>:50, N<sub>2</sub>:50 sccm, T: 1090 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 125 µm.

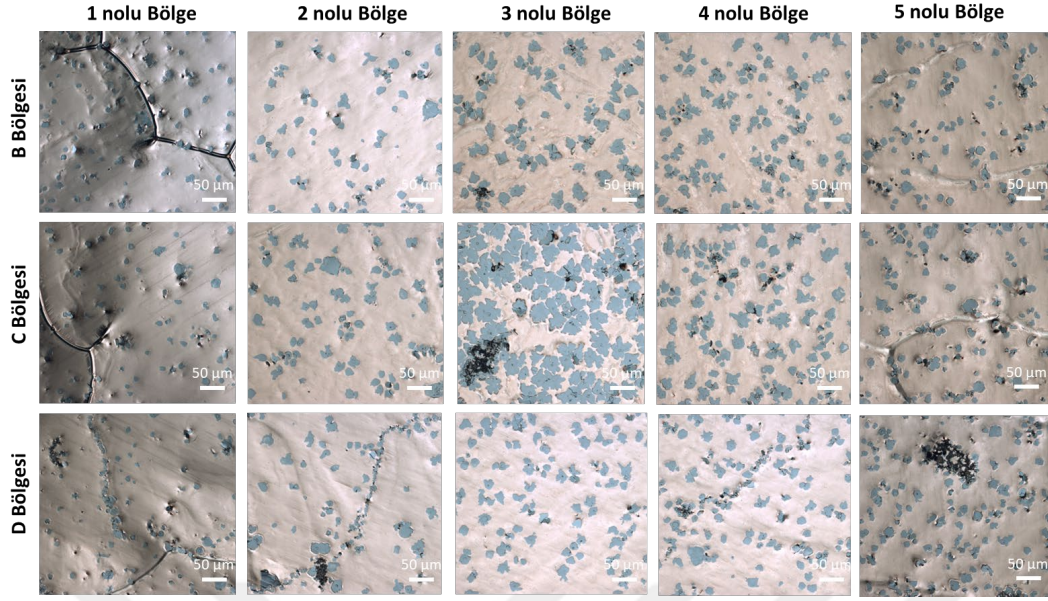




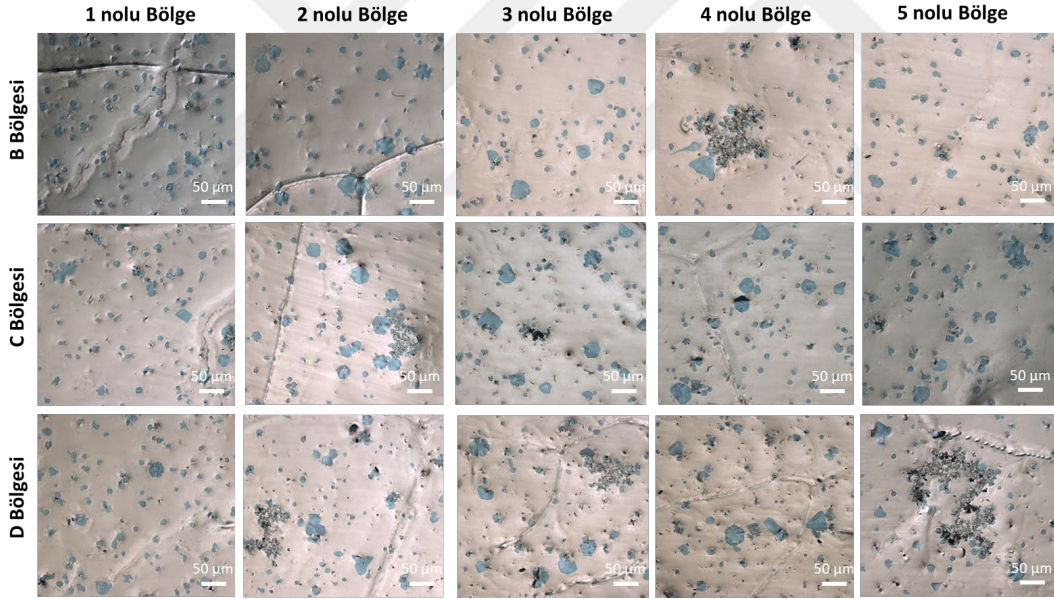
ŞekilEk 2.3 : Deney parametreleri: CH<sub>4</sub>:5, H<sub>2</sub>:50, N<sub>2</sub>:50 sccm, T: 1090 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 250 µm.



ŞekilEk 2.4 : Deney parametreleri: CH<sub>4</sub>:5, H<sub>2</sub>:50, N<sub>2</sub>:50 sccm, T: 1110 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 50 µm.

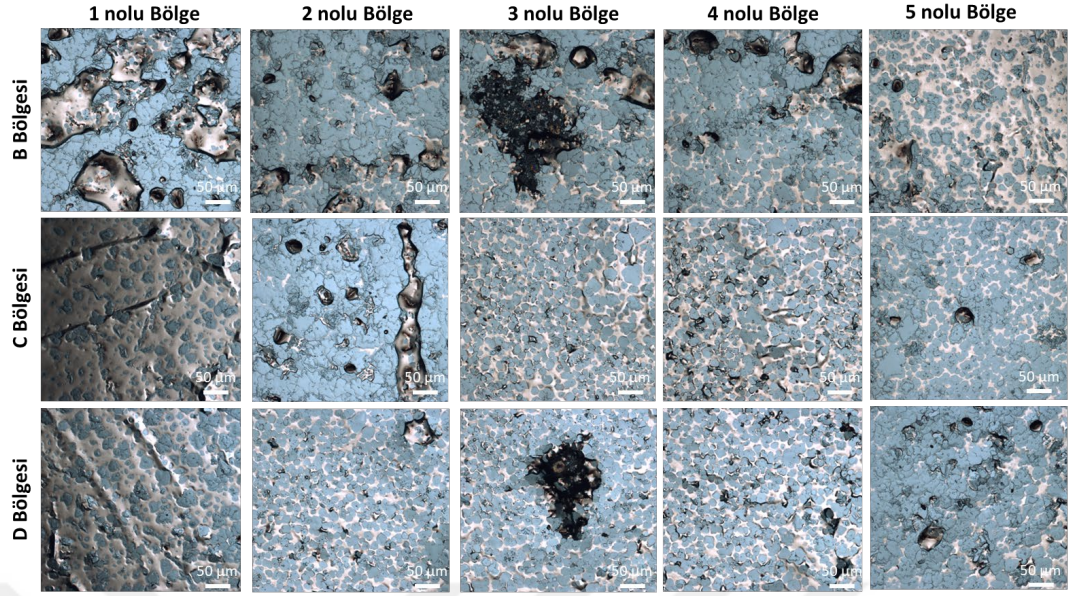


ŞekilEk 2.5 : Deney parametreleri: CH<sub>4</sub>:5, H<sub>2</sub>:50, N<sub>2</sub>:50 sccm, T: 1110 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 125 µm.

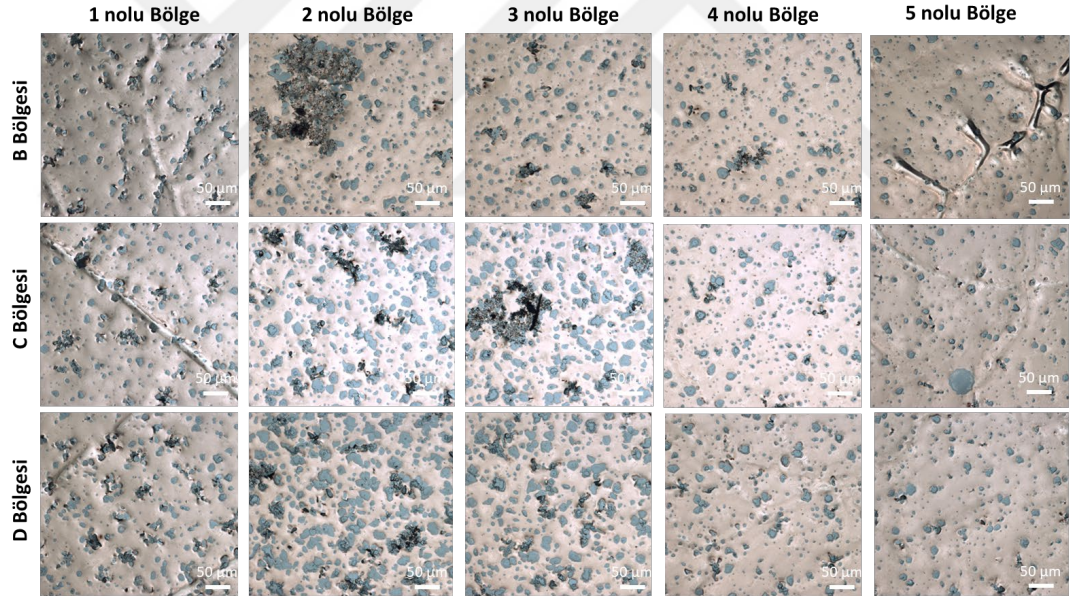


ŞekilEk 2.6 : Deney parametreleri: CH<sub>4</sub>:5, H<sub>2</sub>:50, N<sub>2</sub>:50 sccm, T: 1110 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 250 µm.



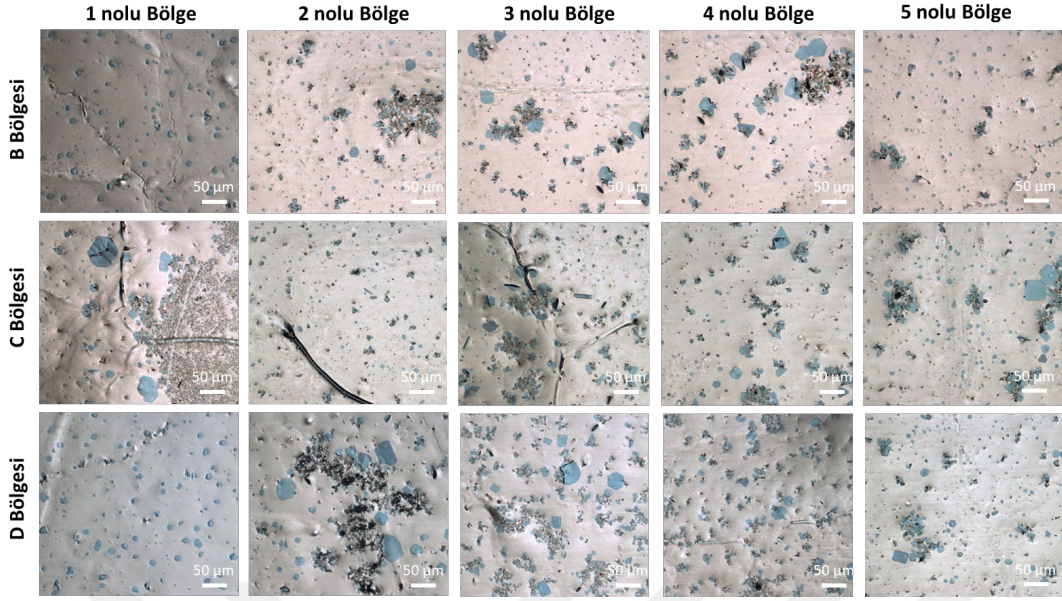


ŞekilEk 2.7 : Deney parametreleri: CH<sub>4</sub>:5, H<sub>2</sub>:50, N<sub>2</sub>:50 sccm, T: 1130 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 50 µm.

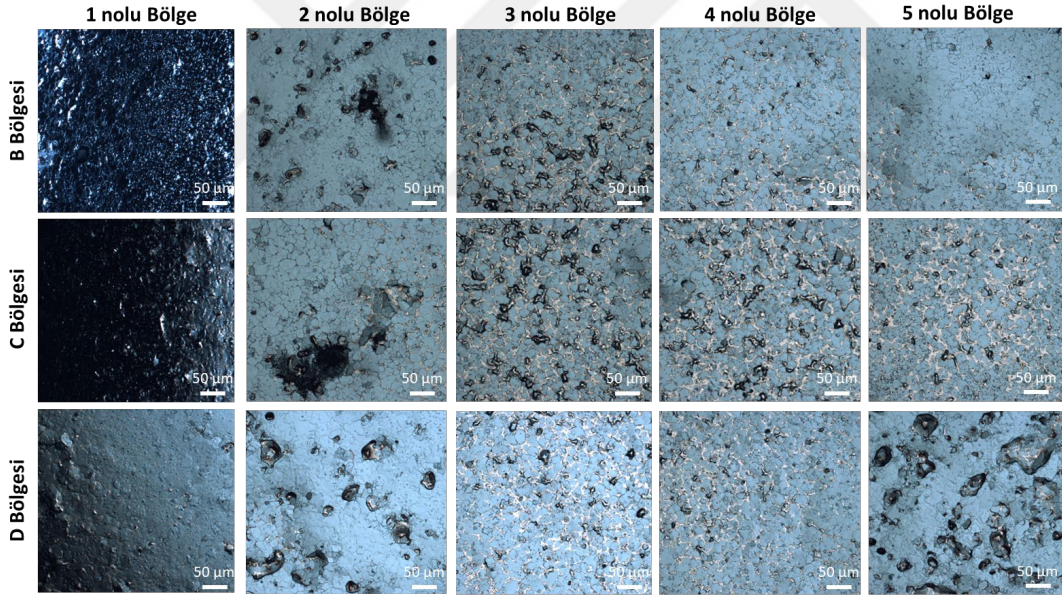


ŞekilEk 2.8 : Deney parametreleri: CH<sub>4</sub>:5, H<sub>2</sub>:50, N<sub>2</sub>:50 sccm, T: 1130 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 125 µm.



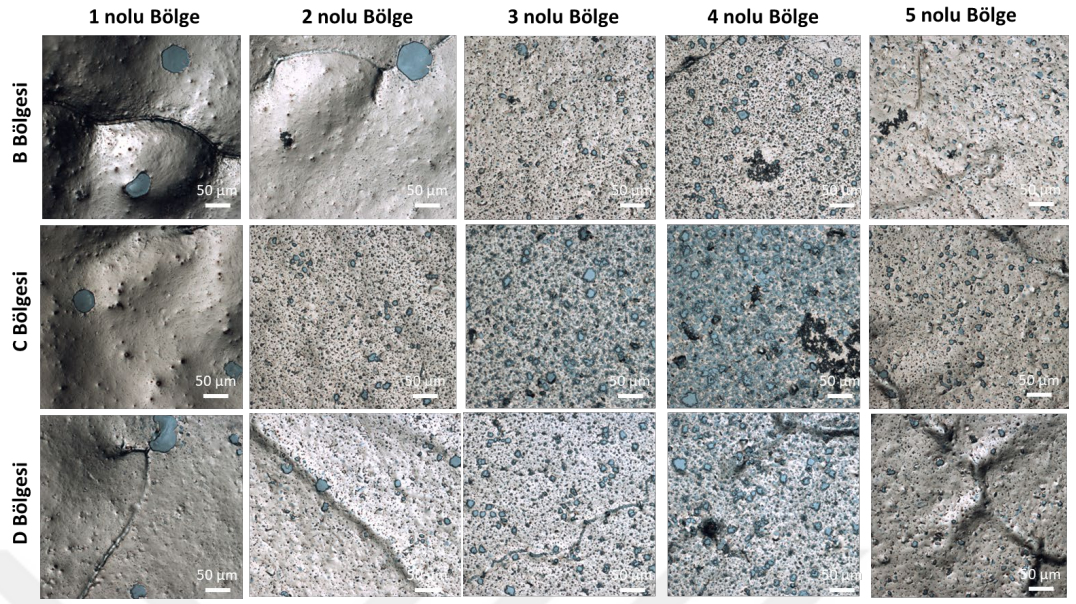


ŞekilEk 2.9 : Deney parametreleri: CH<sub>4</sub>:5, H<sub>2</sub>:50, N<sub>2</sub>:50 sccm, T: 1130 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 250 µm.

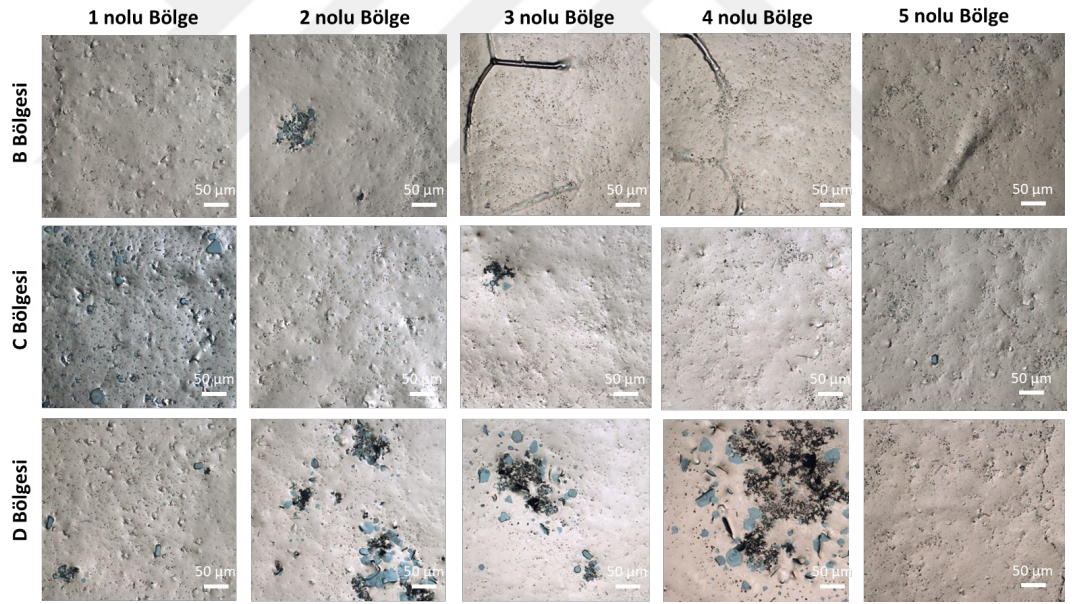


ŞekilEk 2.10 : Deney parametreleri: CH<sub>4</sub>:5, H<sub>2</sub>:50, N<sub>2</sub>:50 sccm, T: 1150 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 50 µm.



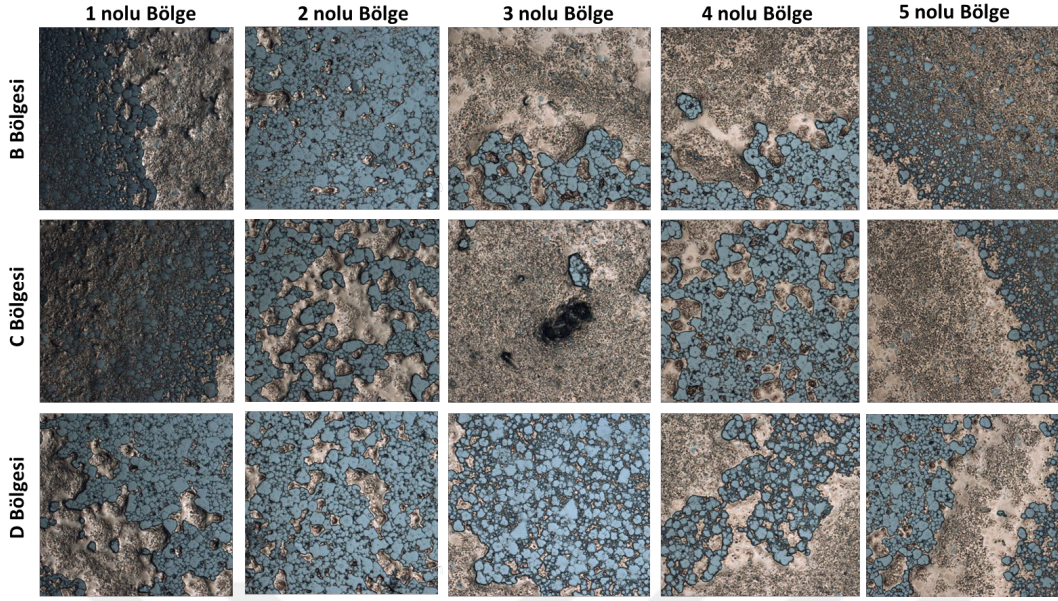


ŞekilEk 2.11 : Deney parametreleri: CH<sub>4</sub>:5, H<sub>2</sub>:50, N<sub>2</sub>:50 sccm, T: 1150 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 125 µm.

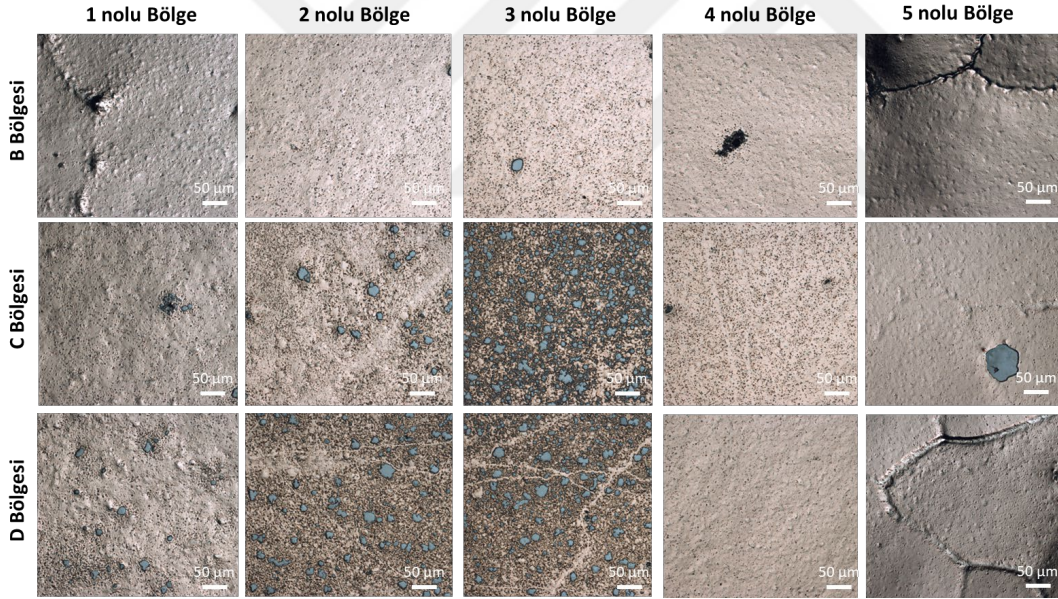


ŞekilEk 2.12 : Deney parametreleri: CH<sub>4</sub>:5, H<sub>2</sub>:50, N<sub>2</sub>:50 sccm, T: 1150 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 250 µm.



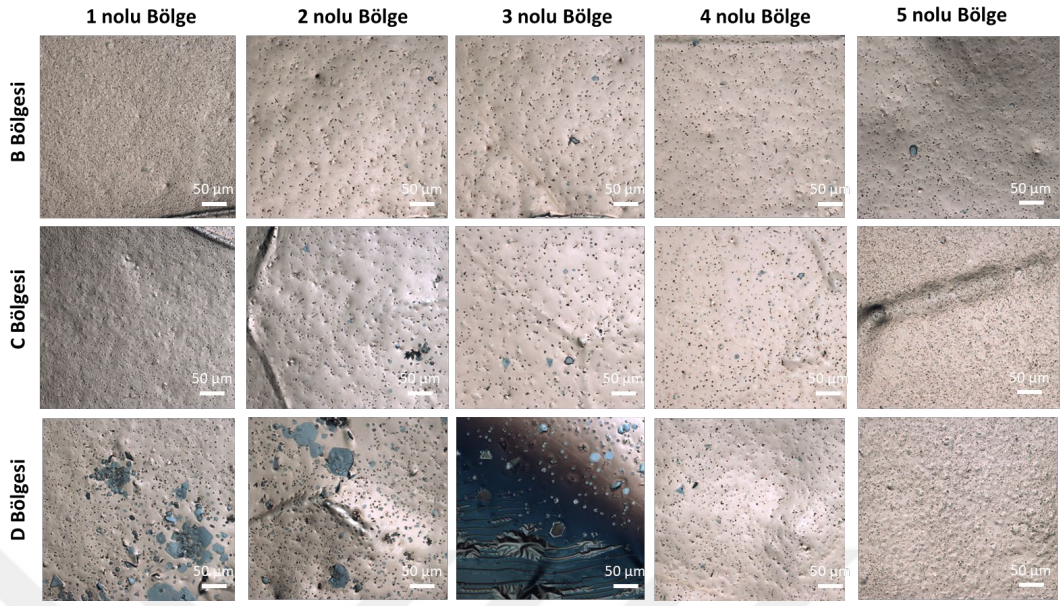


ŞekilEk 2.13 : Deney parametreleri: CH<sub>4</sub>:5, H<sub>2</sub>:50, N<sub>2</sub>:50 sccm, T: 1170 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 50 µm.



ŞekilEk 2.14 : Deney parametreleri: CH<sub>4</sub>:5, H<sub>2</sub>:50, N<sub>2</sub>:50 sccm, T: 1170 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 125 µm.

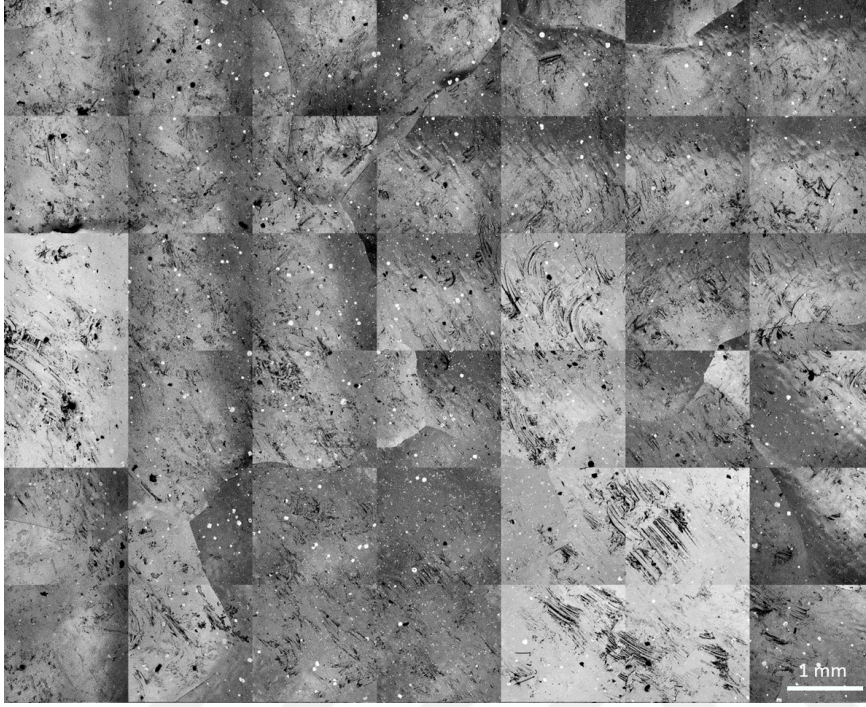




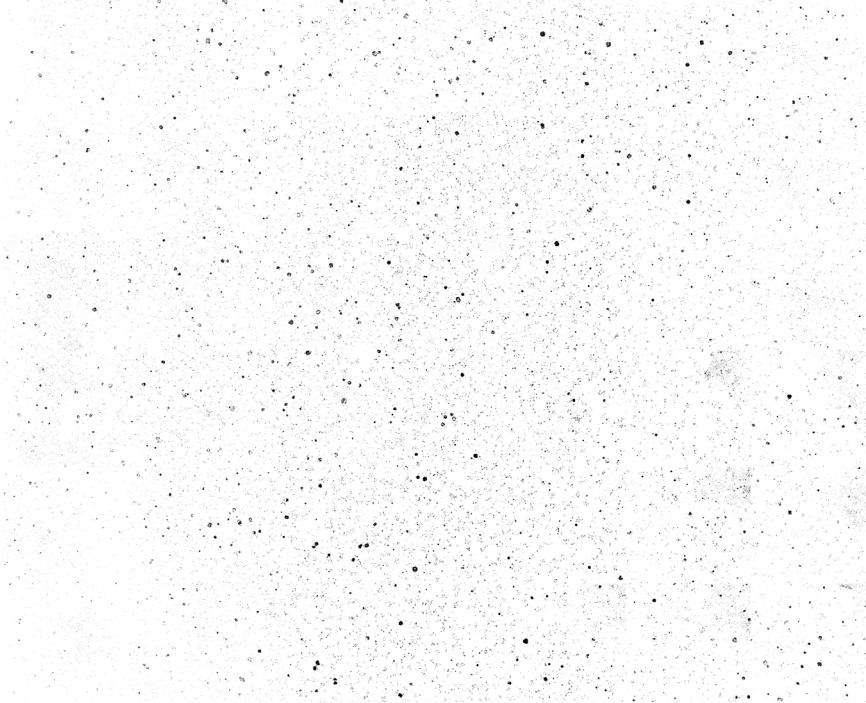
ŞekilEk 2.15 : Deney parametreleri: CH<sub>4</sub>:5, H<sub>2</sub>:50, N<sub>2</sub>:50 sccm, T: 1170 °C, 30 dakika büyütme, Cu kalınlığı 250 µm.

### EK 3

Phenom XL cihazı kullanılarak numuneler üzerinden alınan SEM haritaları ve ImageJ analizleri bu bölümde verilmiştir.

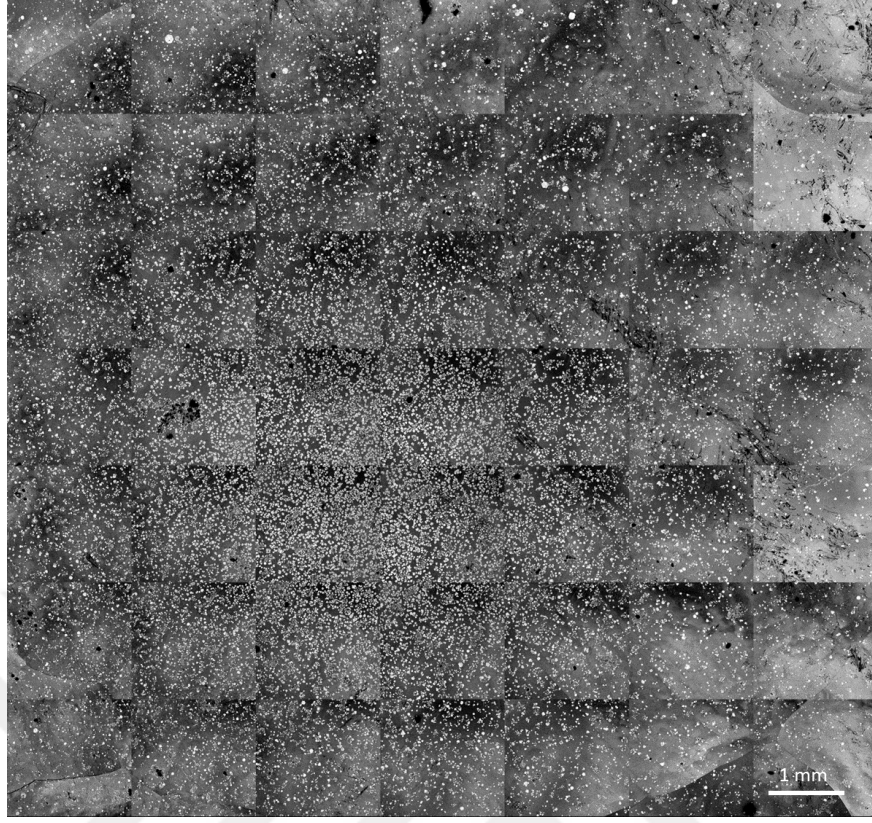


ŞekilEk 3.1 : 1090 °C, 8 dakika büyütme.

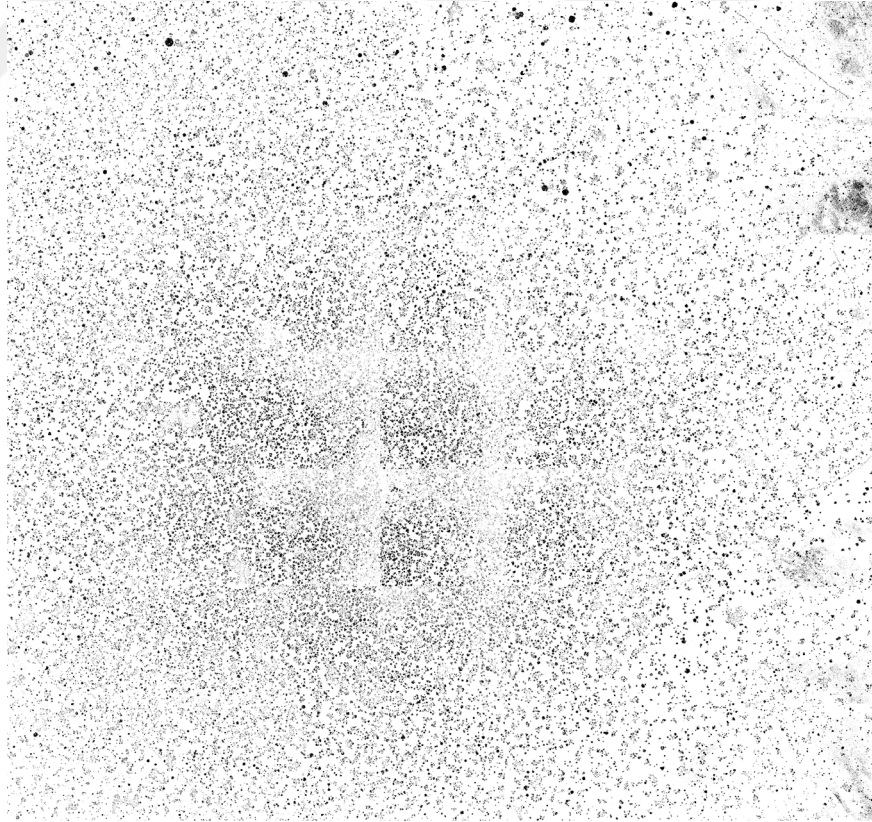


ŞekilEk 3.2 : ImageJ analizi (1090 °C, 8 dakika büyütme).

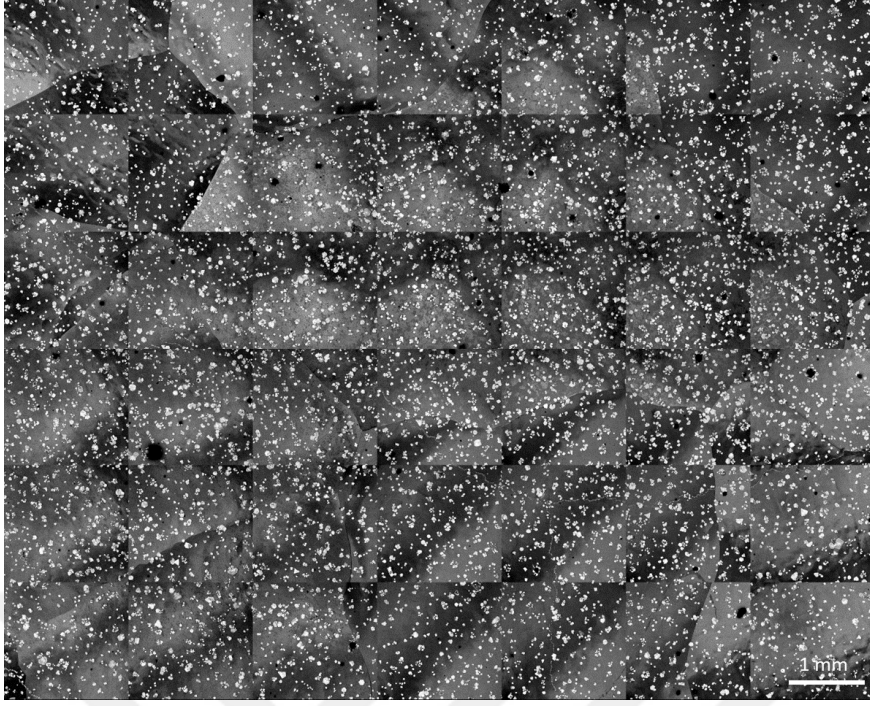




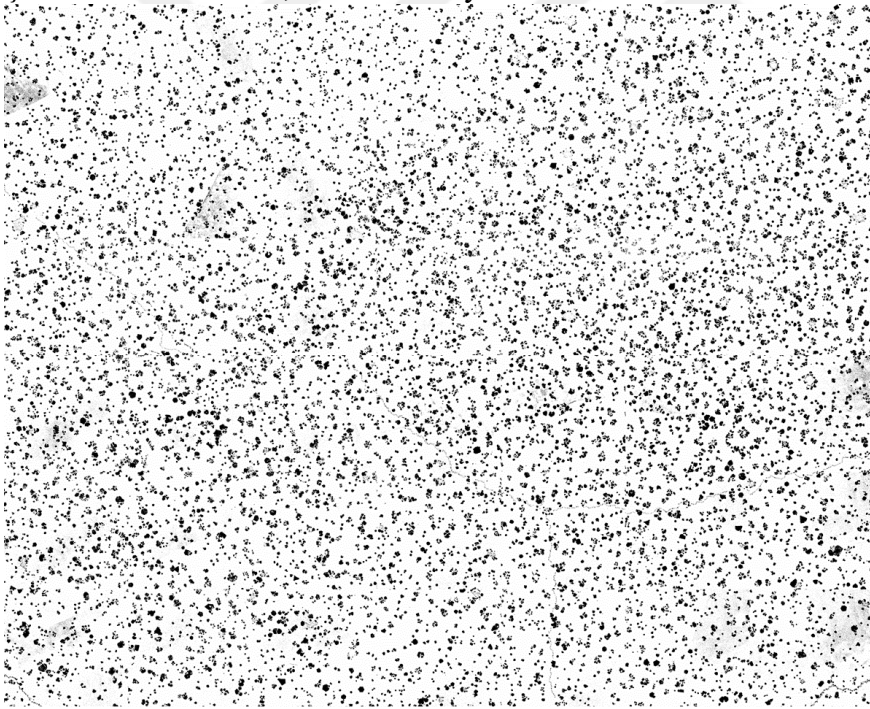
ŞekilEk 3.3 : 1090 °C, 16 dakika büyütme.



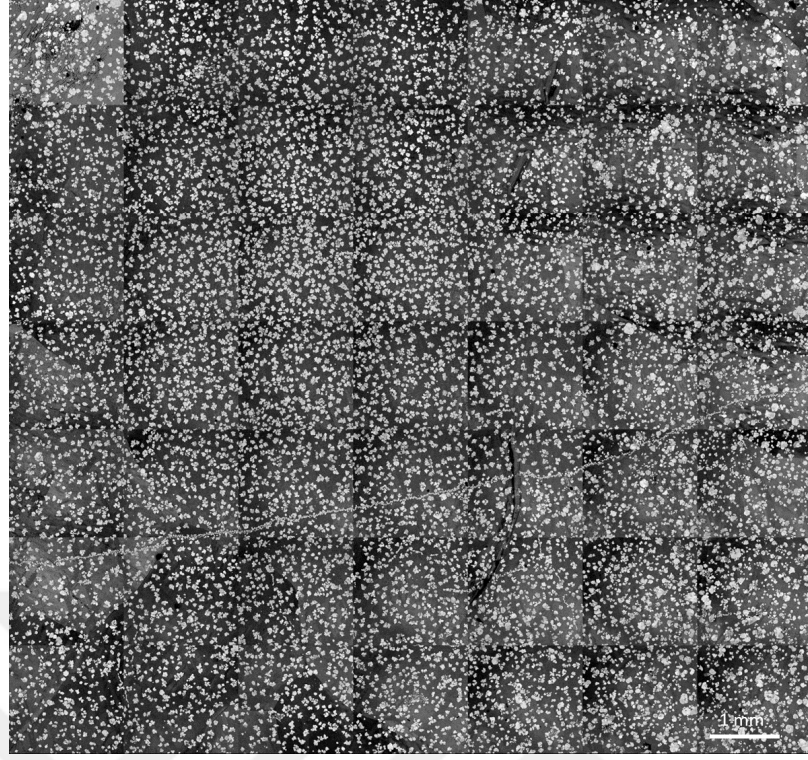
ŞekilEk 3.4 : ImageJ analizi (1090 °C, 16 dakika büyütme).



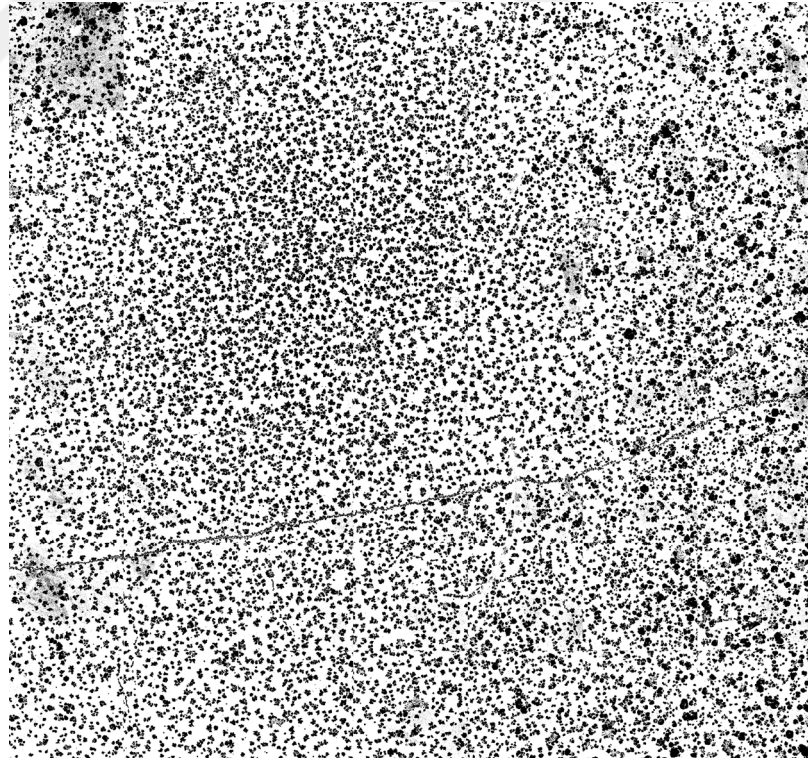
ŞekilEk 3.5 : 1090 °C, 32 dakika büyütme.



ŞekilEk 3.6 : ImageJ analizi (1090 °C, 32 dakika büyütme).

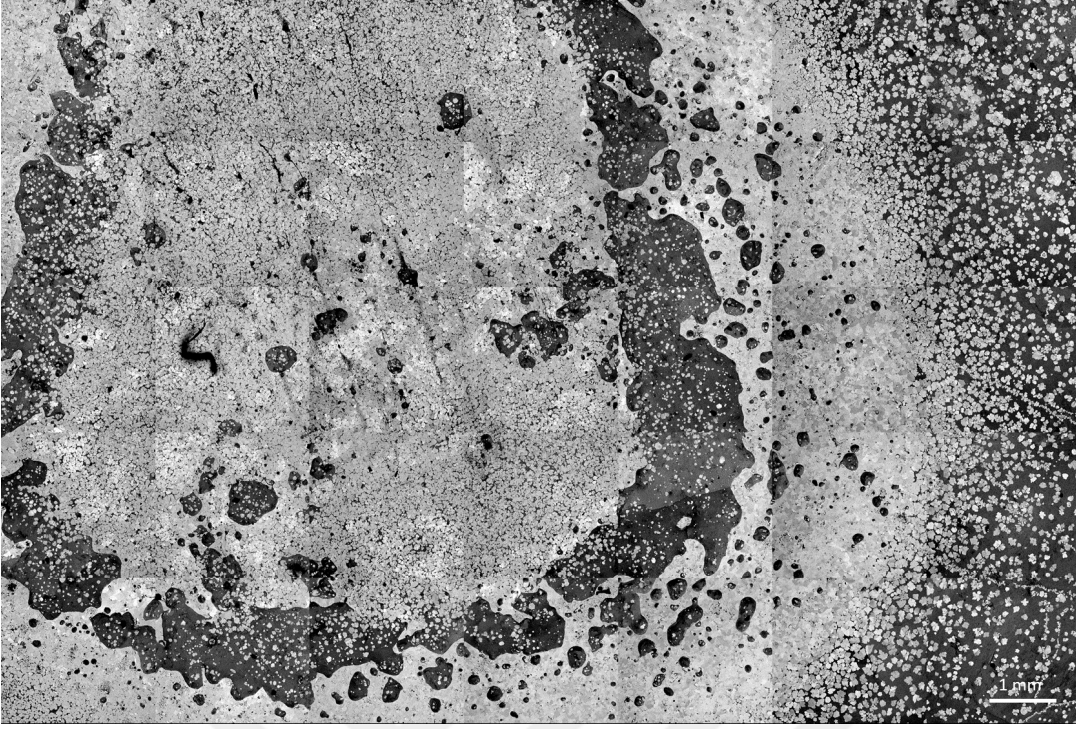


ŞekilEk 3.7 : 1090 °C, 64 dakika büyütme.

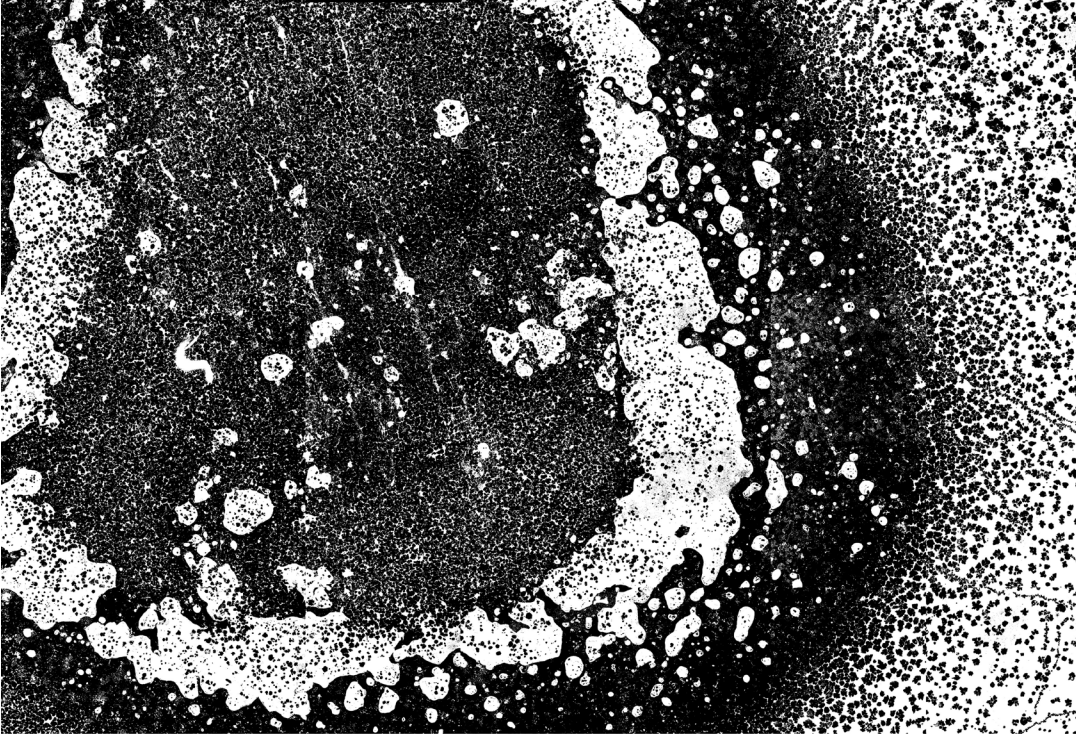


ŞekilEk 3.8 : ImageJ analizi (1090 °C, 64 dakika büyütme).

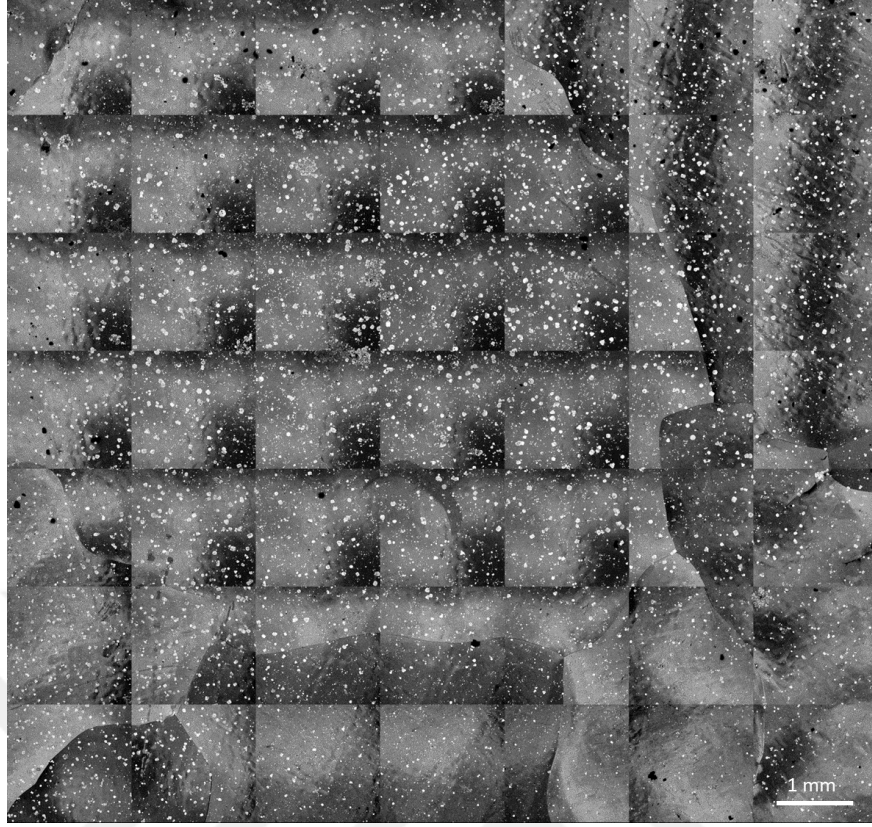




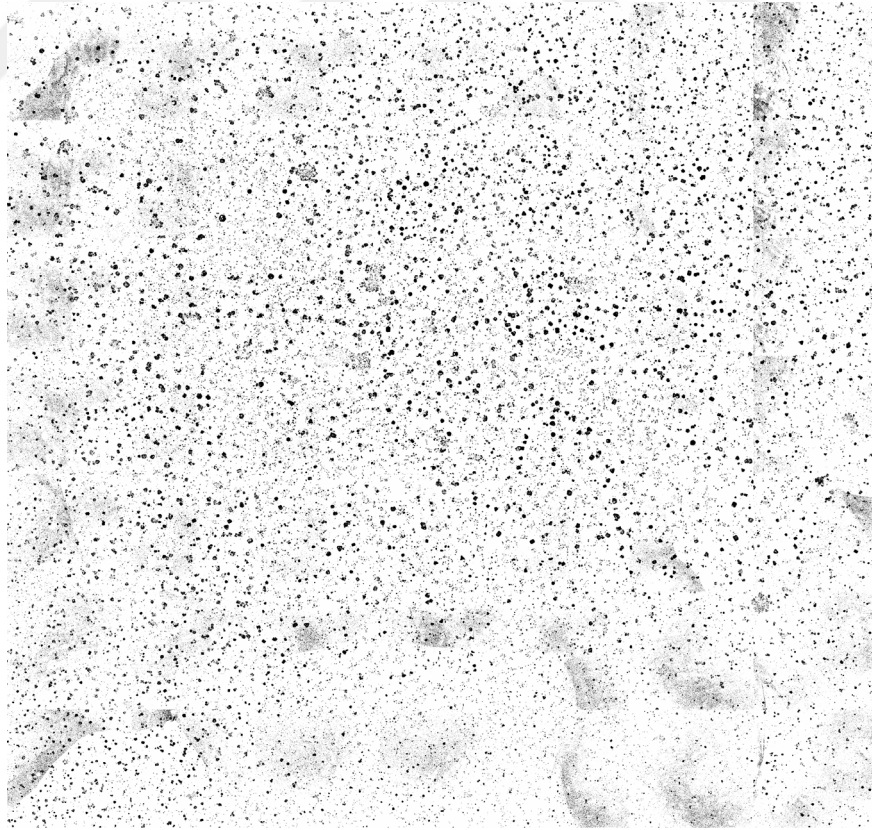
ŞekilEk 3.9 : 1090 °C, 80 dakika büyütme.



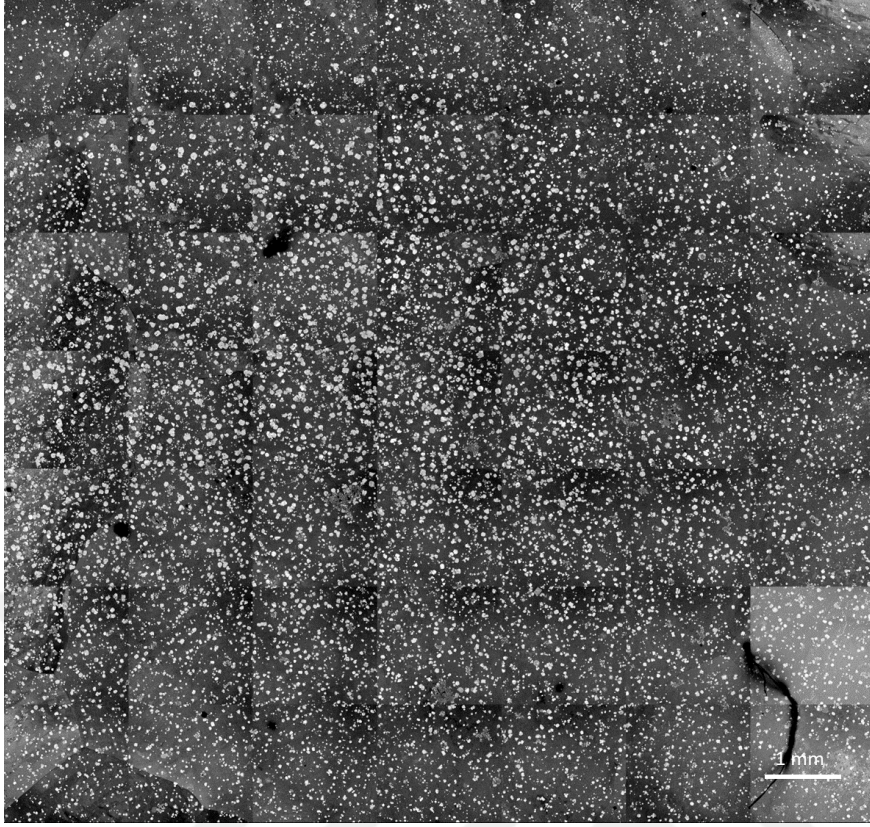
ŞekilEk 3.10 : ImageJ analizi (1090 °C, 80 dakika büyütme).



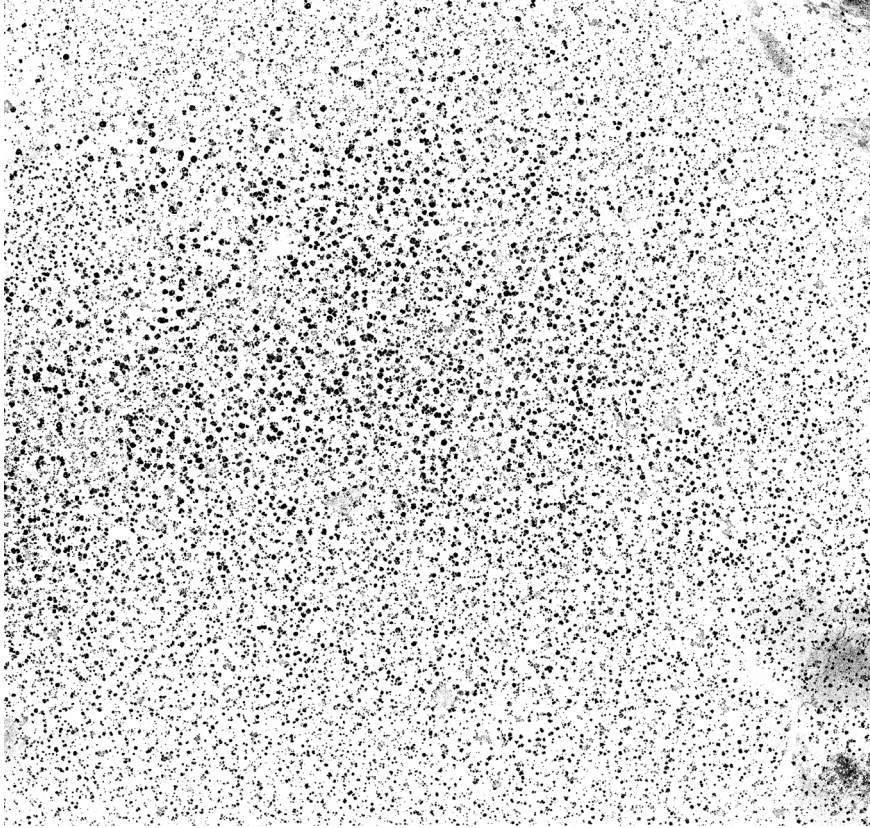
ŞekilEk 3.11 : 1100 °C, 8 dakika büyütme.



ŞekilEk 3.12 : ImageJ analizi (1100 °C, 8 dakika büyütme).

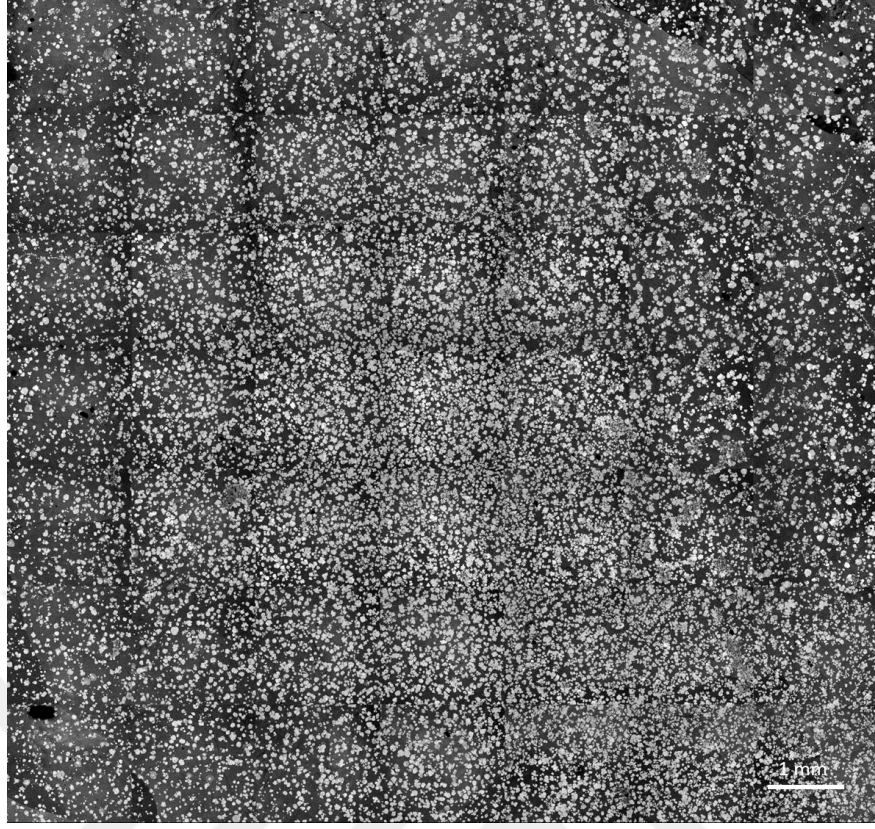


ŞekilEk 3.13 : 1100 °C, 16 dakika büyütme.

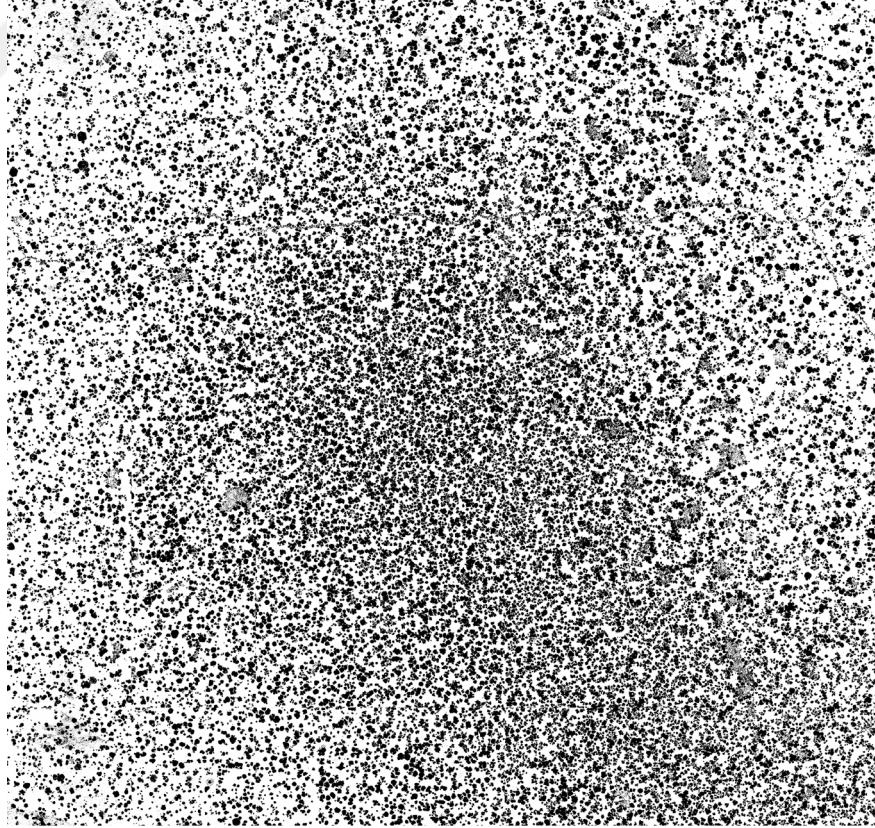


ŞekilEk 3.14 : ImageJ analizi (1100 °C, 16 dakika büyütme).

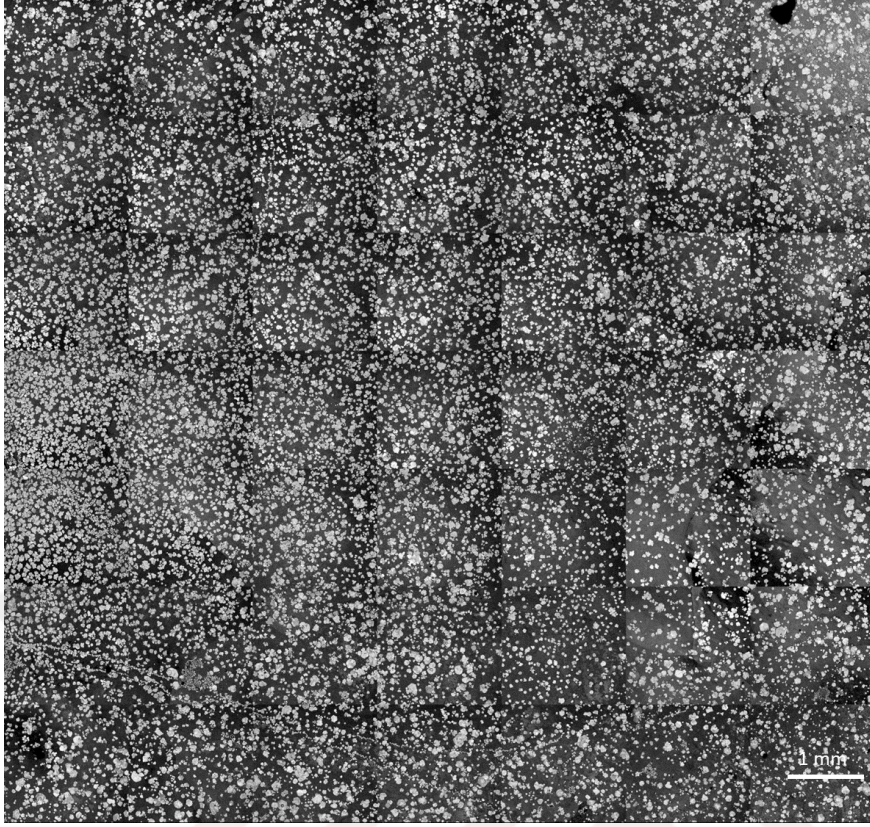




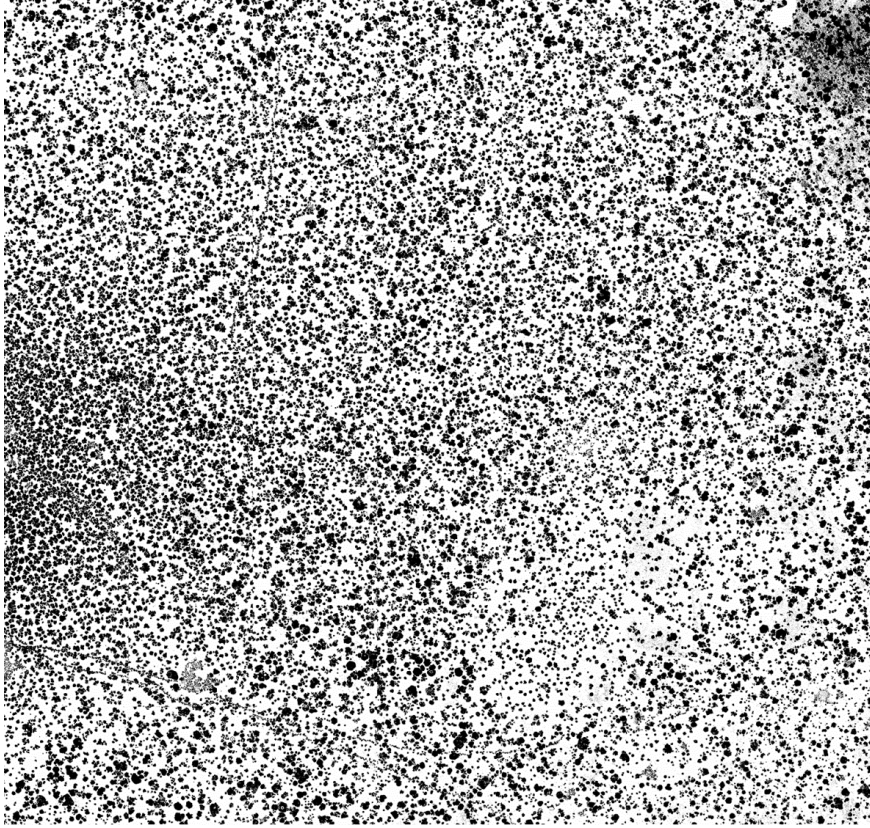
ŞekilEk 3.15 : 1100 °C, 32 dakika büyütme.



ŞekilEk 3.16 : ImageJ analizi (1100 °C, 32 dakika büyütme).

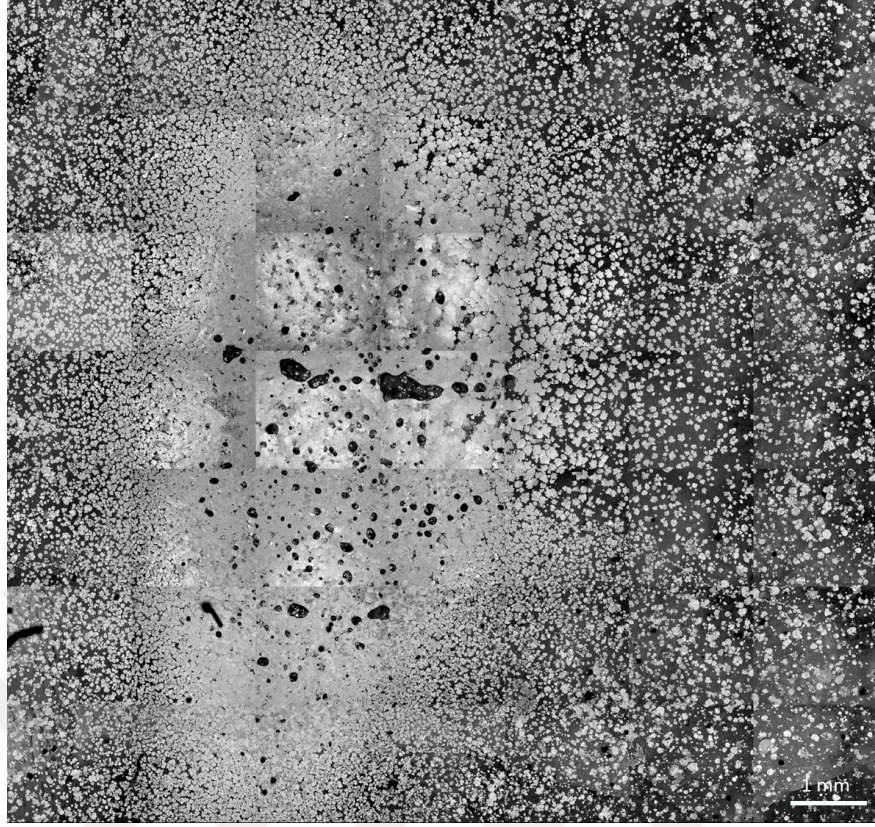


ŞekilEk 3.17 : 1100 °C, 64 dakika büyütme.

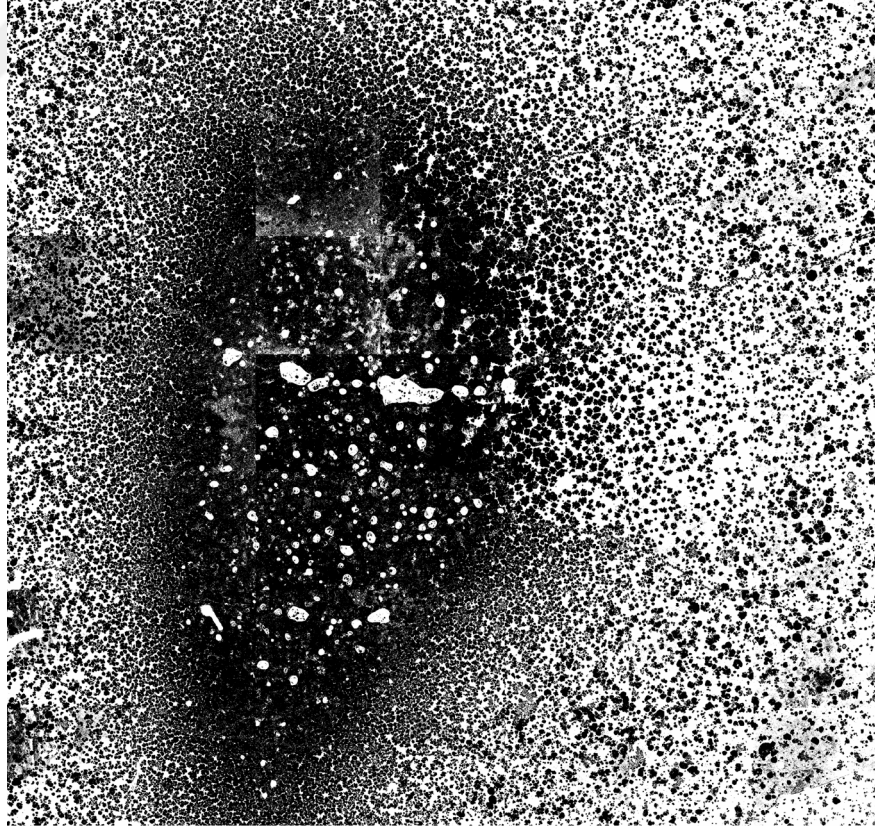


ŞekilEk 3.18 : ImageJ analizi (1100 °C, 64 dakika büyütme).



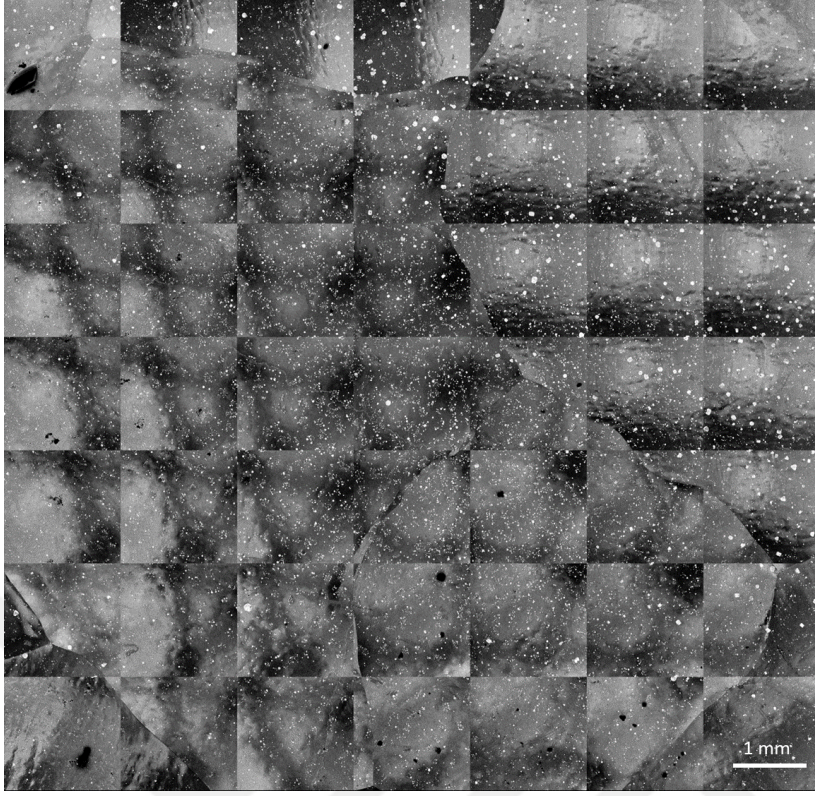


ŞekilEk 3.19 : 1100 °C, 80 dakika büyütme.

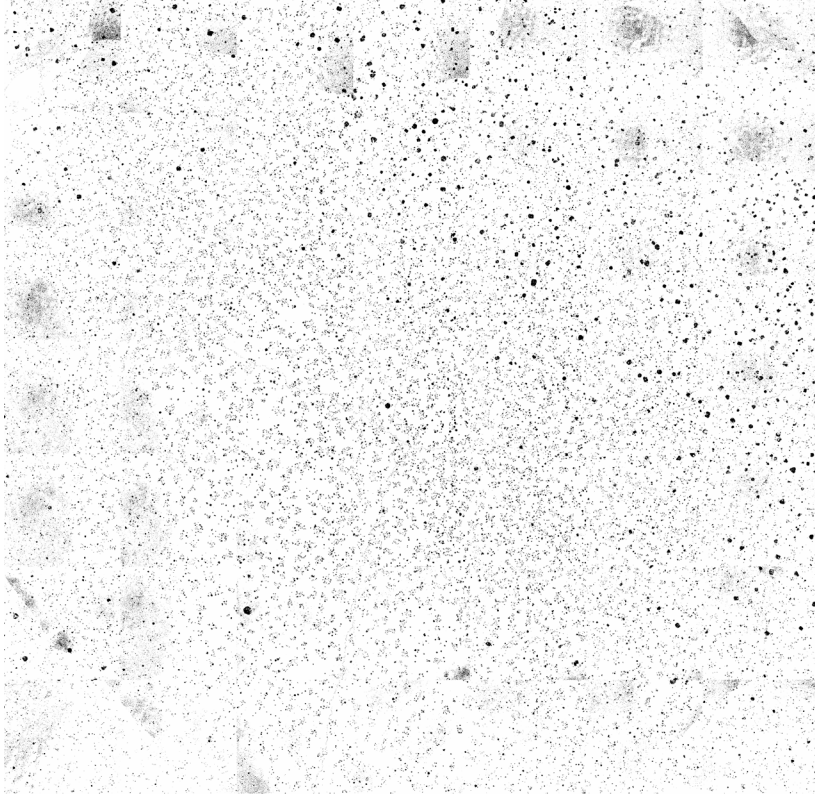


ŞekilEk 3.20 : ImageJ analizi (1100 °C, 80 dakika büyütme).

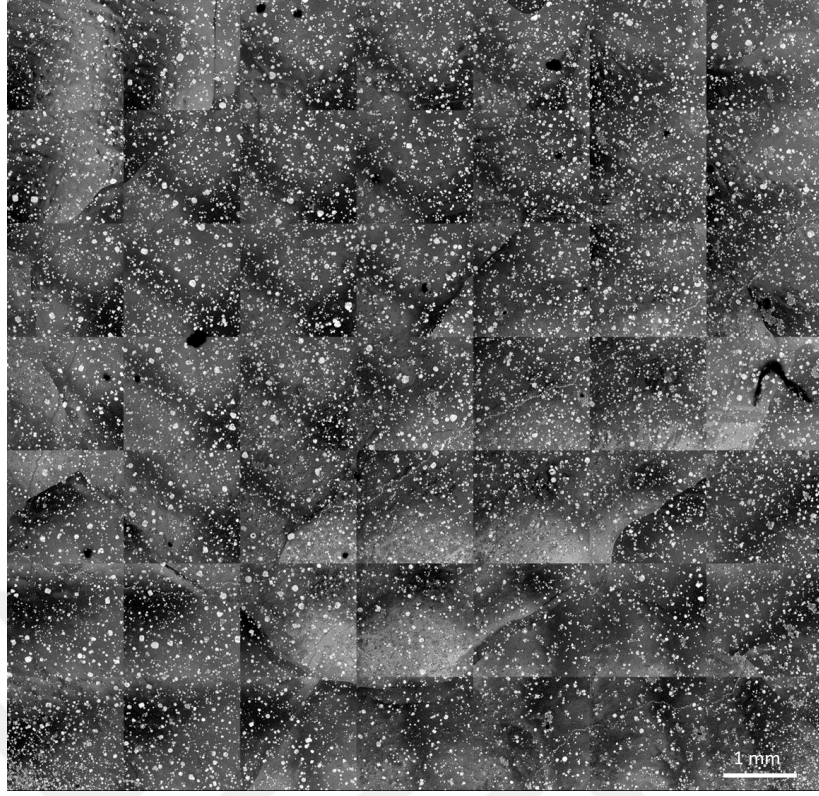




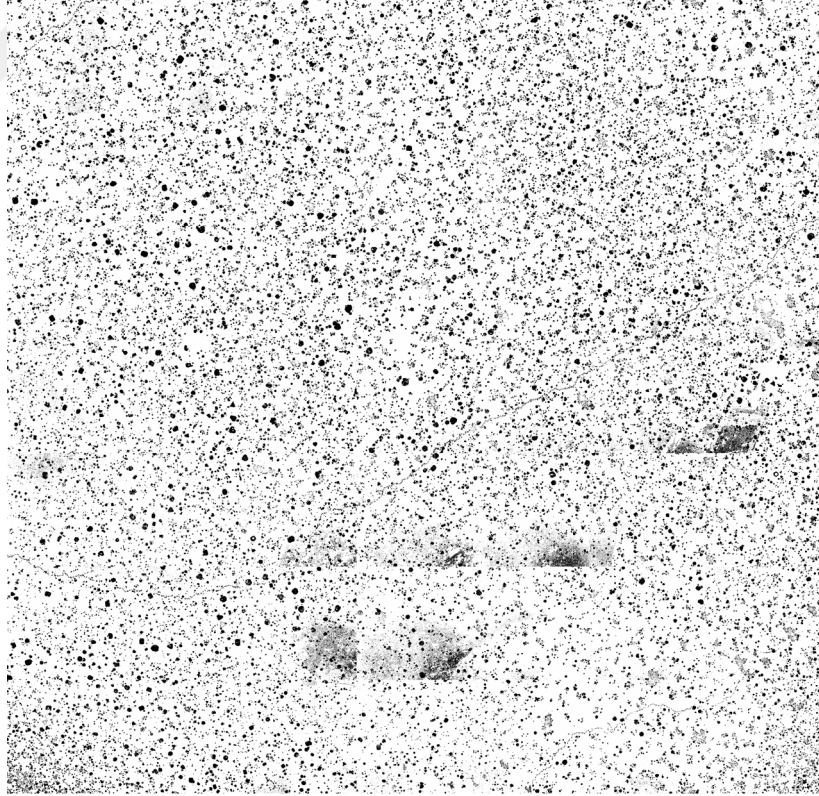
ŞekilEk 3.21 : 1110 °C, 8 dakika büyütme.



ŞekilEk 3.22 : ImageJ analizi (1110 °C, 8 dakika büyütme).

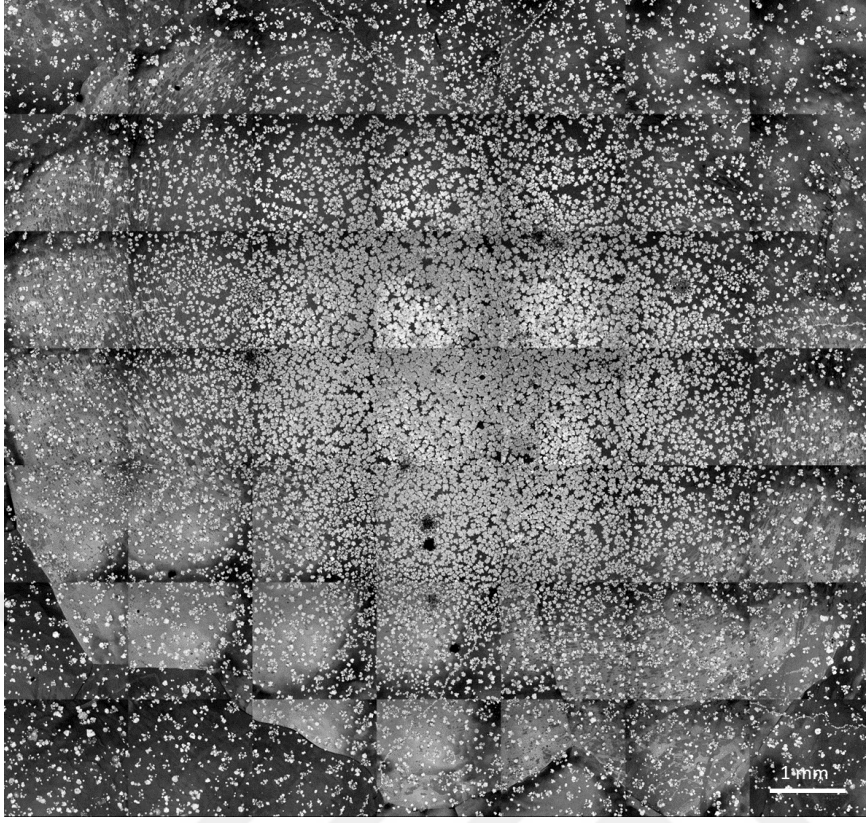


ŞekilEk 3.23 : 1110 °C, 16 dakika büyütme.

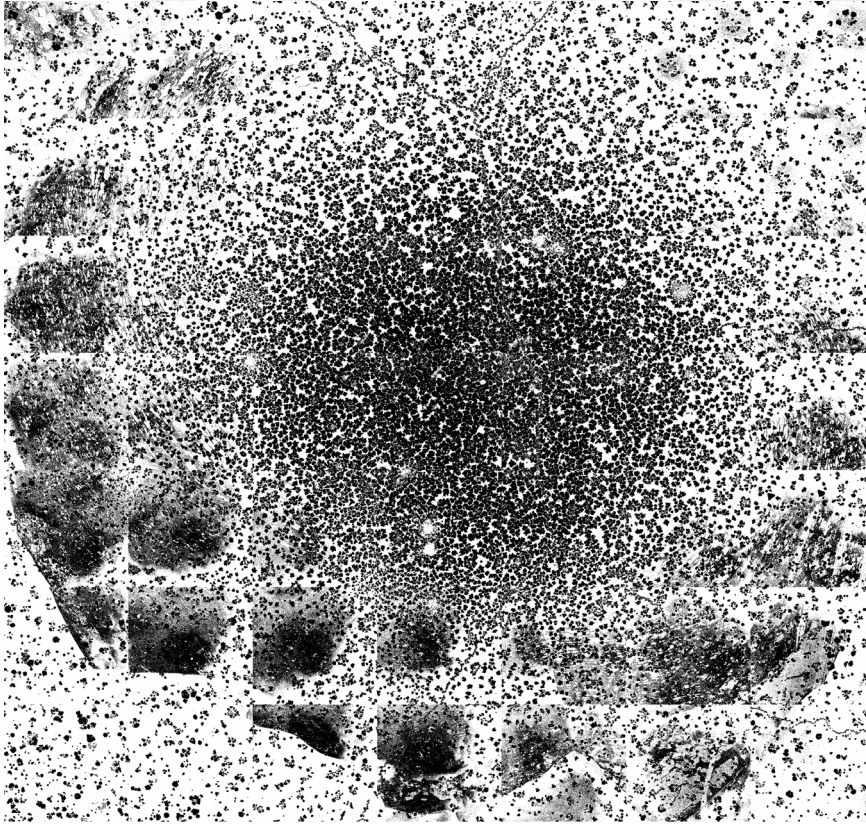


ŞekilEk 3.24 : ImageJ analizi (1110 °C, 16 dakika büyütme).

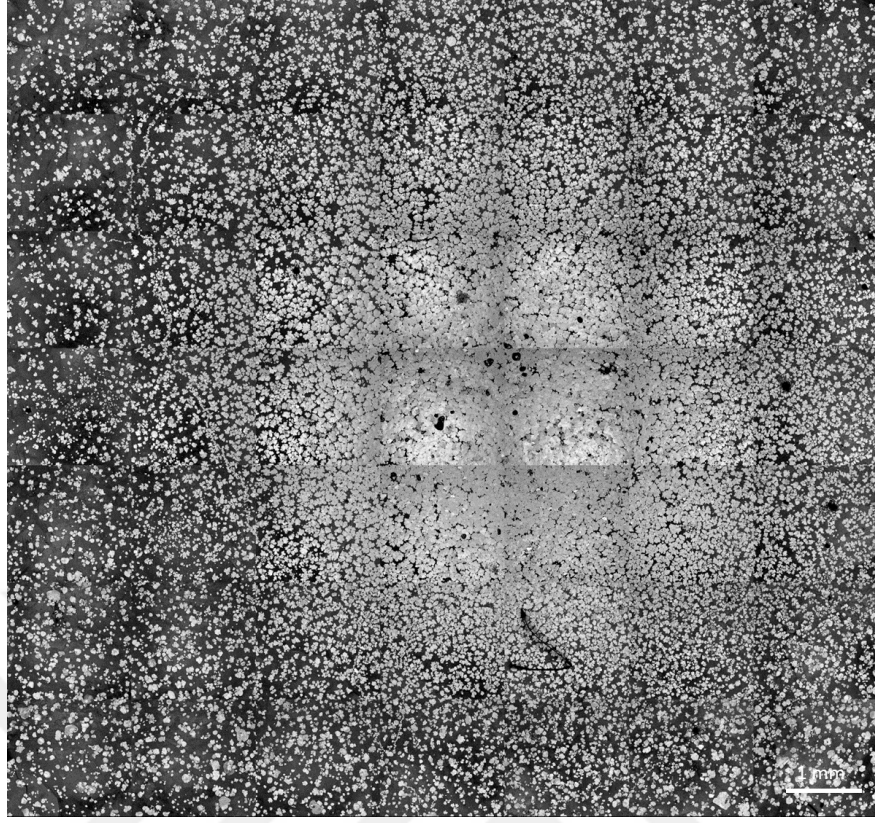




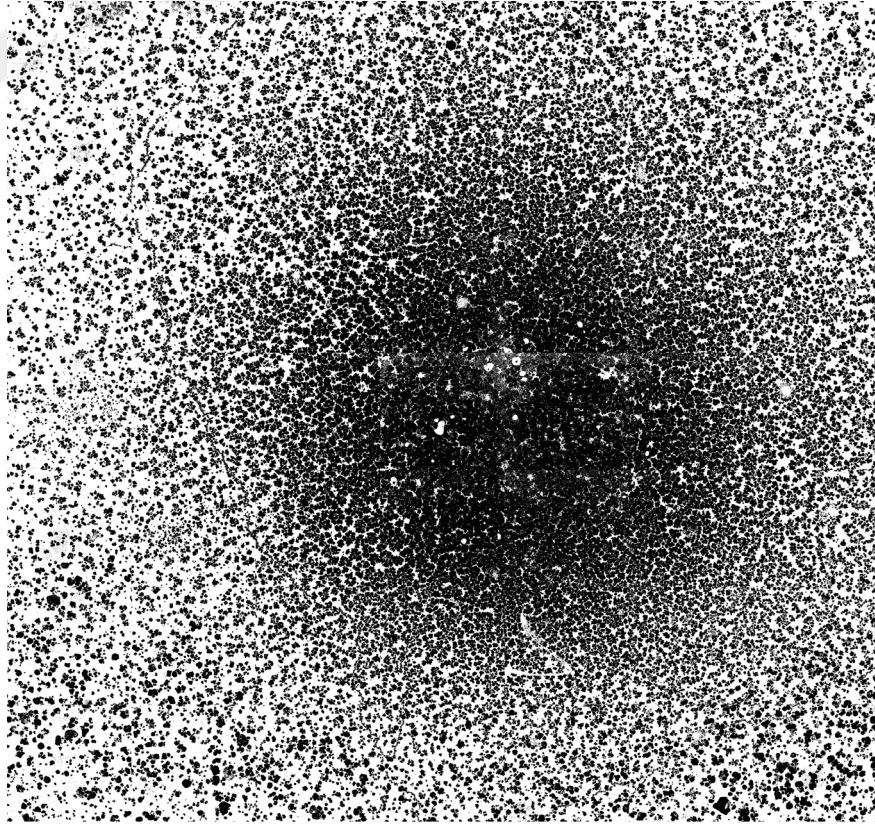
ŞekilEk 3.25 : 1110 °C, 32 dakika büyütme.



ŞekilEk 3.26 : ImageJ analizi (1110 °C, 32 dakika büyütme).

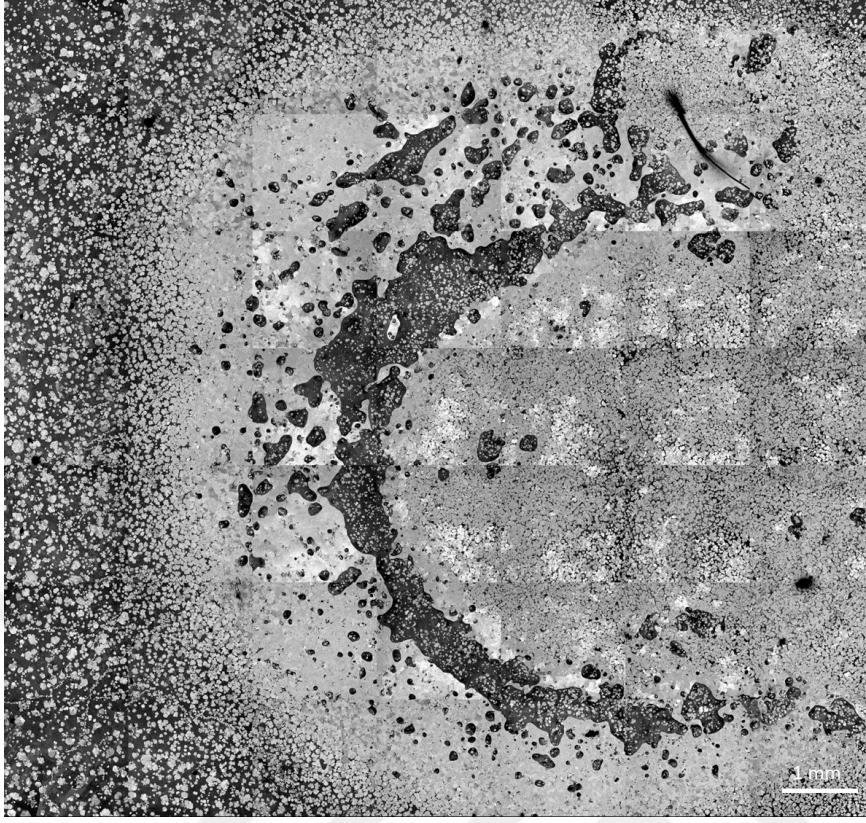


ŞekilEk 3.27 : 1110 °C, 64 dakika büyütme.

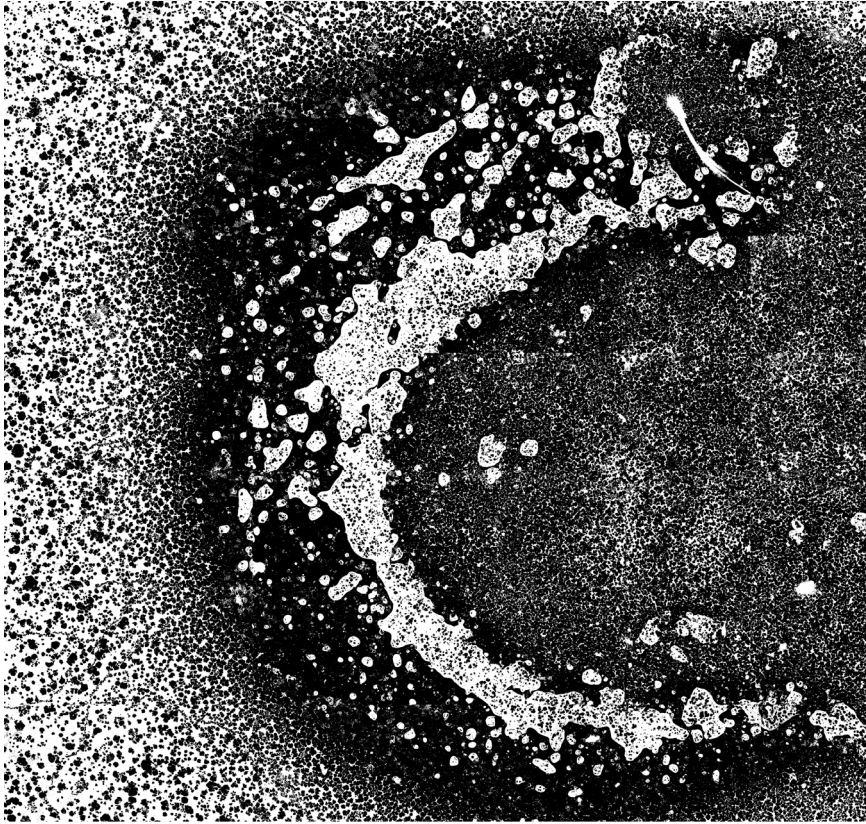


ŞekilEk 3.28 : ImageJ analizi (1110 °C, 64 dakika büyütme).





ŞekilEk 3.29 : 1110 °C, 80 dakika büyütme.



ŞekilEk 3.30 : ImageJ analizi (1110 °C, 80 dakika büyütme).