

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

**2B Mo<sub>2</sub>C KRİSTALLERİN VE 2B Mo<sub>2</sub>C/GRAFEN HETEROYAPILARIN  
KİMYASAL BUHARDAN ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE BAKIR YÜZEYİNDE  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Furkan TÜRKER**

**Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı**

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

**TEMMUZ, 2019**



Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

.....  
**Prof. Dr. Osman EROĞUL**  
Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans derecesinin tüm gereksinimlerini sağladığını onaylarım.

.....  
**Prof. Dr. Hamza KURT**  
Ana Bilim Dalı Başkanı

TOBB ETÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 171611001 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Furkan TÜRKER**'in ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**2B Mo<sub>2</sub>C KRİSTALLERİN VE 2B Mo<sub>2</sub>C/GRAFEN HETEROYAPILARIN KİMYASAL BUHARDAN ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE BAKIR YÜZEYİNDE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tezi **24.07.2019** tarihinde aşağıda imzaları olan jüri tarafından kabul edilmiştir.

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

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Dr. Öğr. Üyesi E. Emre ÖREN (Başkan)** .....

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

**Prof. Dr. H. Emrah ÜNALAN** .....

Orta Doğu Teknik Üniversitesi



## TEZ BİLDİRİMİ

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

Furkan TÜRKER



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### 2B Mo<sub>2</sub>C KRİSTALLERİN VE 2B Mo<sub>2</sub>C/GRAFEN HETEROYAPILARIN KİMYASAL BUHARDAN ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE BAKIR YÜZEYİNDE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Furkan TÜRKER

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

Danışman: Doç. Dr. Z. Göknur BÜKE

Tarih: Temmuz 2019

2 boyutlu (2B) malzemeler ilgi çekici özelliklere ve günümüz teknolojisinde devrim yaratabilecek potansiyele sahip olmasından dolayı son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Bu 2B malzemelere son katılan ailenin, 2B geçiş metal karbürleri (GMK), önemli bir üyesi olarak öne çıkan 2B Mo<sub>2</sub>C, süperiletken olmasından ve değerliğini değiştirebilme kabiliyetinden dolayı özellikle elektronik ve elektrokimyasal uygulamalarda büyük ilgi görmektedir. 2B Mo<sub>2</sub>C'nin bu uygulamal alanlarındaki kullanılabilirliği elverişli üretim yöntemlerinin geliştirilmesine bağlıdır. Bu noktada, ekonomik açıdan ölçeklendirilebilen kimyasal buhardan çöktürme (KBC) metodu geniş alanlı ve az kusurlu 2B Mo<sub>2</sub>C kristallerin sentezi için uygun bir yöntem olarak öne çıkmaktadır.

Tez çalışması kapsamında, 2B Mo<sub>2</sub>C kristallerin oluşum mekanizmasını anlamak ve istenilen kristallerin sentezi için optimum KBC koşullarını belirlemek amacıyla 2B Mo<sub>2</sub>C kristallerinin ve 2B Mo<sub>2</sub>C/grafen heteroyapılarının KBC yöntemi ile bakır alttaş yüzeyinde sentezi sistematik bir şekilde çalışılmıştır. Bu bağlamda, proses parametrelerinin (bakır alttaş kalınlığı, büyütme sıcaklığı ve süresi, gaz kompozisyonu ve reaktör basıncı) üretilen yapılara etkisi (kalınlık, yanal boyut ve kompozisyon) Optik Mikroskop (OM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, EDAX), Raman Spektroskopisi, X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Elektron Gerisaçılım Kırınımı (EBSD) ve X-ışını Kırınımı (XRD) analizleri ile belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** 2B Mo<sub>2</sub>C, Grafen, Sıvı bakır, Kimyasal buhardan çöktürme.



## **ABSTRACT**

Master of Science

**THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF  
2D Mo<sub>2</sub>C CRYSTALS AND 2D Mo<sub>2</sub>C/GRAPHENE HETEROSTRUCTURES  
ON COPPER VIA CHEMICAL VAPOR DEPOSITION**

Furkan TÜRKER

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

Supervisor: Assoc. Prof. Z. Goknur BUKE

Date: July 2019

Two dimensional (2D) nanomaterials have been extensively investigated because of their intriguing properties and their potential to revolutionize current technologies. The last family member of 2D materials is the 2D transition metal carbides (TMCs), and as an important member of 2D TMCs, 2D Mo<sub>2</sub>C, attracts wide interest in electronic and electrochemical applications due to its superconductivity behavior and ability to change its oxidation state. The success of 2D Mo<sub>2</sub>C in these application is based on the development of suitable synthesis methods. One of the most versatile methods for large area and less defective 2D Mo<sub>2</sub>C crystal growth is the chemical vapor deposition (CVD).

In this study, 2D Mo<sub>2</sub>C crystal and 2D Mo<sub>2</sub>C/graphene heterostructure formation was studied on copper via CVD with the goals to better understand the mechanism of 2D Mo<sub>2</sub>C crystal formation and to determine the conditions for the synthesis of desired crystals. With respect to that the effects of processing parameters (Cu thickness,

growth temperature and duration, gas flow rates and reactor pressure) on the grown structures' morphology (thickness, lateral size and composition) have been studied in detail by using Optical Microscope (OM), Scanning Electron Microscope (SEM, EDAX), Raman Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Atomic Force Microscopy (AFM), Electron Backscatter Diffraction (EBSD) and X-ray Diffraction (XRD) and the results have been compared and discussed.

**Keywords:** 2D Mo<sub>2</sub>C, Graphene, Liquid copper, Chemical vapor deposition



## TEŞEKKÜR

Öncelikle danışman hocam Doç. Dr. Göknur Büke'ye, yüksek lisans eğitimimde bana bir fırsat verip öğrencisi olarak aldığı, bu süreçte her zaman bana yol gösterici ve destek olduğu, araştırmayı, bilimsel düşünme ve sorgulama tarzını öğrettiği, değerli bilgi, birikim ve tecrübeleriyle her daim beni desteklediği için,

Tüm başarılarımı borçlu olduğum, bana her zaman inanan ve kalbimde olan babama, anneme, Cansu'ya ve aileme,

Yüksek lisans süresince yardımına her durumda koşan, sıkıntımı ve sevincimi paylaştığım Ömer'e, Ali Kaan'a ve değerli TOBB ETÜ Nano Malzemeler Grubu (NMG) üyelerine,

Bana her zaman destek olmuş başta Merve, Zehra, Göktürk, Büşra, Ferda, Pınar ve Ali Osman olmak üzere tüm asistan arkadaşlarıma,

Çalışmalarım süresince gerek bilgileri gerek imkânlarıyla hiçbir desteği esirgememiş hocalarıma,

Sağladığı eğitim ortamı, bilimsel ve burs olanaklarıyla akademik gelişimime çok iyi bir zemin hazırlayan TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesine,

Son olarak, can dostum Berkay'a

Çok teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR .....	viii
İÇİNDEKİLER .....	ix
ŞEKİL LİSTESİ .....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xv
KISALTMALAR .....	xvi
SEMBOL LİSTESİ .....	xvii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. LİTERATÜR ÖZETİ .....</b>	<b>3</b>
2.1 2 Boyutlu Malzemeler.....	3
2.2 2B Geçiş Metal Karbürleri.....	8
2.3 2B Mo <sub>2</sub> C Sentezi.....	13
2.3.1 Islak kimya yöntemi ile 2B Mo <sub>2</sub> C sentezi.....	13
2.3.2 Kimyasal buhardan çöktürme yöntemi ile 2B Mo <sub>2</sub> C sentezi.....	16
2.3.3 KBC yöntemi ile 2B Mo <sub>2</sub> C sentezindeki süreç parametrelerinin etkisi.	18
2.3.3.1 Kristal büyütme sıcaklığı ve süresi .....	18
2.3.3.2 Katalizör bakır kalınlığı .....	19
2.3.3.3 Gaz kompozisyonu.....	21
Hidrojen akış hızı .....	21
CH <sub>4</sub> akış hızı .....	22
2.3.3.4 Katı bakır üzerinde önceden sentezlenen grafenin 2B Mo <sub>2</sub> C'ye etkisi	26
2.3.3.5 Grafen/2B Mo <sub>2</sub> C heteroyapılarında grafen ve Mo <sub>2</sub> C arasındaki	
pozisyonel ilişki .....	27
Grafen/2B Mo <sub>2</sub> C heteroyapıların tek adımda sentezindeki pozisyonel ilişki	
.....	28
Grafen/2B Mo <sub>2</sub> C heteroyapıların iki adımda sentezindeki pozisyonel ilişki	
.....	28
2.4 Özet ve Tezin Amacı.....	29
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....</b>	<b>31</b>
3.1 Malzemeler.....	31
3.1.1 Molibden folyo.....	31
3.1.2 Bakır folyo (%99.8) .....	31
3.1.3 Grafen folyo .....	32
3.2 Deneysel Çalışmalar.....	33
3.2.1 Numune hazırlığı ve ön işlemler .....	33
3.2.2 KBC sistemi .....	33
3.2.3 Deneysel Yöntem ve Parametreler.....	34
3.2.4 Grafen/Mo <sub>2</sub> C Hibrit Yapıların Si/SiO <sub>2</sub> Alttaşa Transferi.....	36

3.3	Karakterizasyon.....	38
3.3.1	Taramalı elektron mikroskobu ve optik mikroskop .....	38
3.3.2	Raman spektroskopisi .....	38
3.3.3	Atomik kuvvet mikroskobu.....	38
3.3.4	X-ışını kırınımı .....	38
3.3.5	Optik profilometre.....	39
3.3.6	X-ışını fotoelektron spektroskopisi .....	39
<b>4.</b>	<b>BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>41</b>
4.1	Kontaminasyon Etkisi .....	41
4.2	Bakır Alttaş Katman Sayısının Etkisi.....	44
4.3	Mo <sub>2</sub> C Kristallerin Bakır Yüzeyindeki Dağılımı.....	48
4.4	Grafen ve Mo <sub>2</sub> C Arasındaki Pozisyonel İlişki .....	50
4.5	Reaktör Basıncının Etkisi.....	54
4.6	H <sub>2</sub> ve Ar Akış Hızlarının Etkisi.....	58
4.7	Büyütme Süresinin Etkisi.....	60
4.8	Büyütme Sıcaklığının Etkisi.....	62
4.9	Bakır Alttaş Saflığının Etkisi .....	66
<b>5.</b>	<b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>69</b>
	<b>KAYNAKÇA .....</b>	<b>73</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>79</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

- Şekil 2.1: (a, b) Selobant yöntemi ile grafit katmanlarının mekanik soyulmasıyla grafen oluşturulmasının ve (c) Si/SiO<sub>2</sub> alttaşa aktarılmasının şematik gösterimi [11]. ..... 3
- Şekil 2.2: 2B malzemeleri konu alan yayın sayısının yıllara göre değişimi [26] ..... 4
- Şekil 2.3: (a) Yığın, (b) iki ve (c) tek katmanlı MoS<sub>2</sub>'nin enerji bant yapıları [28]. .... 5
- Şekil 2.4: Bazı 2B malzemelerin şematik gösterimi [27]. ..... 6
- Şekil 2.5: 2B heteroyapı sentezinde ıslak transfer tekniği. 2B kristal 2 tane kurban membran üzerinde hazırlanır (A). Bir tane kurban membran çözücü yardımıyla ortamdan uzaklaştırılır (B). Kristal öncelikle altta kalacak olan diğer kristalin üzerinde hizalanır (C) ve üzerine oturtulur (D). Diğer kurban membran ortamdan uzaklaştırılır (E) ve elektronik devre düzeneği için kontaktlar atılır (F) [47]. ..... 8
- Şekil 2.6: MAX fazını oluşturan elementleri gösteren periyodik cetvel (a), n = 1, 2 ve 3 için M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> fazı yapısı (b) [53]. ..... 9
- Şekil 2.7: Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX fazının (a) SEM görüntüsü, (b) HF asidi ile aşındırıldıktan sonra elde edilen Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>'in akordiyona benzeyen SEM görüntüsü [102]. ..... 10
- Şekil 2.8: Katmanlar arası ilave. Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>'nin dimetilformamit içerisinde 80 °C'de 24 saat bekletilmesinden (a) önce ve (b) sonraki SEM görüntüleri [55]. ..... 11
- Şekil 2.9: Katman ayrışımı. Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>'nin sonikasyondan (a) önce ve (b) sonraki SEM görüntüleri [56]. ..... 11
- Şekil 2.10: Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub>'in sentezini ve delaminasyonunu gösteren şematik [64]. ..... 14
- Şekil 2.11: 16 gün LiF-HCL ile aşındırılan ve elle çalkalama ile delamine edilen Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub>-Li'nin düşük çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskop görüntüsü [64]. ..... 15
- Şekil 2.12: Düşük çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskop görüntüleri, (a) 6 gün aşındırılan ve 5 dk elle çalkalama ile delamine edilen Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub>-Li, (b) HF ile aşındırılıp 5 dk elle çalkalama ile delamine edilen Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub>, (c) HF ile aşındırılıp 1 saat su içerisinde sonikasyon ile delamine edilen Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub>. (a), (b), (c)'deki pulların yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskop görüntüleri, sırasıyla (d), (e), (f) [76]. ..... 15
- Şekil 2.13: 2B Mo<sub>2</sub>C kristallerinin KBC yöntemi ile büyütülmesini gösteren şematik [65]. ..... 16
- Şekil 2.14: Mo-Cu faz diyagramı [67]. ..... 17
- Şekil 2.15: 2B Mo<sub>2</sub>C kristallerin OM görüntüleri. 1086 °C'de (a) 10 ve (b) 50 dk, 1096 °C'de (c) 3 ve (d) 8 dk büyütülen kristaller [6]. ..... 19
- Şekil 2.16: Bakır folyo katman sayısı artışı ile α- Mo<sub>2</sub>C kristallerinin kalınlıklarının manipülasyonunu gösteren optik mikroskop görüntüleri (a-d). Ölçek çubukları 10 µm'dur. .... 20

Şekil 2.17: 1100 °C’de 50 dk süre ile farklı CH <sub>4</sub> akış hızları ile sentezlenen çeşitli şekillerde 2B Mo <sub>2</sub> C kristallerin OM görüntüleri. 0.1 sccm (a), 0.3 sccm (b), 0.4 sccm (c), 0.5 sccm (d) [79]. .....	23
Şekil 2.18: Kristal büyütme sırasında geçirilen CH <sub>4</sub> akış hızının etkisi. Düşük metan akış hızı (0.3 sccm) ile büyütülen kristallerin OM (a), AFM (c) görüntüleri, Raman spektrumu (e). Yüksek metan akış hızı (3 sccm) ile oluşan Mo <sub>2</sub> C’lerin OM (b), AFM (d) görüntüleri, Raman spektrumu (f). Düşük ve yüksek metan akış hızı ile saf Mo <sub>2</sub> C (g) ve grafen/Mo <sub>2</sub> C (h) büyüme mekanizmasının şematik gösterimi [7]. .....	25
Şekil 2.19: KBC yöntemi ile 2 adımda grafen/Mo <sub>2</sub> C sentezi. (A) Mo folyo üzerinde Cu folyo, (B) 1070 °C’de Cu/Mo substrat üzerinde sentezlenen grafen, (C) 1090 °C’de grafenin altında 2B Mo <sub>2</sub> C sentezi. Her adımda elde edilen numunelerin OM görüntüleri çizimlerin aşağısında verilmiştir [9]. .....	27
Şekil 3.1: %99.95 saflığa ve 100 µm kalınlığa sahip molibden folyonun (a) fotoğrafı, (b) SEM görüntüsü. ....	31
Şekil 3.2: %99,8 saflığa ve 25 µm kalınlığa sahip bakır folyonun (a) fotoğrafı, (b) SEM görüntüsü ve (c) XRD spektrumu. ....	32
Şekil 3.3: %99.999 saflıktaki bakır folyonun (a) fotoğrafı, (b) SEM görüntüsü .....	32
Şekil 3.4: Mo-Cu altaşların KBC işleminden önce (a) sonraki (b) orijinal fotoğrafları. ....	33
Şekil 3.5: KBC sisteminin (a) şematik gösterimi, (b) fotoğrafı. ....	34
Şekil 3.6: Grafen/α- Mo <sub>2</sub> C heteroyapıların KBC ile sentezinin süreç özeti.....	35
Şekil 3.7: Grafen/Mo <sub>2</sub> C heteroyapıların sentezinde çalışılan parametreler .....	35
Şekil 3.8: Mo <sub>2</sub> C kristallerin bakır altaştan Si/SiO <sub>2</sub> ’ye transferini gösteren şematik. 36	
Şekil 4.1: Grafen/ Mo <sub>2</sub> C heteroyapıların oluşmasında kontaminasyonun etkisi. Mo-Cu altaşın üzerine grafen folyo konulmadan 1090 °C’de, atmosferik basınçta 30 dk büyütme süresi ile sentezlenen yapının (a-1) deney şematığı, (a-2) OM, (a-3) SEM görüntüsü, (a-4) EDAX sonucu. Mo-Cu substratın üzerine grafen folyo yerleştirilerek 1090 °C’de atmosferik basınçta 30 dk büyütme süresi ile sentezlenen numunenin (b-1) deney şematığı, (b-2) OM, (b-3) SEM görüntüsü, (b-4) EDAX sonucu.....	42
Şekil 4.2: Bakır altaş üzerinde 1090 °C’de 30 dk’da atmosferik basınçta büyütülen grafen/Mo <sub>2</sub> C hibrit yapıların XPS genel taraması (a), XRD deseni (b), yüksek çözünürlüklü Mo 3d (c) ve C 1s (d) XPS spektrumu. ....	43
Şekil 4.3: α- Mo <sub>2</sub> C’nin (a) birim hücresi, 2x2 süper hücrenin (b) (001), (c) (101) düzlemlerinin görünümü.....	44
Şekil 4.4: Bakır folyo katman sayısı arttırılarak Mo <sub>2</sub> C kristallerin kalınlığının, çekirdeklenme yoğunluğunun ve morfolojilerinin manipüle edilmesi. 1 (a), 3 (b) ve 5 (c) kat bakır folyo üzerinde büyüyen kristallerin (1) OM görüntüsü, (2) AFM görüntüsü, (3) kalınlık profili. ....	45
Şekil 4.5: 1 (a), 3 (b) ve 5 (c) kat bakırın kalınlık tayini için yapılan optik profilometre sonuçları. Bakır folyo katman sayısının değişimiyle manipüle edilen kristal kalınlığını ve altıgen kristal yüzdesini gösteren grafik (d). ....	46
Şekil 4.6: Deney #4 parametreleriyle 5 kat bakır folyo yüzeyinde sentezlenen Mo <sub>2</sub> C kristallerin (a-f) OM görüntüleri, (g-l) SEM görüntüleri. OM ve SEM	



görüntülerindeki kristaller aynı değildir. Ölçek çubukları 2 $\mu\text{m}$ 'u göstermektedir. ....	47
Şekil 4.7: 125 $\mu\text{m}$ kalınlığındaki bakır folyo (1 kat) yüzeyinde sentezlenen düzenli şekilli $\text{Mo}_2\text{C}$ kristallerin farklı büyütmelerdeki OM görüntüleri. (a) 200x, (b) 500x. ....	48
Şekil 4.8: Deney #5 parametreleriyle sentezlenen heteroyapıların bakır yüzeyinde dağılımı. Dağılımın (a) şematik çizimi ve çizimde belirtilen yerlerden alınan (b, c, d, e) OM, (f, g, h, i) SEM görüntüleri .....	49
Şekil 4.9: Grafen ve $\text{Mo}_2\text{C}$ arasındaki pozisyonel ilişki. Si/ $\text{SiO}_2$ altaşa aktarılmış heteroyapıların (a) OM görüntüsü, (b) işaretli yerlerden alınan Raman spektrumu, a'daki kristalin asit ile ortamdan uzaklaştırıldıktan sonraki OM görüntüsü (c) ve işaretli yerden alınan Raman spektrumu (d). ....	51
Şekil 4.10: 1090 $^\circ\text{C}$ 'de 30 dk büyütme süresi ile sentezlenen $\text{Mo}_2\text{C}$ kristallerinin ve grafen/ $\text{Mo}_2\text{C}$ /grafen sandviç yapıların oksitlenmeden önceki (a) OM, (c) SEM, oksitlendikten sonraki (b) OM, (d) SEM görüntüsü ve (c) figüründe numaralandırılmış yerlerden alınan Raman spektrumu (e). ....	52
Şekil 4.11: $\text{Mo}_2\text{C}$ kristallerin ve grafen/ $\text{Mo}_2\text{C}$ /grafen sandviç yapıların büyüme mekanizmasını anlatan şematik. ....	53
Şekil 4.12: Deney #4 parametreleri ile grafen (#1) ve bakır yüzeyinde (#2) oluşan $\text{Mo}_2\text{C}$ kristallerin oksitlenme öncesi (a) ve sonrası (b) OM görüntüleri. #1 (c) ve #2 (d) kristallerin oksitlenme öncesi alınan SEM görüntüleri. ....	54
Şekil 4.13: 750 (a) ve 5 (b) Torr ortam basıncında sentezlenen $\text{Mo}_2\text{C}$ kristallerin OM görüntüleri. ....	55
Şekil 4.14: 5 Torr reaktör basıncında sentezlenen numunenin (a) OM görüntüsü, a figüründeki bölgenin (b) EBSD haritası, (c) SEM görüntüsü ve (d) c figüründe belirtilen bölgenin yüksek büyütmedeki SEM görüntüsü. ....	56
Şekil 4.15: 750 (a) ve 5 Torr reaktör basıncında sentezlenen numunenin oksitleme işlemi sonrası OM görüntüleri. Oksitlenmeden önceki görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir. ....	57
Şekil 4.16: 1090 $^\circ\text{C}$ 'de 30 dk'da atmosferik basınçta $\text{H}_2$ geçirilmeden (a, b) ve 20 sccm $\text{H}_2$ ile (c, d) sentezlenen heteroyapıların farklı büyütmelerdeki OM görüntüleri. ....	59
Şekil 4.17: Bakır yüzeyinde Ar geçirilmeden (a, d), 50 sccm Ar (b, e) ve 100 sccm Ar (c, f) akışı ile büyütülen $\text{Mo}_2\text{C}$ kristallerin farklı büyütmelerdeki OM görüntüleri. ....	60
Şekil 4.18: Deney #4 parametreleri ile (a) 30, (b) 60, (c) 120 dk büyütme süresinde sentezlenen $\text{Mo}_2\text{C}$ kristallerin OM görüntüleri, (d) kristal boyutunun büyütme süresine bağlı değişimi gösteren grafik. Kristal boyutu şekilde gösterildiği gibi ölçülmüştür. ....	62
Şekil 4.19: İşlem sıcaklığının $\text{Mo}_2\text{C}$ kristalleri üzerindeki etkisi. 30 dk büyütme süresi ile 1086 (a), 1093 (b) ve 1100 (c) $^\circ\text{C}$ 'lerde sentezlenen heteroyapıların OM görüntüleri. ....	63
Şekil 4.20: İşlem sıcaklığının grafen tanelerine etkisi. 10 dk büyütme süresi ile 1086 (a), 1093 (b) ve 1100 (c) $^\circ\text{C}$ 'lerde sentezlenen grafen tanelerin 200 $^\circ\text{C}$ 'de hava ortamında oksitlendikten sonraki OM görüntüleri. ....	63
Şekil 4.21: $\text{Mo}_2\text{C}$ ve grafen'in büyüme aktivasyon enerjileri hesabı için çizilen Arrhenius grafiği .....	64
Şekil 4.22: Grafen üzerinde oluşan $\text{Mo}_2\text{C}$ kristalin büyümesi için gereken adımlar. 65	

Şekil 4.23: %99.8 (a, c) ve %99.999 (b, d) saflıktaki bakır alttaşlar üzerinde sentezlenen heteroyapıların farklı büyütmelerdeki OM görüntüleri. .... 67



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 3.1: Proses parametrelerinin çalışıldığı deney setleri. ....	36
Çizelge 3.2: Mo, Cu ve Mo <sub>2</sub> C'nin ölçülmüş ve standart kırınım açıları.....	38





## KISALTMALAR

- KBC** : Kimyasal Buhardan Çöktürme  
**GMK** : Geçiş Metal Karbürleri  
**MFC** : Kütle Akış Kontrolü (Mass Flow Controller)  
**SEM** : Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)  
**EDAX** : Enerji Dağılımlı X-ışını Analizi (Energy Dispersive X-ray Analysis)  
**OM** : Optik Mikroskop (Optical Microscopy)  
**XPS** : X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)  
**AFM** : Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscopy)  
**XRD** : X-ışını Kırınımı (X-ray Diffraction)





## SEMBOL LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
T	Sıcaklık
k	Boltzmann Sabiti
$E_a$	Aktivasyon Enerjisi
R	Kristal Büyüme Hızı
t	Kristal Büyütme Süresi





## 1. GİRİŞ

Grafenin 2004 yılında mikromekanik soyma yöntemiyle sentezlenip üstün elektronik özelliklerinin yayımlanmasının üzerine 2B malzemeler, nanomalzeme konusunda çalışan bilim insanlarının odak noktası haline gelmiştir [1]. Kuantum etkisi sayesinde yığın hallerinden çok daha farklı ve üstün özellikler göstermeleri 2B malzemelerin batarya, transistör ve güneş pilleri gibi birçok uygulama alanında kullanımına olanak sağlamıştır [2]. Sayıları az olan 2B malzemelere katılan son aile ise 2B geçiş metali karbürleridir (GMK) [3]. Bu malzemelerin yığın halde bile yüksek mekanik mukavemete ve eşsiz elektronik özelliklere sahip olması bunların 2B haldeki sentezinin önemini vurgulamaktadır [4].

2B GMK'lar şu anda iki farklı yaklaşımla sentezlenmektedir: (i) ıslak kimya [5] ve (ii) kimyasal buhardan çöktürme (KBC) [6]. Islak kimya yöntemi ile üretilen 2B yapılar özellikle batarya ve süperkapasitör uygulamalarında üstün performans sergilese de bu yapılar boyut olarak küçük, kusurlu ve yüzey fonksiyonel grupları içerdiğinden bu metotla üretilen 2B GMK'ların içsel (intrinsic) özelliklerini çalışmak pek mümkün değildir [2]. Diğer taraftan, KBC yöntemi ile bakır alttaş üzerinde az kusurlu, yanal boyutları geniş ve yüzey fonksiyonel grupsuz 2B yapılar sentezlenebilir. Bu metot ile büyütülen 2B Mo<sub>2</sub>C ve grafen/Mo<sub>2</sub>C hibrit yapıların süperiletkenlik ve hidrojen çıkışı reaksiyonlarındaki performansı incelenmiş ve alınan sonuçlar umut vadetmiştir [6], [7]. Buna rağmen 2B Mo<sub>2</sub>C kristallerin ve grafen/2B Mo<sub>2</sub>C hibrit yapıların sentezini konu alan çalışmalar diğer 2B malzemelere kıyasla kısıtlıdır ve yayımlanan makalelerde birbirleriyle çelişen sonuçlar bulunmaktadır [7]–[10]. Bu kapsamda, tez çalışmasının ana amacı, Mo<sub>2</sub>C kristallerin büyüme mekanizmasını anlamak ve bu kristaller ile grafen/Mo<sub>2</sub>C heteroyapılarının KBC ile sentezindeki süreç parametrelerinin oluşan yapılar etkisini incelemektir. Literatürde eksik olduğu bilinen ortam basıncı ve gaz kompozisyonunun Mo<sub>2</sub>C kristallere olan etkileri, tez kapsamında detaylı bir biçimde araştırılmıştır. Ayrıca grafen/Mo<sub>2</sub>C/grafen sandviç yapısı,

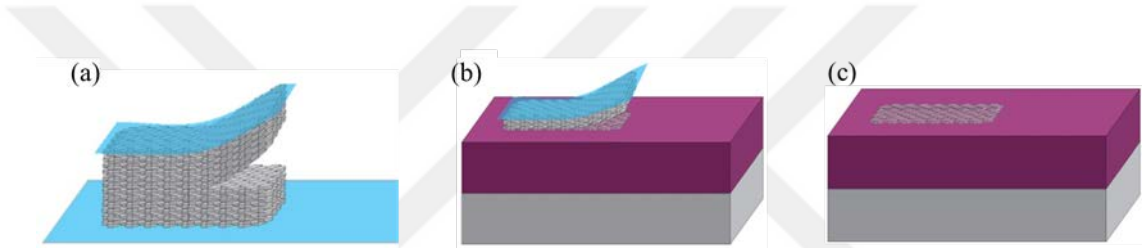
literatürde henüz gösterilmemiş bir bulgu olduğundan bu sonucun hem bilimsel, hem de teknolojik açıdan büyük ilgi çekebileceği düşünülmektedir.



## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

### 2.1 2 Boyutlu Malzemeler

2 boyutlu malzemelerin tarihi, 2004 yılında K. Novoselov ve A. Geim'in pirolitik grafit yüzeyinden selobant (scotch tape) yardımı ile van der Waals (vdW) bağlarıyla birbirlerine bağlanan altıgen formunda sıralanmış grafen katmanlarını mikromekanik soyma yöntemini kullanarak ayırmasıyla başlamıştır (Şekil 2.1) [1].

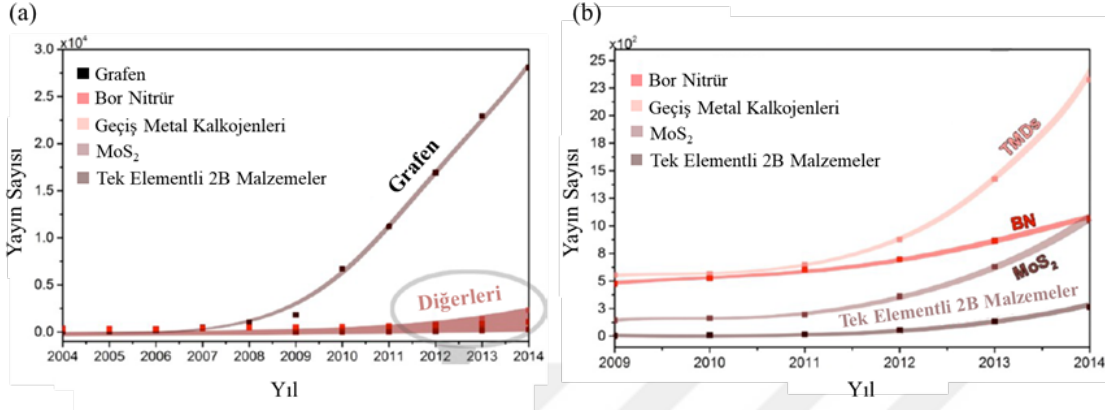


Şekil 2.1: (a, b) Selobant yöntemi ile grafit katmanlarının mekanik soyulmasıyla grafen oluşturulmasının ve (c) Si/SiO<sub>2</sub> alttaşa aktarılmasının şematik gösterimi [11].

Grafen, serbest  $\pi$  elektronları sayesinde yüksek elektrik iletkenliği gösterir (oda sıcaklığında 106 S/m) ve tek atom kalınlığında olması ona neredeyse tamamen (97.7% geçirgenlik) transparan görünüm sağlar [12]. Elektriksel iletkenliğinin yanında termal özellikleri de dikkat çekicidir; oda sıcaklığında  $5 \times 10^3$  W/mK olarak gösterilmiştir [13]. Ayrıca grafenin mekanik mukavemet değerleri de oldukça yüksektir, örneğin çekme dayanımı 1,1 TPa olarak ölçülmüştür [14]. Grafen, bu yüksek mekanik, elektriksel ve termal özelliklerinin yayımlanması üzerine bilim adamları tarafından odak noktası haline gelmiştir ve güneş pilleri [15], elektronik cihazlar [16], enerji depolama [17] gibi bir çok uygulama alanında akademik bağlamda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır.

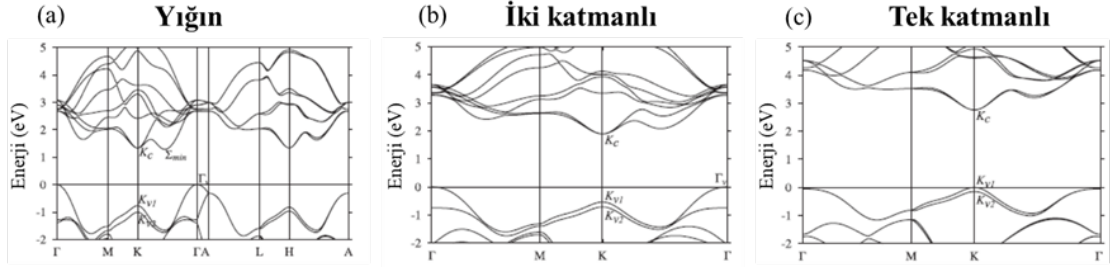
Grafen, günümüzde kimyasal buhardan çöktürme [18], silisyum karbür dekompozisyonu [19], elektrokimyasal ayırma [20], kimyasal soyma [21] gibi bir çok farklı teknik ile sentezlenmektedir.

2B malzemeler, 3 boyutlu (3B) yığın yapılarına göre çok farklı ve üstün özellikler gösterirler. Bundan dolayı grafen dışındaki 2B malzemeler de yoğun bir şekilde araştırılmaya başlanmıştır [22]–[25] (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: 2B malzemeleri konu alan yayın sayısının yıllara göre değişimi. Grafene kıyasla (a) ve grafen harici 2B malzemeler (b). [26]

Yine Novoselov ve grubu, grafenin keşfinden yaklaşık bir yıl sonra 3B NbSe<sub>2</sub> ve MoS<sub>2</sub> geçiş metali kalkojenlerini yine aynı metotla (mikromekanik soyma) katmanlarına ayırıp, bu malzemeleri tek katmanlı olarak elde etmiştir [27]. Bu 2B malzemelerin elektron/hol mobilite değerleri 3B karşılıklarıyla çok benzer sonuçlar göstermelerine rağmen 2010 yılında Mak vd. [28] kuantum hapsi ile 2B MoS<sub>2</sub>'nin elektronik yapısının değiştiğini ortaya koymuşlardır. Yığın halde doğrudan bant aralığına (direct band gap) sahip olan MoS<sub>2</sub>, katman sayısının teke inmesi ile dolaylı bant aralığına (indirect band gap) geçiş yapmaktadır (Şekil 2.3). Bu malzeme için katman sayısı ile enerji bant aralığı arasında logaritmik bir ilişki olduğu saptanmıştır. Bu da bu malzemelerin sentez sürecindeki parametrelerin optimizasyonu ile (malzemenin kalınlığı ayarlanarak), enerji bant aralıklarının kontrol edilebileceğini göstermektedir. Ayrıca tek katmanlı MoS<sub>2</sub> yığın haline göre çok daha yüksek şiddetlerde ışık yaymaktadır (photoluminescence). 2B serbest haldeki (free-standing) MoS<sub>2</sub>, yığın formundan yaklaşık on bin kat daha fazla fotoluminesans değerlerine sahiptir. Günümüzde, 2B MoS<sub>2</sub>, 2B geçiş metal kalkojenleri arasında üzerinde en çok çalışılan üyesidir ve ince film dönüştürme, toz buharlaştırma ve kimyasal buhar ile taşıma gibi birçok farklı yöntem ile sentezlenmektedir [29]–[31].

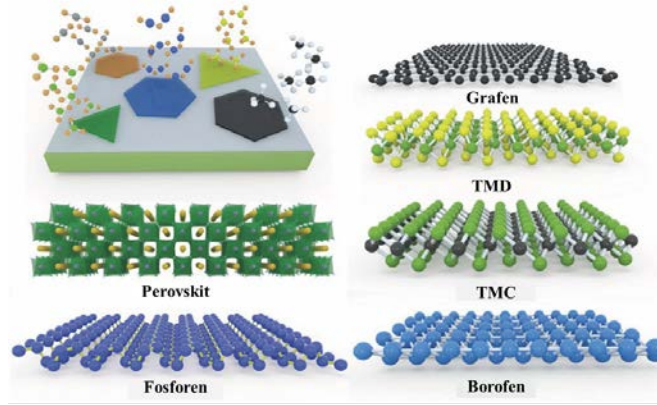


Şekil 2.3: (a) Yığın, (b) iki ve (c) tek katmanlı MoS<sub>2</sub>'nin enerji bant yapıları [28].

Elementel halde bulunan 2B malzemelerin üzerinde en çok çalışılan üyesi grafen olmasına rağmen tek katmanlı silisyum, germanyum, fosfor ve bor gibi 2B malzemeler de üstün özelliklerinden dolayı son yıllarda ilgi çekmiştir [26]. Wen ve arkadaşlarının teorik çalışmasına göre  $sp^2$  hibrit orbitallerini oluşturan tek grup IV elementi karbondur ve bu yüzden diğer grup IV elementlerinin atomik olarak düz uzanması (2B) termodinamik açıdan stabil değildir [32].  $sp^2$  hibrit orbitalleri içeren grafenin tam tersine 2B silisyum, germanyum ve kalay,  $sp^3$  bağı yapmaya meyillidir ve bu yüzden genellikle kırışık morfolojide oluşmaktadır [26]. Buna rağmen Cahangirov vd. az kırışık, stabil ve altıgen yapıları 2B silisyum ve germanyum sentezleyebilmişlerdir [33]. Silisyum ve germanyum yığın halde katmanlı bir yapıya sahip olmadıkları için sentezlerini mekanik veya kimyasal soyma yöntemleri ile gerçekleştirmek mümkün değildir. Bu yüzden bu malzemelerin 2B sentezi ancak üstbırakımlı büyüme (epitaxial) ile sağlanmaktadır. Bu şekilde 2B silisyumun sentezi Ag (110), Ir (111), Ag (111) yüzeylerinde başarı ile rapor edilmiştir [34]–[36]. Bunun yanında, 2B fosfor, yığın yapısından çok farklı özellikler sergilediğinden son dönemlerde üzerinde sıkça çalışılmaktadır. Yığın halde 0.3 eV enerji bant aralığına sahip olan fosfor, tek katman halinde sentezlendiğinde 1.3 eV bant aralığı değeri sunmaktadır; bu da yine MoS<sub>2</sub> gibi katman sayısı ayarlanarak enerji bant aralığının manipüle edilebileceğini gösterir [37], [38]. 2B fosforun bir diğer ilgi çekici özelliği ise elektron mobilitesidir ve bu da malzemeyi yüksek frekanslı elektronik uygulamalarda kullanabilir kılar. Teorik çalışmalar 2B fosforun (1-5 katman) elektron mobilitesinin oda sıcaklığında 5000  $cm^2/Vs$  olduğunu göstermiştir ve bu değer katman sayısı arttıkça 1000  $cm^2/Vs$  mertebesine düşmektedir [39].

Bir atom kalınlığındaki malzeme ailesinin aktif olarak çalışılan bir diğer üyesi de 2B metal oksitlerdir. Yığın haldeki metal oksitlerin katmanlar arası bağı çok kuvvetli

iyonik bağlarla sağlanır ve 2 boyutta katmanlar arası bu etkileşimin olmaması elektronca tatmin olmamış bağların oluşmasına, kuvvetli yüzey polarizasyonuna ve kararsız yüzey oluşumuna yol açar [40]. Dolayısıyla bu 2B malzemeler yığın hallerindeki özelliklerinden çok daha farklı elektronik, manyetik ve optik özellikler gösterir [40]. Örnek olarak, elektriksel açıdan yalıtkan özellik gösteren  $\text{LaAlO}_3$ 'ün kalınlığı 4 birim hücre uzunluğundan daha ince olduğu durumda metalik iletkenlik göstermeye başlar [41]. Ayrıca Tusche vd. yığın halde wurtzite kristal yapısındaki  $\text{ZnO}$ 'nun kalınlığı azaldıkça grafen benzeri bir kristal yapı gösterdiğini belirtmiştir [42]. Buna sebep olarak bağ yapmamış elektronların ve dolayısı ile yüzey polarizasyonunun artışı sunmuşlardır. Bu eşsiz özellikler 2B metal oksitlerin süperkapasitör, batarya, katalizör ve sensör gibi birçok uygulama alanında umut vadettiğini belirtmektedir [40]. 2B metal oksitlerin birçoğu yığın haldeyken katmanlı bir yapıya sahiptir ve kristal yapısındaki alkanin katyonları ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , vb.) asit içerisindeki protonlar ( $\text{H}^+$ ) ile yer değiştirerek katyon değişimi yardımıyla sıvı-soyma yöntemi ile sentezlenebilir [43]. Bu prosedürde katmanlar arasına giren protonlar sulu bazik solüsyonların içerisindeki organo-amonyum iyonları ile tekrardan yer değiştirip 3B metal oksidin katmanlar arası mesafesinin (d-spacing) açılmasına sebep olur. Sonrasında ise sonikasyon veya mekanik çalkalama yöntemleri ile yığın malzeme 2B tabakalara ayrılabilir [42]. Katmanlı bir yapıya sahip olmayan 3B metal oksitler ise genellikle fiziksel buhardan çöktürme [44], yüzey oksitlemesi [45] veya hidrotermik yöntemler [46] ile sentezlenmektedir. Fakat bu yöntemlerde alttaş kullanımı ve 2B malzemenin bu alttaş ile kuvvetli etkileşimi bunların serbest halde (free-standing) 2B olarak üretilmesini zorlaştırmaktadır [42].



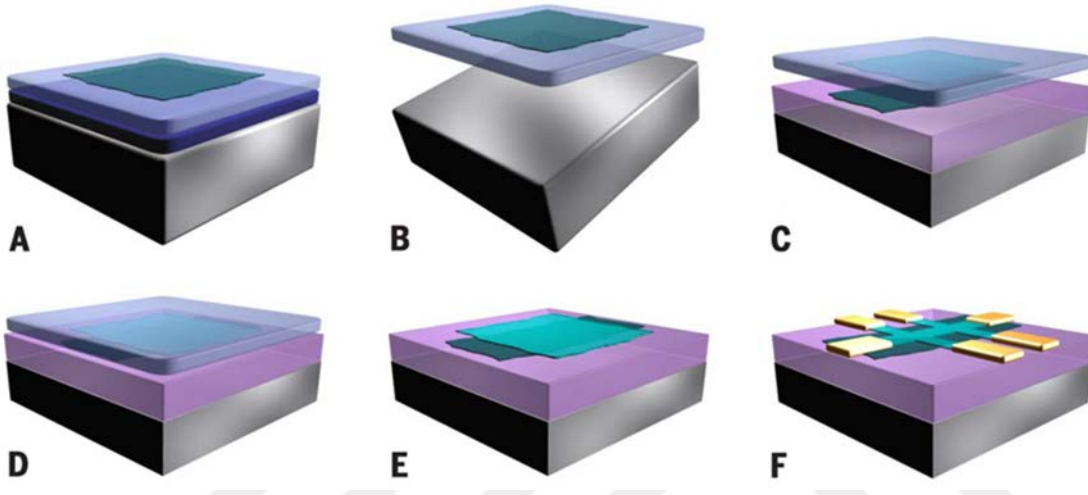
Şekil 2.4: Bazı 2B malzemelerin şematik gösterimi [27].

Atomik kalınlıktaki malzemelerin gerçek potansiyeli bu 2B malzemeleri st üste istifleyerek eşi benzeri olmayan 3B yapılar inşa edilmesiyle daha iyi anlaşılabilir. 2B malzemeleri farklı kombinasyonlarla st üste dizerek vDW bağları ile birbirlerine bağlanan sayısız heteroyapı oluşturulabilir [47]. İlk çalışmalarda, bilim adamları grafeni Co, Ru, Ni, Pt, SiO<sub>2</sub> gibi farklı altaşlar üzerine aktararak elektronik devrelerdeki performansını araştırmışlardır. SiO<sub>2</sub>, grafen için en sık kullanılan altaş olmasına rağmen SiO<sub>2</sub>'deki empüriteler elektron/hol tuzaklamasına sebep olup elektronik devrenin performansını dşurmektedir [48]. Diğer taraftan, 2005 yılında mekanik soyma yöntemi ile katmanlı yapısından elde edilen 2B h-BN (hexagonal boron nitride) aşağıda belirtilen birçok nedenden ötürü grafen için ideal bir substrattır [27]. İlk olarak h-BN ile grafen arasındaki kafes uyuramazlığı sadece 1.5%'dir. Bunun yanı sıra h-BN yk tuzakları içermeyen pürüzsüz bir yüzeye sahiptir. Ayrıca termal iletkenliği ve yüksek sıcaklıklardaki kararlılığı st düzeydedir ve dielektrik sabiti yüksek bir değere (3-4) sahiptir ki bu özellikleri onu grafen için mükemmel bir gate-yalıtkan (gate-insulating) malzemesi yapmaktadır. Aynı zamanda h-BN yüzeyindeki optik fonon modları SiO<sub>2</sub>'nin yaklaşık 3 katıdır. Bu da h-BN üzerinde grafen içeren elektronik devrelerin çok daha yüksek sıcaklık ve elektrik alanda kullanılabileceğini göstermektedir [48].

Grafen çok yüksek mobilite (elektron-hol) değerine sahip olmasına rağmen enerji bant aralığının sıfır olması nano-elektronik cihazlarda kullanımının önüne geçmektedir. Bu sebeple grafene enerji bant aralığı kazandırmak için birçok çalışma yapılmıştır. 2007 yılında Giovannetti vd. grafeni h-BN zerine transfer edip grafene enerji bant aralığı kazandırmışlardır [49]. Hatta grafen ve h-BN arasındaki katmanlar arası uzaklık değiştirilerek bu bant aralığının büyüklüğünün değiştiğini ortaya koymuşlardır. Bu alışmalar farklı hibrit yapıların inşa edilmesiyle eşi elektronik devrelerin tasarlanabileceğini belirtmektedir.

2B kristallerin st üste bir araya getiriliş biçimi elektronik cihazların performansını etkilemektedir. Mevcut durumda en çok kullanılan teknik direkt mekanik birleştirme metodudur [49]. Bu teknik ilk olarak Dean ve arkadaşlarının elektriksel açıdan yüksek performanslı grafen/h-BN çalışmasında gösterilmiştir [50]. Bu metot 2B kristalin/ince filmin kurban membran üzerinde büyütülmesi ve başka bir 2B kristalin üzerine transferini içermektedir (şekil 2.5).

Bu yöntemde kristaller organik çözücülere ve kurban membranla direkt temasa geçtiği için kontaminasyona maruz kalabilir, fakat yapılacak tavlama işlemi bu kontaminantları ortamdaki uzaklaştırıp temiz bir arayüz oluşumunu sağlar [47]. Dean ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada bu yöntem ile çok yüksek mobilite değerlerinde ( $\sim 60,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) grafen ve diğer 2B kristalleri içeren elektronik devreler tasarlanmıştır. Geleneksel  $\text{SiO}_2$  üzerindeki grafen cihazlarında bu değer yaklaşık 3 kat daha azdır [50].



Şekil 2.5: 2B heteroyapı sentezinde ıslak transfer tekniği. 2B kristal 2 tane kurban membran üzerinde hazırlanır (A). Bir tane kurban membran çözücü yardımıyla ortamdaki uzaklaştırılır (B). Kristal öncelikle altta kalacak olan diğer kristalin üzerinde hizalanır (C) ve üzerine oturtulur (D). Diğer kurban membran ortamdan uzaklaştırılır (E) ve elektronik devre düzeneği için kontaktlar atılır (F) [47].

Sayıları giderek artan 2B malzemeler topluluğuna katılan son aile ise 2B geçiş metali karbürleridir. Elektrik iletkenliği yüksek, geniş yüzey alanlı ve genellikle hidrofilik olan 2B GMK'lar elektromanyetik girişim kalkanlama [51], lityum-iyon pilleri [52], nanokompozit [5], hidrojen depolama [7] gibi birçok uygulama alanında umut vadetmiştir. Bu tezde ele alınan malzeme (2B  $\text{Mo}_2\text{C}$ ) GMK ailesinin üyesi olduğundan dolayı bir sonraki bölümde 2B GMK'lar, yapı, özellik ve sentez yönünden detaylı bir şekilde incelenmiştir.

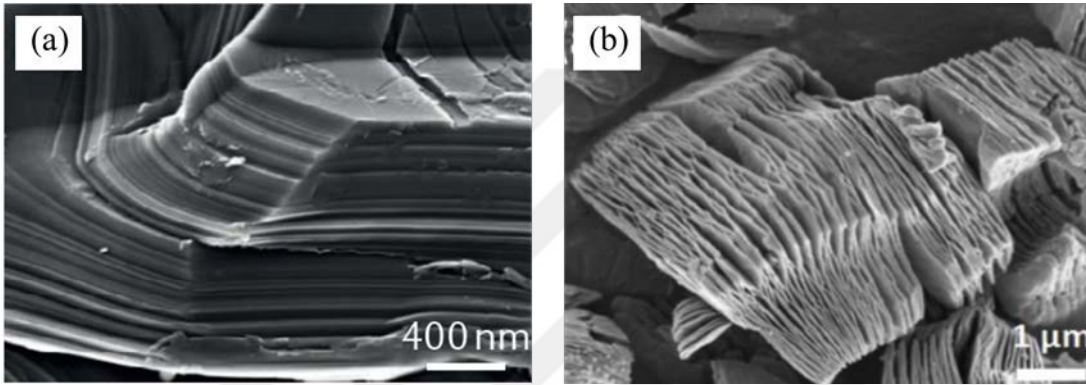
## 2.2 2B Geçiş Metal Karbürleri

Geçiş metal karbürleri karbon atomlarının metal örgüye katılımı sayesinde seramik ve metalik özellikleri beraber gösteren kalabalık bir malzeme ailesidir [4]. Bir taraftan bu





MAX fazındaki M-A bağları metalik, M-X bağları ise kovalent, iyonik ve metalik karakterdedir [54]. Van der Waals gibi zayıf bağlara sahip olmadığından, MAX fazlarını mekanik makaslama (shear) veya soyma yöntemleri ile katmanlarına ayırmak mümkün değildir. Ancak M-A bağı M-X bağına oranla kimyasal açıdan daha reaktif olduğu için A elementlerini/katmanlarını yapıdan seçici olarak dağlayarak uzaklaştırmak mümkündür [55]. A katmanlarının MAX fazı içerisinde uzaklaştırılması sonucu, morfolojisi akordiyona benzeyen MXene yapıları elde edilmektedir (Şekil 2.7). 2B MXene sentezini birbirini takip eden dağlama, katmanlar arası ilave ve katman ayrışımı olarak üç aşamada daha detaylı incelemek mümkündür:

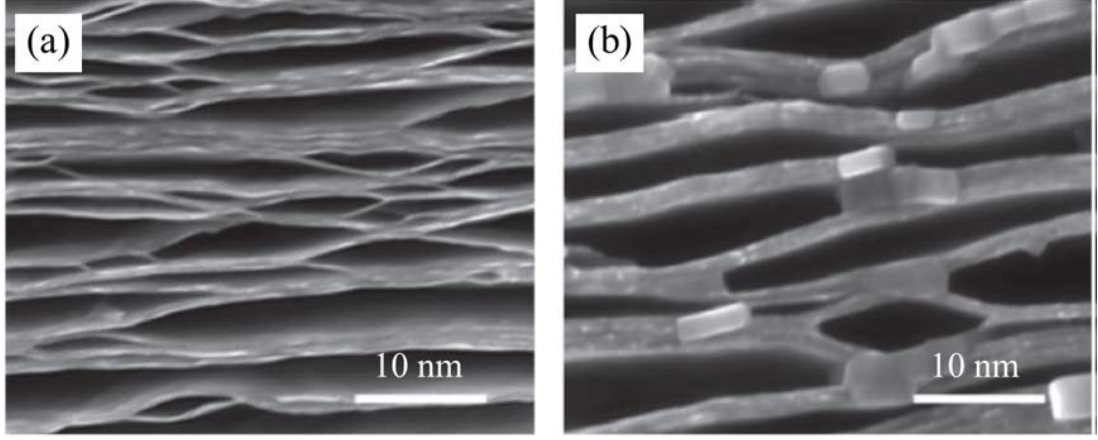


Şekil 2.7:  $Ti_3AlC_2$  MAX fazının (a) SEM görüntüsü, (b) HF asidi ile aşındırıldıktan sonra elde edilen  $Ti_3C_2T_x$ 'in akordiyona benzeyen SEM görüntüsü [102].

**Aşındırma:** Bu aşama MAX fazındaki A katmanlarının HF, HF içeren ( $NaHF_2$ ,  $KHF_2$ ,  $NH_4HF_2$ ) veya tepkime sırasında HF oluşturan ( $LiF-HCl$ ) aşındırıcılarla seçici olarak aşındırılmasını içermektedir. Akordiyon benzeri yapıların oluşumu bu aşamada elde edilir (Şekil 2.7b). Elde edilen MXene'in yüzeyinde -O, -F ve -OH fonksiyonel grupları (sulu HF çözeltisinden gelen) olduğu için MXene fazının formülü  $M_nX_{n-1}T_x$  olarak belirtilmektedir.

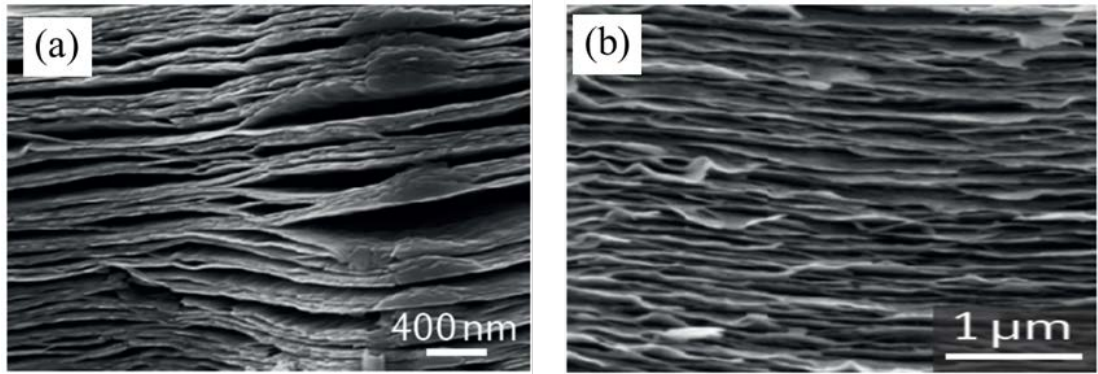
**Katmanlar Arası İlave:** 2B malzemelerin katmanları arasına iyon ve/veya molekül yerleştirilmesine katmanlar arası ilave (intercalation) denilmektedir. Aşındırma sonucu elde edilen MXene katmanlarının arasına ilave edilen bu iyonlar/moleküller aracılığı ile katmanlar arası mesafeleri genişletilmektedir (Şekil 2.8). Akordiyon yapılı MXene'lerin yüzeyinde O- ve F- gibi negatif iyonlar olduğu için bu malzemeler genellikle negatif yüklenirler. Dolayısıyla MXene tabakalarının arasındaki mesafeyi genişletmek için ortama pozitif yüklü iyon salabilecek organik çözücüler tercih

edilmektedir (hidrazin, N,N-dimetilformamit, dimethylsülfoksit, dört metilli amonyum hidroksit vb.) [55].



Şekil 2.8: Katmanlar arası ilave.  $Ti_3C_2$ 'nin dimetilformamit içerisinde  $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat bekletilmesinden (a) önce ve (b) sonraki SEM görüntüleri [55].

**Katman Ayrışımı:** Katmanların tamamen birbirinden ayrılması (Şekil 2.9), malzemenin yüzey alanının genişletilmesi ve yüksek seviyede elektriksel özelliklerin elde edilebilmesi için gereklidir. Katman ayrışımı mekanik çalkalama, sonikasyon veya elle sallama aracılığı ile gerçekleştirilebilir [2].



Şekil 2.9: Katman ayrışımı.  $Ti_3C_2$ 'nin sonikasyondan (a) önce ve (b) sonraki SEM görüntüleri [56].

Yukarıda anlatılan yöntem ile bugüne kadar yaklaşık 20 farklı 2B GMK sentezlendi ve takriben 80 tane MAX fazı olduğundan 60 tanesinin daha üretilebileceği tahmin edilmektedir [54]. MXene'ler yüzey fonksiyonel gruplarının sayesinde kimyasal ve yapısal açıdan farklılık gösterebilmesinden dolayı batarya [57], süperkapasitör [58],

polimer katkı maddesi [5], elektromanyetik girişim kalkanlama [59] gibi bir çok uygulama alanında umut vadetmektedir.

MXene'ler MAX fazı haricindeki prekürsörler kullanılarak da sentezlenebilmektedir.  $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$  fazından Ga katmanlarının seçici olarak ortamdan uzaklaştırılması ile  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  sentezi ilk olarak Meshkian vd. tarafından gerçekleştirildi [60].  $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ , MAX fazı olan  $\text{Mo}_2\text{GaC}$ 'ye kristal yapı açısından benzemesine karşın  $\text{Mo}_2\text{C}$  tabakalarının arasında bir yerine iki galyum katmanı bulunmaktadır [61]. Kullanılan prekürsör MAX fazı olmamasına karşın yine bu sentez yönteminde HF kullanılmıştır ve birbirini takip eden katmanlar arası ilave ve katman ayrışımı aşamaları sonucunda 2B  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  sentezlenmiştir.

2B  $\text{Mo}_2\text{C}$ 'nin keşfi birçok sebepten ötürü önem arz etmektedir. Öncelikle 2B  $\text{Mo}_2\text{C}$ , sentezlenen MXene fazlarının arasında alüminyum içermeyen MAX fazından üretilen ilk 2B GMK'dır ve bu da daha birçok yeni MXene fazının sentezlenebileceğini ifade etmektedir [60]. Bunun yanında, bugüne kadar sentezlenen yaklaşık 20 farklı MXene kompozisyonunun arasında  $\text{Mo}_2\text{C}$ , üstün termoelektrik özellikleri ile göze çarpmaktadır [62]. Buna ek olarak  $\text{Mo}_2\text{C}$  süperiletkendir ve bu malzemeyi ultra-ince üretmek 2 boyutta süperiletkenliğin deneysel çalışılmasına olanak vermiştir [7]. Son olarak,  $\text{Mo}_2\text{C}$  değerlik durumunu değiştirebilme kabiliyetinden ve yüksek elektrik iletkenliğinden dolayı hidrojen çıkışı reaksiyonlarında (H<sub>2</sub>) üstün performans sergilemektedir [7]. H<sub>2</sub> uygulamalarında üzerinde en çok çalışılan 2B  $\text{MoS}_2$ 'nin sadece kenarları bu reaksiyon için aktif olmasına rağmen  $\text{Mo}_2\text{C}$ 'nin bütün bazal düzlemlerinin katalitik aktivitesinin olduğu belirlenmiştir [63].

2B  $\text{Mo}_2\text{C}$  seçici yaş dağılama yönteminin yanında KBÇ tekniği ile de sentezlenebilmektedir. 2015 yılında Xu vd. bakır yüzeyinde metan prekürsörü kullanarak 3 nm kalınlığında 2B  $\text{Mo}_2\text{C}$  sentezini gerçekleştirmişlerdir [6]. Bu sentez yöntemi sonucunda elde edilen 2B kristallerin yanal alanlarının daha büyük olması, daha az kusur içermesi ve yüzey fonksiyonel gruplarından yoksun olması büyük ilgi görmelerine neden olmuştur. Aynı zamanda bu yöntemin geliştirilmesi ile 2B  $\text{Mo}_2\text{C}$ 'nin içsel (intrinsic) özelliklerinin çalışılması için uygun bir ortam yaratılmıştır. 2B  $\text{Mo}_2\text{C}$  sadece bu iki yöntem ile üretildiğinden bir sonraki bölümde seçici yaş

dağlama ve kimyasal buhardan çöktürme tekniklerinin mekanizmaları ve üretilen 2B malzeme üzerindeki avantajları ve dezavantajları üzerinde durulacaktır.

### 2.3 2B Mo<sub>2</sub>C Sentezi

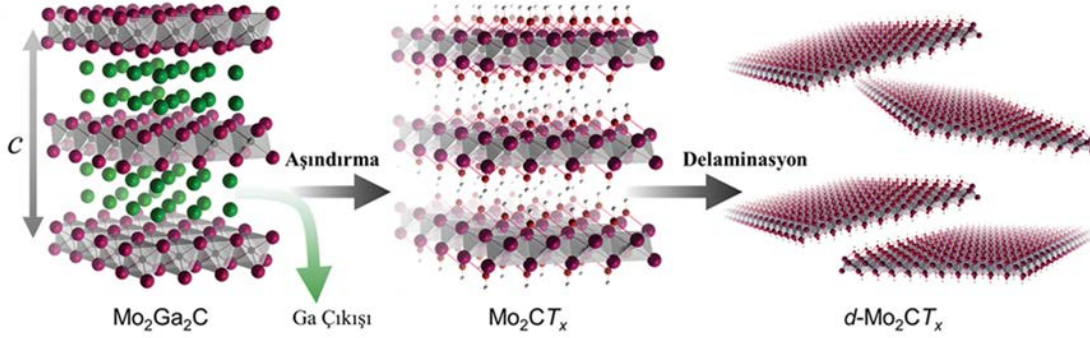
2B Mo<sub>2</sub>C sentezi genel olarak iki farklı yaklaşımla ayırt edilebilir: (i) yukarıdan aşağıya (top-down) ve (ii) aşağıdan yukarıya (bottom-up). Yukarıdan aşağıya yöntemi Mo<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>C fazından 2B Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> sentezini, aşağıdan yukarıya metodu ise KBÇ tekniği ile bakır katalizör yüzeyinde fonksiyonel gruplarından yoksun 2B Mo<sub>2</sub>C üretimini içermektedir.

#### 2.3.1 Islak kimya yöntemi ile 2B Mo<sub>2</sub>C sentezi

2B Mo<sub>2</sub>C ilk defa bu yöntem ile ana fazı Mo<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>C'nin yığın ve ince film halinde ilk kez üretilmesinden hemen sonra ince film olarak sentezlenmiştir [60]. Meshkian vd. MgO (111) substratının üzerinde manyeton fişkirımlı bırakım (magnetron sputtering) ile Mo<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>C büyütüp bu fazı 50% derişimli HF ile 50 °C'de 3 saat reaksiyona sokarak 2B Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> sentezini gerçekleştirmişlerdir. X-ışını kırınımı sonuçları Mo<sub>2</sub>C fazının oluştuğunu göstermesine rağmen kullanılan prekürsörün (Mo<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>C) büyük bir kısmı reaksiyona girmemiştir. Bu durum reaksiyondan tam verim alabilmek adına aşındırma süresinin veya sıcaklığının artırılması gerektiğini ifade etmektedir. Ayrıca bu çalışmada dağlama (HF reaksiyonu) aşamasından sonra katman ayrışımının (delamination) yapılmaması üretilen Mo<sub>2</sub>C'nin gerçekten 2B olmadığını belirtmektedir.

Bunun üzerine Halim vd. 2016 yılında toz Mo<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>C'den HF ve LiF+HCl dağlayıcıları kullanarak serbest halde duran (free-standing) 2B Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> sentezini başarmışlardır (Şekil 2.10) [64]. Üretilen MXene'in ince film yerine toz halde üretilmesi bu malzemeyi batarya, süperkapasitör, polimer nanokompozit gibi bir çok uygulama alanında kullanımına ortam sağlamaktadır. İlk yöntemde (HF çözeltisi ile) galyum katmanlarını prekürsörden aşındırmak için Mo<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>C 14M HF solüsyonunda 55 °C'de 6 gün boyunca bekletilmiştir (Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub>). Galyum katmanları uzaklaştırılmış tozları delamine etmek için tozlar ilk olarak TBAOH (tetrabütül amonyum hidroksit) çözeltisinde uzun süre bekletip elle çalkalama veya sonikasyon yardımıyla 2B halde

elde edilmiştir. İkinci yöntemde ise yine aynı prekürsör 3M LiF ve 12M HCl içeren ortamda 35 °C’de 6 veya 16 gün süre boyunca aşındırılmıştır ( $\text{Mo}_2\text{CT}_x\text{-Li}$ ). Bu metotta LiF tuzundan gelen  $\text{F}^-$  ile HCl çözeltisindeki  $\text{H}^+$  iyonları reaksiyona girerek ortamda HF oluşturmaktadır. Böylece hem insan sağlığına çok zararlı olan HF asidine temas edilmemiş olup hem de daha yumuşak (mild) bir ortamda  $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ , Ga katmanlarından aşındırılmıştır.

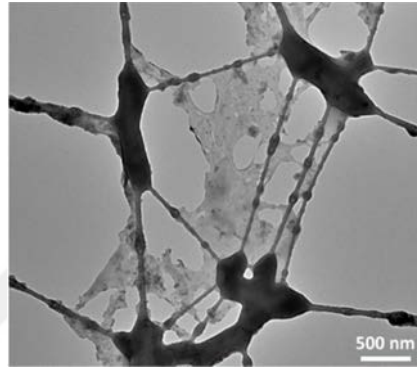


Şekil 2.10:  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 'in sentezini ve delaminasyonunu gösteren şematik [64].

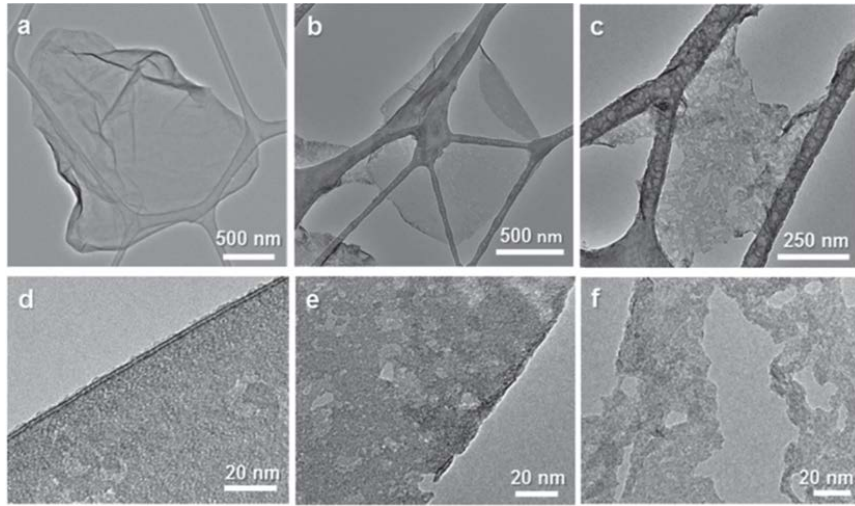
2B  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  ilk defa bu çalışmada gerçekten 2B halde sentezlendiğinden ve diğer yöntem (KBC) ile üretilen  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristalleri ile karşılaştırma yapılabilmesi için bu malzemenin karakterizasyon sonuçları aşağıda verilmiştir.

$\text{Mo}_2\text{C}$  fazının varlığı XRD, EDS ve XPS gibi bir çok yöntemle gösterilmiştir ve HF ile 6.6 gün, LiF+HCl yöntemi ile 6 gün reaksiyona sokulan tozlarda hala  $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$  prekürsörüne rastlanmıştır. 100 %  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  elde edebilmek adına prekürsör tozlar LiF+HCl’de 16 gün boyunca bekletilmiştir. Fakat çok uzun süreli dağlama (16 gün) ile sentezlenen pullar karıncalanma (oyuklar) ve başka kusurlar içermektedir (Şekil 2.11). 6 gün LiF-HCL ortamında aşındırılarak delamine edilen pullar ise nispeten yüksek kalitede ve yaklaşık 2  $\mu\text{m}$  genişliğindedir (Şekil 2.12a, d). Ancak 6 gün dağlama içeren prosesin verimi çok düşük olduğu için dağlama süresinin optimize edilmesi gerektiği belirtilmiştir. Ayrıca HF ve LiF+HCl metodu ile üretilen  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$ ’ler kıyaslanacak olursa LiF+HCl yönteminde daha seyreltik bir dağlayıcı kullanılması daha az kusur içeren pulların oluşumuna sebep olmuştur (Şekil 2.12). Son olarak da delaminasyon tekniğinin önemini vurgulamak adına Halim ve arkadaşları HF ile dağlanan tozları hem elle (Şekil 2.12b, e) hem de 1 saat sonikasyonla (Şekil 2.12c, f) 2B katmanlarına ayırıp geçirimli elektron mikroskop görüntülerini

sunmuşlardır. Tahmin edileceği gibi 1 saat sonikasyona maruz kalan pullar elle çalkalama yöntemi ile delamine edilen tozlara göre daha küçük yanallara sahiptir ve daha büyük çaplı delikler içermektedir. Bu sonuçlar uygulamaya göre ihtiyaç duyulan pulların morfolojisini manipüle etmek adına büyük önem taşımaktadır. Geniş yanallı ve kusur içermeyen pullara elektronik ve optik uygulama alanlarında ihtiyaç duyulurken, delikli ve küçük pullar iyon geçişine olanak sağladığı için enerji depolama alanında kullanılabilirler [64].



Şekil 2.11: 16 gün LiF-HCL ile aşındırılan ve elle çalkalama ile delamine edilen  $\text{Mo}_2\text{CT}_x\text{-Li}$ 'nin düşük çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskop görüntüsü [64].

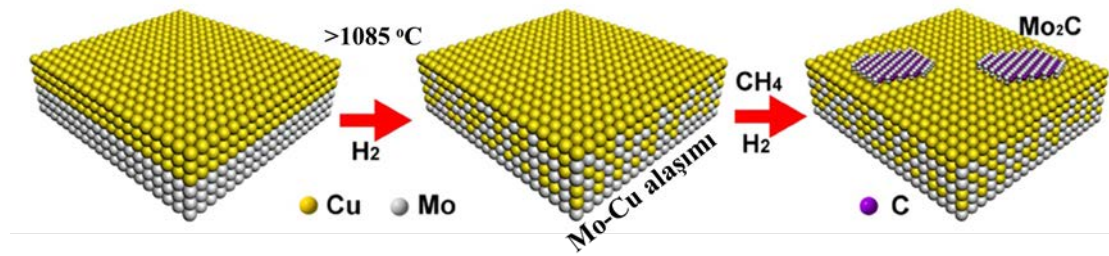


Şekil 2.12: Düşük çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskop görüntüleri, (a) 6 gün aşındırılan ve 5 dk elle çalkalama ile delamine edilen  $\text{Mo}_2\text{CT}_x\text{-Li}$ , (b) HF ile aşındırılıp 5 dk elle çalkalama ile delamine edilen  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$ , (c) HF ile aşındırılıp 1 saat su içerisinde sonikasyon ile delamine edilen  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$ . (a), (b), (c)'deki pulların yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskop görüntüleri, sırasıyla (d), (e), (f) [76].

Yukarıda belirtildiği gibi yukarıdan aşağı üretim yönteminde (ıslak kimya) insan sağlığı açısından çok zararlı HF asidinin kullanımı ve sentezlenen 2B  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$ 'in kusurlu ve küçük yanal alanlı oluşu ve de yüzeyinde fonksiyonel gruplar içermesi bilim adamlarını farklı sentez yöntemlerine itmiştir. Grafen,  $\text{MoS}_2$ , h-BN gibi 2B ailesinin üzerinde en çok çalışılan üyelerinin de en verimli şekilde sentezinin gerçekleştirildiği KBC yöntemi, 2B  $\text{Mo}_2\text{C}$ 'nin kusursuz ve geniş yanal alanlı sentezi için de büyük umut vadetmektedir. Bu nedenle 2B  $\text{Mo}_2\text{C}$ 'nin kimyasal buhardan çöktürme (KBC) metodu ile sentezi ve bu süreçteki parametrelerin büyütülen kristallere etkisi bu tezin odak noktası olacaktır.

### 2.3.2 Kimyasal buhardan çöktürme yöntemi ile 2B $\text{Mo}_2\text{C}$ sentezi

2015 yılında Xu ve arkadaşları geniş yanal boyutlarda ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ), fonksiyonel grupsuz, süperiletken ve ortorombik yapıları  $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ 'yi 2B halde KBC yöntemi ile sentezlemişlerdir [6]. Bu metotta ilk olarak bakır folyo molibden folyonun üzerine konularak KBC reaktörüne yerleştirilir. Bakırın erime sıcaklığının ( $1085 \text{ }^\circ\text{C}$ ) üstüne çıkıldığında Cu-Mo alaşımı oluşur ve Mo atomları yüzeye segregelir. Bu sıcaklıklarda hidrokarbon gazı geçirildiğinde ise Mo atomları yüzeye tutunan karbon atomları ile tepkimeye girerek 2B  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerini oluşturur (Şekil 2.13).

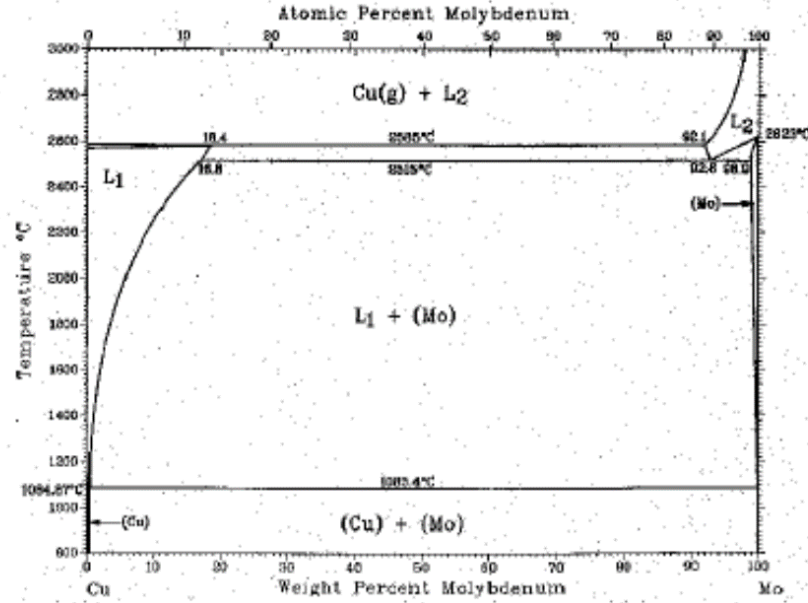


Şekil 2.13: 2B  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerinin KBC yöntemi ile büyütülmesini gösteren şematik [65].

Bu yöntemde alttaş olarak sıvı bakır katalizörünün kullanılması katı polikristal alttaşların kullanımına göre bir çok sebepten ötürü avantajlıdır: (i) öncelikle sıvı alttaş tane sınırları içermez, (ii) yüzeyi atom seviyesinde düzdür ve (iii) sıvı yüzeye tutunmuş atomların difüzyon için gereken aktivasyon enerjileri katı yüzeye oranla çok daha düşüktür [66]. Ayrıca bakır, molibdeni bu sıcaklıklarda ( $\sim 1090 \text{ }^\circ\text{C}$ ) çok az çözdüğü için (0,067 %) (Şekil 2.14) Mo atomlarının yüzeye çıkışında vana görevi görür ve bu



da yığın 3B kristallerin oluşumunu engelleyip ultra-ince tanelerin büyümesine sebep olur [67].



Şekil 2.14: Mo-Cu faz diyagramı [67].

Yukarıda anlatılan yöntem ile Xu vd. atom seviyesinde düzenli, 3 nm inceliğinde  $\alpha$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  kristalleri sentezleyebilmiş ve bu kristallerin süperiletkenliğinin kristal kalınlığına bağlı olduğunu gözler önüne sermişlerdir [6]. Bir başka grup ise kristallerin büyüme aşamasında metan gazının akış hızını artırarak tek adımda grafen/ $\alpha$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  heteroyapıların sentezini başarmışlardır [7]. Bu proses sırasında önceden oluşan grafenin Mo atomlarının yüzeye çıkışını engelleyen difüzyon bariyeri gibi davrandığını ve bu şekilde çok ince  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristalleri sentezleyebildiklerini belirtmişlerdir. Grafenin üstün yük transfer kinetiğinden dolayı bu heteroyapılar hidrojen çıkışı reaksiyonlarında saf  $\text{Mo}_2\text{C}$ 'ye göre çok daha düşük başlangıç voltaj değerleri göstermiştir. Son olarak da Chaitoglou ve arkadaşları KBC reaktörü içerisinde Cu-Sn alaşımı oluşturarak  $\alpha$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  sentez sıcaklığını 880 °C'ye kadar düşürmüşlerdir [68]. KBC ile 2B  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerinin ve grafen/2B  $\text{Mo}_2\text{C}$  heteroyapılarının sentezindeki süreç parametreleri  $\text{Mo}_2\text{C}$ 'nin yapısını, kalınlığını ve morfolojisini doğrudan etkilediğinden dolayı bir sonraki bölümde proses parametrelerinin üretilen kristallere ve hibrit yapılara etkisi literatüre dayanarak detaylı bir biçimde incelenmiştir.

### 2.3.3 KBC yöntemi ile 2B Mo<sub>2</sub>C sentezindeki süreç parametrelerinin etkisi

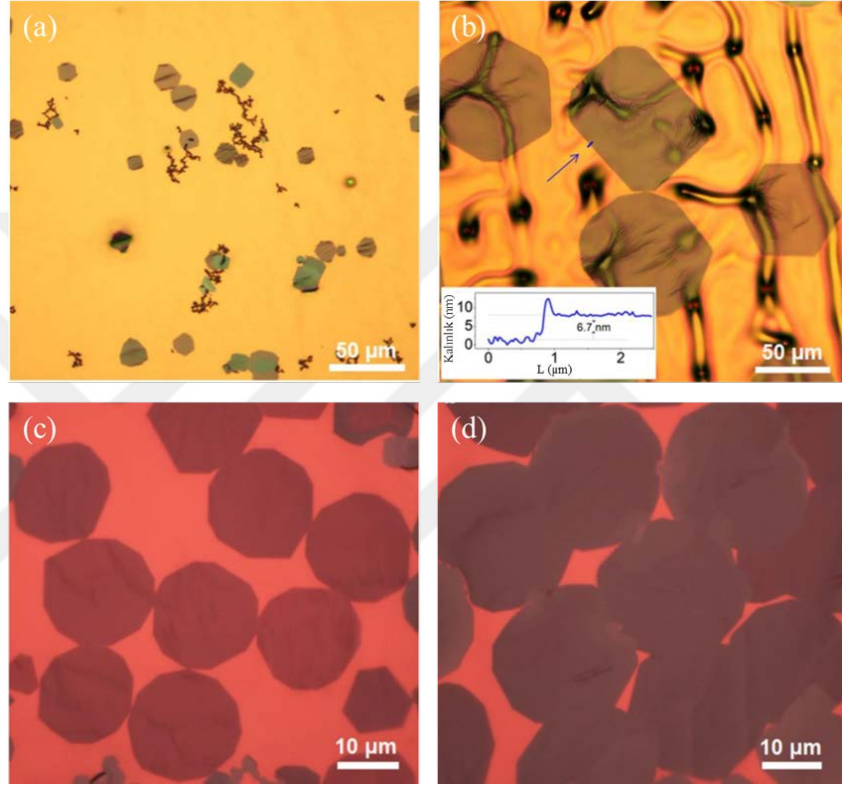
#### 2.3.3.1 Kristal büyütme sıcaklığı ve süresi

2B malzemelerin KBC ile sentezini konu alan çalışmalardan bilindiği üzere sıcaklık, büyütülen kristallerin yanal büyüklüğünü, kalınlığını ve çekirdeklenme yoğunluğunu önemli ölçüde etkilemektedir [69], [70]. KBC ile büyütülen grafen makalelerinde belirtildiği gibi 2B Mo<sub>2</sub>C'nin de sentez sıcaklığı arttırıldığında yanal alanının genişlediğini birçok grup göstermiştir [6], [7], [10], [68]. Chaitoglou vd. kristal büyütme sıcaklığının 1090'dan 1200 °C'ye çıkarılmasıyla yanal büyüme hızının yaklaşık iki katına çıktığını (1 µm/dk) bildirmişlerdir [10]. Fakat kristal büyütme sıcaklığının değişiminin çekirdeklenme yoğunluğuna etkisi ile ilgili literatürde tezat sonuçlar karşımıza çıkmaktadır [8]–[10]. Xu vd. sıcaklığın artışıyla çekirdeklenme yoğunluğunun arttığını ve hatta 1096 °C'de çekirdek yoğunluğunun çok fazla olması sebebiyle ayrı ayrı kristallerin üretilmediğini belirtmişlerdir (Şekil 2.15d) [6]. Buna rağmen farklı iki grubun yapmış olduğu çalışmalardaki sonuçlar sıcaklığın artışı ile çekirdeklenme yoğunluğunun azaldığına işaret etmektedir [8], [10]. Hatta Chaitoglou vd. sıcaklığın artışı ile çekirdeklenme yoğunluğu azaldığından ve kristallerin yanal alanı genişlediğinden dolayı daha da yüksek sıcaklıklarda daha verimli Mo<sub>2</sub>C sentezi yapılabileceğini vurgulamışlardır [10].

KBC ile kristal sentezi çalışmalarından bilindiği gibi büyüme süresinin artışı tanelerin yanal alanını genişletmektedir [71]. Aynı durum Mo<sub>2</sub>C kristallerin ve grafen/ Mo<sub>2</sub>C heteroyapıların KBC ile sentezinde de karşımıza çıkmaktadır [7], [10], [65]. Xu ve vd. 1086 °C'de 50 dk büyüme süresi ile ~100 µm genişliğinde Mo<sub>2</sub>C kristalleri sentezlemişlerdir [6]. Fakat sıcaklık ve sürenin beraber arttırılmasının üretilen kristallerin kalınlığına da etkisi olduğunu belirtilmiştir. 1086 °C'de büyüme süresinin artışı kristallerin kalınlığına etki etmezken 1092 °C'de yapılan deneylerde kristal kalınlığının da süre ile beraber arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 2.15) [6].

Grafen/2B Mo<sub>2</sub>C heteroyapıların sentezinde de büyüme süresinin taneler üzerinde benzer bir etkisi vardır. Geng ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, prosesin ilk safhalarında grafen tanelerinin hızlıca büyüerek (metan kısmi basıncının fazla olduğu durumlarda) sıvı bakır üzerinde bir film oluşturduğu belirtilmektedir [7]. Grafen filmi oluştuktan sonra Mo atomları bakır yığınının veya kenarlarından difüzlenerak karbon

atomu ile buluşup  $\text{Mo}_2\text{C}$  çekirdeklenmesini başlatır. 120 dakika büyüme süresinin sonunda iki farklı grup da grafen/  $\text{Mo}_2\text{C}$  ince filmi ürettiklerini belirtmişlerdir [7], [72]. Bu çalışmalarda üretilen ince filmlerin kalınlığından bahsedilmese de bakır folyo katman sayısını arttırarak 2B halde ince film sentezlediklerini belirtmişlerdir. Bakır folyo kalınlığının kristal kalınlığına olan etkisi bir sonraki bölümde ele alınmıştır.

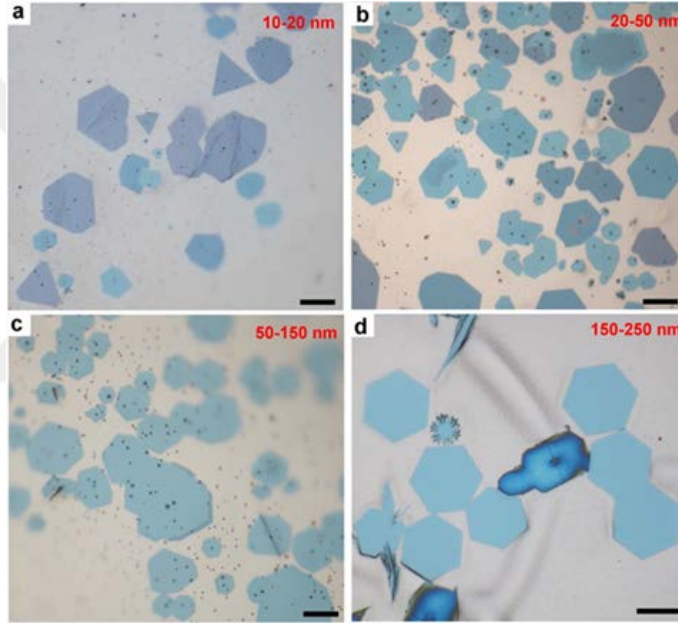


Şekil 2.15: 2B  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerin OM görüntüleri. 1086 °C’de (a) 10 dk ve (b) 50 dk, 1096 °C’de (c) 3 dk ve (d) 8 dk büyütülen kristaller [6].

### 2.3.3.2 Katalizör bakır kalınlığı

KBÇ yöntemi ile 2B  $\text{Mo}_2\text{C}$  bugüne kadar sadece bakır katalizör yüzeyinde büyütüldüğünden ve Mo atomları sıvı bakır içerisinde difüzyonla kristalleri oluşturduğu için bakır alttaş kalınlığı çok önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır [6]–[8], [10], [65], [73]. Bugüne kadar yayımlanan makalelerde bakır kalınlığının  $\text{Mo}_2\text{C}$  kalınlığına ve çekirdeklenme yoğunluğuna olan etkisinden bahsedilmiştir [7], [65].

Bakır katalizör kalınlığının oluşan Mo<sub>2</sub>C kalınlığına etkisini ilk olarak Geng vd. sunmuşlardır [65]. Bu çalışmada bakır folyo katman sayısı artırılarak Mo<sub>2</sub>C kristallerinin incelendiğini göstermişlerdir. Molibden folyo üzerine tek kat bakır folyo yerleştirildiğinde 150-200 nm kalınlığında, 4 kat ile 10-20 nm kalınlığında ultra ince Mo<sub>2</sub>C kristaller büyümektedir (Şekil 2.16). Mo<sub>2</sub>C kristal kalınlığı Mo difüzyon kinetiği ile ilintilidir. Bakır katalizör kalınlığının artışı Mo atomların yüzeye çıkış hızını azaltır ve yüzeyde daha az Mo segregasyonuna sebep olur. Bakır yüzeyinde Mo konsantrasyonunun az olması Mo-sınırlı (Mo limited) difüzyon mekanizması ile ince kristallerin büyümesini sağlar [65]. Benzer bir yaklaşımla Kang vd. bakır kalınlığını ve büyüme süresini artırarak grafen/Mo<sub>2</sub>C ince film sentezlemiştir [72].



Şekil 2.16: Bakır folyo katman sayısı artışı ile  $\alpha$ - Mo<sub>2</sub>C kristallerinin kalınlıklarının manipülasyonunu gösteren OM görüntüleri (a-d). Ölçek çubukları 10  $\mu$ m'dur.

Bakır kalınlığının kristal kalınlığına etkisi farklı yazarlar tarafından aynı şekilde raporlanmasına rağmen çekirdeklenme yoğunluğuna olan etkisi ile ilgili literatürde birbiriyle uyuşmayan sonuçlar bulunmaktadır [8], [9]. Grafen/ Mo<sub>2</sub>C heteroyapıların KBÇ ile tek adımda büyütüldüğü bir çalışmada [8] bakır katalizör kalınlığının 10'dan 25  $\mu$ m'a artırılmasının Mo<sub>2</sub>C çekirdeklenme yoğunluğunu arttırdığını göstermişlerdir. Bir başka grup ise bakır kalınlığının Mo<sub>2</sub>C çekirdeklenme yoğunluğuna olan etkisini tam tersi şekilde raporlamıştır [9]. İki grup da alınan sonuca bir yorum yapmamasına

rağmen ikinci çalışmada Mo<sub>2</sub>C'den önce katı bakır yüzeyinde grafen büyütülmesi iki çalışmada alınan farklı sonuçların kaynağı olabilir.

### 2.3.3.3 Gaz kompozisyonu

KBÇ yöntemi ile Mo<sub>2</sub>C sentezini konu alan yayınlarda karbon kaynağı olarak sadece metan (CH<sub>4</sub>) gazı kullanılmıştır [6]–[10], [65], [68], [72], [73]. Taşıyıcı gaz olarak ise genellikle hidrojen kullanıldığından ileriki bölümlerde bu iki gazın akış hızı oranlarının grafen oluşumuna ve Mo<sub>2</sub>C kristallerinin yanal boyutlarına, çekirdeklenme yoğunluğuna ve kalınlığına olan etkileri üzerinde durulacaktır.

#### Hidrojen akış hızı

KBÇ ile grafen sentezini konu alan çalışmalarda sıkça belirtildiği gibi hidrojenin grafen veya grafen bazlı heteroyapıların büyümesinde birden fazla rolü vardır. Öncelikle bir çok metalde olduğu gibi bakırın da yüzeyinde kendiliğinden oluşan koruyucu bir oksit tabakası vardır [74] ve ortam sıcaklığı arttırıldığında hidrojen gazının redükleme ajanı gibi davranıp bakırın yüzeyindeki bakır oksit tabakasını indirgediği bilinmektedir [75]. Saf Mo<sub>2</sub>C kristallerin ve grafen/ Mo<sub>2</sub>C heteroyapıların üretimi sıvı bakır üzerinde gerçekleştirildiği için genellikle tavlama işlemi yapılmamasına rağmen büyüme sıcaklığına (>1085 °C) kadar geçirilen hidrojenin bakır oksit tabakasını bir miktar redüklediği düşünülebilir. Bakır oksit tabakasının ortamdaki uzaklaştırılması yüzeye adsorbe olmuş atomların difüzyonunu kolaylaştıracağından enerjetik olarak daha kararlı kristallerin veya grafen tanelerin büyümesine ortam sağlar.

Grafen/2B Mo<sub>2</sub>C hibrit yapıların sentezi sırasında geçirilen H<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C kristallerine oranla grafene daha çok etki ettiği bilinmektedir [7]. Hidrojenin grafene olan etkisi temel olarak birbiri ile rekabet halinde olan iki mekanizma ile açıklanabilir [76]:

- i. Yüzeye adsorbe olmuş atomik hidrojen ortamdaki hidrokarbon grupların substrat'a tutunmasını sağlayabilir ve dehidrojenizasyonu kolaylaştırabilir.
- ii. Yüzeydeki atomik hidrojen grafendeki karbon atomlarını kendine bağlayıp hidrojenizasyon tepkimesi ile metan gazı oluşturup grafen tanelerinin aşınmasına sebep olabilir.

Yukarıdaki iki mekanizma rekabet halinde olup grafenin büyüme hızını ve morfolojisini belirler. Grafen büyütmede her sistemin ideal gaz kompozisyonu farklılık göstermesine karşın birçok makale hidrojenin belli bir miktarın üzerinde geçirildiğinde grafen tanelerini dağladığını ve büyümeyi yavaşlattığını savunmaktadır [77], [78].

Grafen/Mo<sub>2</sub>C heteroyapı makalelerinde hidrojenin yukarıdaki etkileri üzerinde çok durulmamış olup sadece bir çalışma soğuma safhasında geçirilen hidrojenin grafeni dağladığını ve bu sebeple kesintisiz grafen film oluşumu için oda sıcaklığına inerken hidrojenin yanında metan gazının da geçirilmesi gerektiğini belirtmiştir [9].

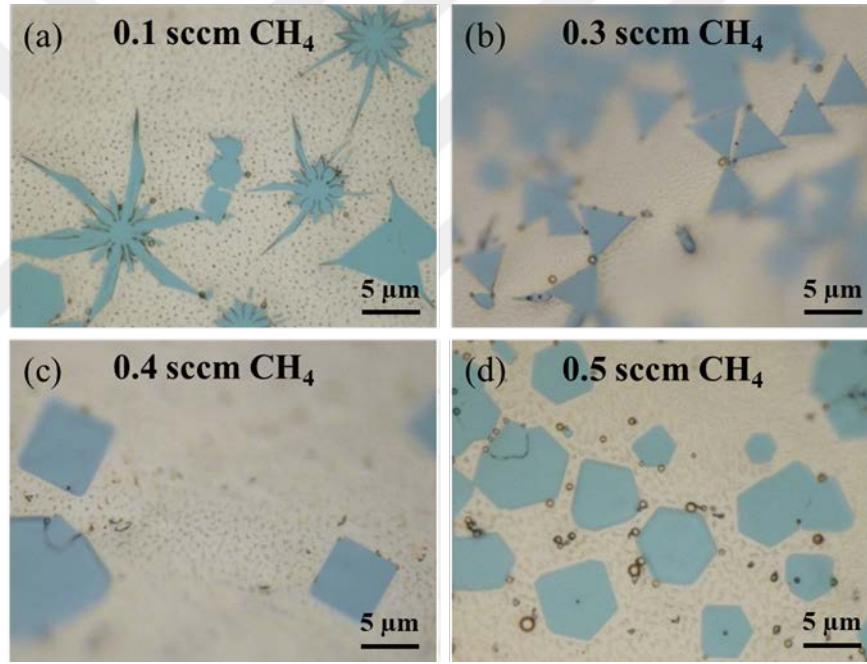
Mo<sub>2</sub>C de karbon bazlı bir bileşik olduğundan H<sub>2</sub>'nin Mo<sub>2</sub>C kristalleri üretimindeki etkisi grafene benzerdir. Örnek olarak Chaitoglou vd. metan gazının akış hızı sabitken sisteme verilen hidrojen miktarını artırıp daha fazla metan molekülünün dekompozisyonunu sağlayarak bir saat büyütme süresiyle bakır yüzeyinde neredeyse kesintisiz Mo<sub>2</sub>C filmi (1x1 cm<sup>2</sup>) sentezlemişlerdir [10]. Hidrojen, metan moleküllerinin dekompozisyonunu kolaylaştırdığından [77] ve plazma haldeki atomik hidrojen bile Mo<sub>2</sub>C'yi dağlamadığından [9] yukarıdaki sonuç şaşırtıcı değildir.

#### **CH<sub>4</sub> akış hızı**

Mo<sub>2</sub>C ve grafen oluşumu için karbon kaynağı olan CH<sub>4</sub>'ün akış hızı, Mo<sub>2</sub>C kristallerin ve grafen/ Mo<sub>2</sub>C heteroyapıların morfolojisine, yapısına ve kalınlığına etki ettiğinden KBÇ sistemindeki kritik parametrelerden bir tanesidir. KBÇ ile grafen sentezini konu alan çalışmalardan bildiğimiz gibi Mo<sub>2</sub>C/taşıyıcı gaz (H<sub>2</sub>) akış hızı oranı grafenin morfolojisini önemli ölçüde etkilemektedir. Benzer bir durum 2B Mo<sub>2</sub>C sentezinde de geçerlidir. Geng ve arkadaşları hidrojen akış hızını (200 sccm) sabit tutup CH<sub>4</sub> kısmi basıncını değiştirerek (0.1-0.5 sccm) kristallerin kenar şekillerinin farklılaştığını sunmuşlardır (Şekil 2.17) [65].

0.3 sccm CH<sub>4</sub> akış hızı üçgen kristallerini oluşumuna sebep olurken 0.4 sccm ile kenar şekli dikdörtgen kristallerin büyüdüğü Şekil 2.17'te görülmektedir. Hatta 0.1 sccm CH<sub>4</sub> akış hızı ile kristallerin morfolojisi fraktala doğru evrilmektedir. Klasik kristal büyütme çalışmalarında da bahsedildiği gibi farklı kristalografik yüzeylerin aşırı doygunluğa (supersaturation) bağlı olarak farklı hızlarda büyüdüğü bilinmektedir [65]. Bu çalışmada metan akışının artırılması ile sağlanan kristal kenarlarındaki karbon

konsantrasyonunun artışı  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristal şekillerinin fraktaldan altıgene doğru evrilmesine sebep olmuştur. Geng vd. bu mekanizmayı açıklamak için difüzyon-limitli büyüme mekanizması önermişlerdir: Karbon atomlarının yüzey difüzyonu ile kristal kenarlarındaki difüzyonu oluşacak kristalin morfolojisini belirler. Yüzeğe tutunan atomlar kristal kenarlarındaki termodinamik açıdan kararlı pozisyonlara yerleşebilecek zamanı bulduklarında (genellikle yüksek metan akış hızlarında) kompakt bir kristal oluştururlar. Eğer bu zamanı bulamazlarsa (düşük  $\text{CH}_4$  kısmi basıncında) dendritik yapıda kristaller büyür [18]. Geng ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada kristal morfolojilerinin metan akış hızına bu kadar bağılı olması bu mekanizmanın geçerliliğini kuvvetlendirmektedir.



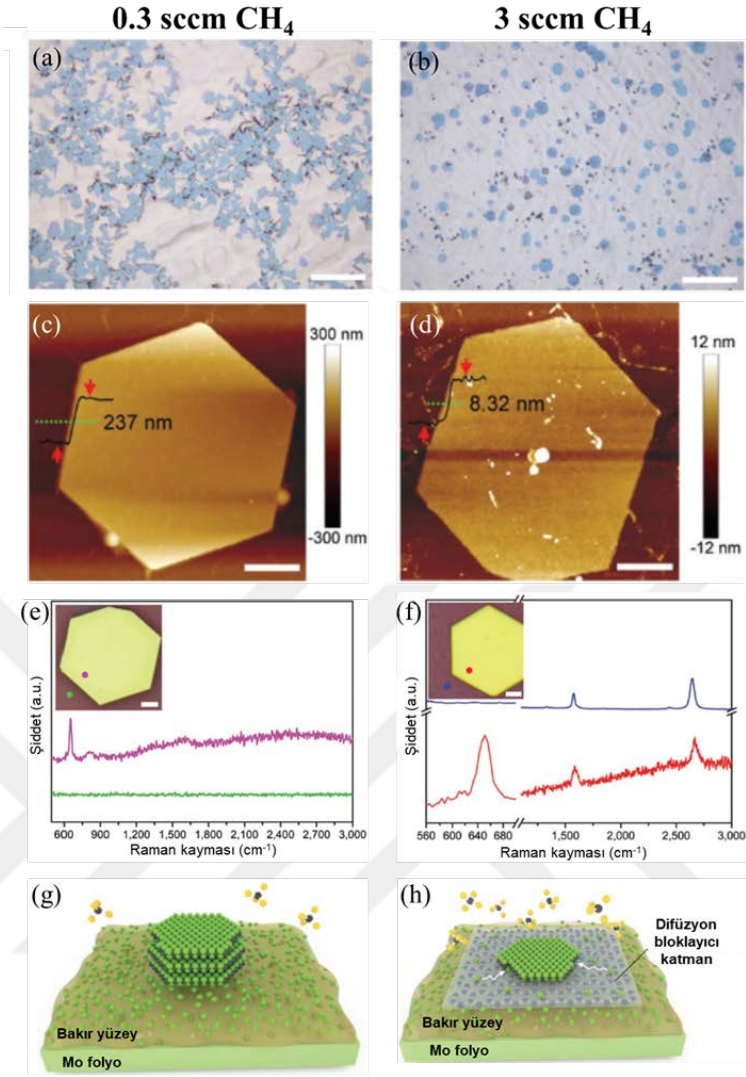
Şekil 2.17: 1100 °C’de 50 dk süre ile farklı  $\text{CH}_4$  akış hızları ile sentezlenen çeşitli şekillerde 2B  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerin OM görüntüleri. 0.1 sccm (a), 0.3 sccm (b), 0.4 sccm (c), 0.5 sccm (d) [79].

$\text{CH}_4$  akış hızı kristal morfolojisini belirlediği gibi saf  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerinin mi yoksa grafen/ $\text{Mo}_2\text{C}$  heteroyapılarının mı büyüyeceğini de belirler. Yine Geng vd. büyüme sırasında geçirilen  $\text{H}_2$  hızını sabit tutup  $\text{CH}_4$  akışını değiştirerek saf  $\text{Mo}_2\text{C}$  veya grafen/ $\text{Mo}_2\text{C}$  hibrit yapıları sentezlemişlerdir [7]. 200 sccm  $\text{H}_2$  ile beraber 0.3 sccm  $\text{CH}_4$  geçirildiğinde karbür ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ), 3 sccm  $\text{CH}_4$  akışıyla bakır yüzeyinde ilk önce grafen daha sonra ise  $\text{Mo}_2\text{C}$  oluşumunun gerçekleştiğini göstermişlerdir (Şekil 2.18).

Buna ek olarak yukarıdaki iki mekanizma (düşük ve yüksek metan değerleri) ile sentezlenen  $\alpha$ -  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristaller kalınlık ve şekil bakımından birbirlerinden çok farklıdır. Şekil 2.18'den anlaşılabilceği gibi büyüme sırasında geçirilen metanın az debili olması dendritik ve kalın (250 nm)  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerin, çok olması ise grafen ile beraber ince (10 nm) ve çoğunlukla altıgen şekilli kristallerin oluşmasına sebep olmaktadır. Ayrıca grafenin  $\text{Mo}_2\text{C}$  tanelerinin yüzey kristallenmesine etkisini araştırmak amacıyla  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerin ve grafen/ $\text{Mo}_2\text{C}$  heteroyapıların taramalı-geçirimli elektron mikroskobu analizini yapıp bu iki büyüme mekanizmasının farklı olduğunu belirtmişlerdir. Bakır katalizör üzerinde büyüyen  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerinin kenar bölgelerinin dendritik büyüdüğünü ve yığın bölgede de küçümsenmez bir kalınlık değişimi olduğunu gösterdiler. Aynı zamanda gerinme analizi sonuçlarına göre sıvı bakır yüzeyinde sentezlenen kristaller çok sayıda noktasal kusur ve yüksek yoğunlukta gerinme içermektedir. Öte yandan, grafen üzerinde büyüyen kristallerin kenar bölgeleri son derece düzenli, yığın yapısı neredeyse kusursuz ve kristaller gerinme enerjisinden yoksundur [56].

Kristal büyüme esnasında geçirilen  $\text{CH}_4$ 'ün  $\text{Mo}_2\text{C}$  morfolojisine, yapısına ve kalınlığına olan etkisi şu şekilde açıklanabilir: Grafenin varlığı  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristal büyüme mekanizmasını çökelti-sınırlıdan (precipitation limited) difüzyon-sınırlıya (diffusion-limited) değiştirmektedir. Mo-Cu substratı üzerindeki kristallerin büyüme hızı Mo atomlarının eriyik alaşımdan yüzeye segregasyon hızına bağlıdır. Diğer taraftan, yığın bakırın içinden difüzenen Mo atomları için bloklayıcı katman görevi üstlenen grafen, Mo atomlarının yüzeye çıkışını engeller. Bu sebeple  $\text{Mo}_2\text{C}$  oluşumu için Mo atomları ya kenar bölgelerden ya da grafendeki kusurlardan grafen yüzeyine çıkabilir. Bakır yüzeyine çıkmak için gereken difüzyon aktivasyon enerjileri artan Mo atomları önceden oluşmuş kristale hızlıca tutunmak yerine adım adım bağlanacağı için termodinamik açıdan kararlı, altıgen ve ultra ince  $\alpha$ -  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristaller grafen üzerinde oluşur. Grafende olduğu gibi  $\text{Mo}_2\text{C}$ 'nin de en kararlı yüzeyi altıgen görünümünde olduğu için kararlı kristaller altıgen morfolojisinde büyür [6].





Şekil 2.18: Kristal büyütme sırasında geçirilen  $\text{CH}_4$  akış hızının etkisi. Düşük metan akış hızı (0.3 sccm) ile büyütülen kristallerin OM (a), AFM (c) görüntüleri, Raman spektrumu (e). Yüksek metan akış hızı (3 sccm) ile oluşan  $\text{Mo}_2\text{C}$ 'lerin OM (b), AFM (d) görüntüleri, Raman spektrumu (f). Düşük ve yüksek metan akış hızı ile saf  $\text{Mo}_2\text{C}$  (g) ve grafen/ $\text{Mo}_2\text{C}$  (h) büyüme mekanizmasının şematik gösterimi [7].

Yukarıda bahsedilen çalışmanın üzerine çeşitli yazarlar da  $\text{CH}_4$  akışının artmasıyla  $\text{Mo}_2\text{C}$  ile beraber grafen oluştuğunu gözlemlemişlerdir [8], [10], [73]. Bu çalışmalarda farklı oranlarda  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  akışı olsa da KBC reaktöründeki metan gazının kısmi basıncının artışı grafen/ $\text{Mo}_2\text{C}$  hibrit yapıların oluşmasını sağlamaktadır. Buna rağmen, bu çalışmalar grafenin  $\text{Mo}_2\text{C}$ 'ye göre olan pozisyonunu farklı şekilde raporlamışlardır. Örnek olarak yukarıda bahsi geçen çalışmada [7], grafenin  $\text{Mo}_2\text{C}$ 'nin altında büyüdüğü rapor edilmiş, bir diğer çalışmada [9] ise grafenin  $\text{Mo}_2\text{C}$ 'nin üstünde olduğu, grafenin hidrojen plazma ile ortamdan uzaklaştırılması sonrası Raman

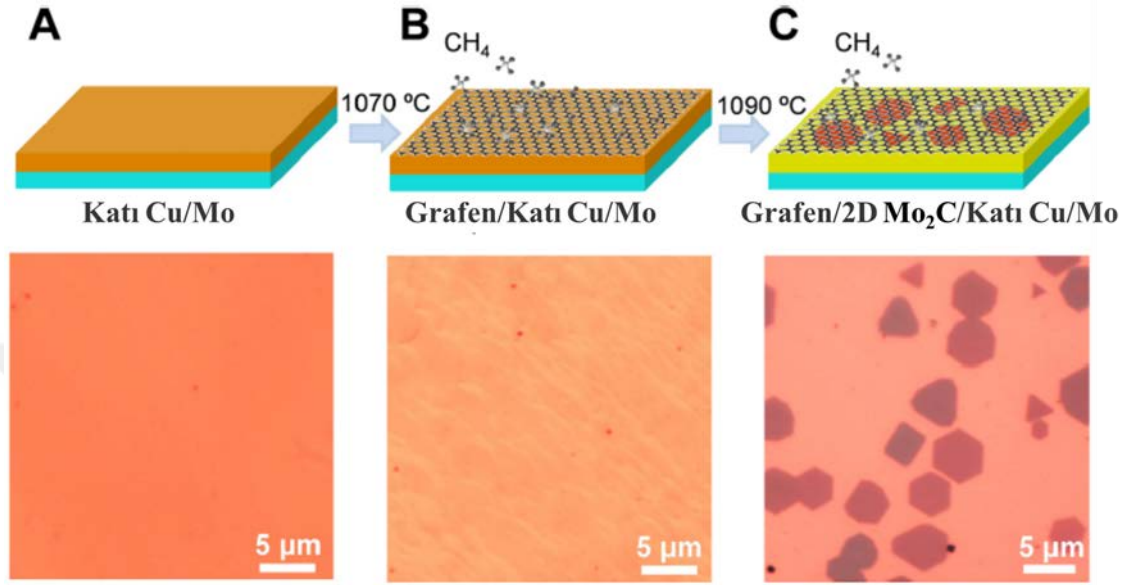
spektroskopisi analizi ile gösterilmiştir. Grafenin Mo<sub>2</sub>C'ye göre pozisyonu, literatürdeki çalışmalara dayanarak ileriki bir bölümde detaylı olarak anlatılacaktır.

#### **2.3.3.4 Katı bakır üzerinde önceden sentezlenen grafenin 2B Mo<sub>2</sub>C'ye etkisi**

Grafen, CH<sub>4</sub> akışı arttırılıp Mo<sub>2</sub>C ile beraber büyütüldüğü durumda olduğu gibi katı bakır üzerinde büyütüldüğünde de sonradan oluşan Mo<sub>2</sub>C kristallerinin morfolojisini, yapısını ve kalınlığını etkilemektedir. Önceden büyütülen grafenin Mo<sub>2</sub>C kristallerine etkisini ilk defa Xu ve arkadaşları göstermiştir [9]. Bu çalışmada grafen/2B α-Mo<sub>2</sub>C hibrit yapıları KBÇ yöntemi ile iki adımda sentezlenmiştir; (i) öncelikle grafen 1070 °C'de metan gazı prekürsörü ile katı bakır yüzeyinde sentezlenir, (ii) daha sonra 1090 °C'de bakırın erimesiyle yüzeye segregen Mo atomları C ile birleşerek Mo<sub>2</sub>C kristallerini oluşturur (Şekil 2.19). Xu vd. sentezlenen grafenin ilk aşamada kalınlık açısından düzensiz ve çoğunlukla çok katmanlı olduğunu, fakat Mo<sub>2</sub>C büyürken çok katmanlı grafen tanelerin aşınıp tek katmanlı ve düzenli şekle evrildiğini belirtmişlerdir. Ayrıca soğutma sırasında CH<sub>4</sub> geçirilmediği durumda H<sub>2</sub>'nin grafen tanelerini aşındırdığını göstermişlerdir.

Yukarıda bahsi geçen çalışmada grafen ile Mo<sub>2</sub>C kristallerinin pozisyonel ilişkilerini tanımlamak amacıyla grafen/Mo<sub>2</sub>C heteroyapıları H<sub>2</sub> plazmaya maruz bırakılmıştır. Mo<sub>2</sub>C, H<sub>2</sub> plazmaya karşı grafene oranla çok daha dirençli olduğu için atomik hidrojen sadece grafen tanelerini aşındırmaktadır. Raman analizine göre hidrojen plazma uygulanan heteroyapılarda sadece Mo<sub>2</sub>C piki (140 cm<sup>-1</sup>) gözükmemektedir; bu da grafenin kristallerin yukarısında olduğunu göstermektedir [9]. Bir başka çalışmada [10] ise grafen, yine katı bakır yüzeyinde 1000 °C'de metan gazı prekürsörü ile büyütüldükten sonra bakırın erime noktasının üzerine (1090 °C) çıkılıp Mo<sub>2</sub>C kristalleri sentezlenmiştir. Grafen ile Mo<sub>2</sub>C'nin pozisyonel ilişkileri herhangi bir karakterizasyon ile sunulmamasına rağmen grafenin Mo<sub>2</sub>C'nin altında olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmanın amacı ise grafeni Mo atomlarının bakır yüzeyine çıkışı için difüzyon bariyeri gibi kullanıp grafenin sentezlenen Mo<sub>2</sub>C'nin yanal ve dikey büyüme hızına etkisini araştırmaktır. Direkt 1090 °C'ye çıkılıp grafen sentezlenmeden Mo<sub>2</sub>C büyütüldüğü durumda Mo<sub>2</sub>C kristallerinin yanal büyüme hızı 0.5 µm/dk, dikey büyüme hızı (yanal büyüme hızına göre) ise 44.4 nm/µm'dır. Bu değerler önceden grafen büyütüldüğü durumda sırasıyla 0.1 µm/dk ve 13.8 nm/µm'a düşmektedir.

Chaitoglou vd. grafen varlığında atomların yüzeyde hareket edebilme kabiliyetlerinin zorlaştığını ve böylece yanal alanı daha küçük ve daha ince kristaller sentezlenebildiğini savunmuşlardır. Bu sonuçlar grafenin Mo atomları için bariyer etkisi olduğunu kanıtlar niteliktedir [10].



Şekil 2.19: KBC yöntemi ile 2 adımda grafen/Mo<sub>2</sub>C sentezi. (A) Mo folyo üzerinde Cu folyo, (B) 1070 °C'de Cu/Mo substrat üzerinde sentezlenen grafen, (C) 1090 °C'de grafenin altında 2B Mo<sub>2</sub>C sentezi. Her adımda elde edilen numunelerin OM görüntüleri çizimlerin aşağısında verilmiştir [9].

### 2.3.3.5 Grafen/2B Mo<sub>2</sub>C heteroyapılarında grafen ve Mo<sub>2</sub>C arasındaki pozisyonel ilişki

Van der Waals (vdW) heteroyapılar izole haldeki 2B kopyalarına göre farklı özellikler sergilediğinden yoğun madde fiziği ve malzeme bilimi alanlarında yoğun olarak çalışılmaktadır. Bu hibrit yapıların karakteristik özellikleri onları oluşturan 2B tabakaların nasıl istiflendiğine göre değiştiği için grafen/2B Mo<sub>2</sub>C dikey heteroyapılarında grafen ile Mo<sub>2</sub>C arasındaki pozisyonel ilişki önem arz etmektedir. Grafen/2B Mo<sub>2</sub>C heteroyapıların sentezini konu alan çalışmalarda üretim yöntemleri çok benzer olmasına rağmen grafen ile Mo<sub>2</sub>C arasındaki pozisyonel ilişki çok farklı şekillerde raporlanmıştır. Grafen/2B Mo<sub>2</sub>C yapılarının KBC yöntemi ile sentezi önceki bölümlerde bahsedildiği gibi 2 farklı şekilde rapor edilmiştir: Mo<sub>2</sub>C büyüme evresinde geçirilen metan gazı akış hızı artırılarak tek adımda grafen/2B Mo<sub>2</sub>C sentezi (i), veya katı bakır yüzeyinde ilk adımda grafen büyütülüp daha sonra bakır eritilerek yüzeyinde

Mo<sub>2</sub>C üretilebilir (ii). Grafen/2B Mo<sub>2</sub>C yapıların sentezi tamamen farklı iki yolla gerçekleştirildiği için bu iki durum ayrı ayrı ele alınacaktır.

### **Grafen/2B Mo<sub>2</sub>C heteroyapıların tek adımda sentezindeki pozisyonel ilişki**

Grafen/2B Mo<sub>2</sub>C heteroyapıların tek adımda sentezini ilk defa gösteren Geng vd. metan akış hızının artışı (3 sccm CH<sub>4</sub>/200 sccm H<sub>2</sub>) ile süper doygunluğa ulaşan karbonun sıvı bakır yüzeyinde ilk olarak grafen (büyüme hızı ~21 µm/min<sup>-1</sup>) ve sonra da Mo<sub>2</sub>C (büyüme hızı ~2 µm/min<sup>-1</sup>) büyümesine sebep olduğunu bildirmişlerdir. Bu akış hızı rejiminde, grafen öncelikle bakır yüzeyini tamamen kaplar ve grafenin varlığı ile zorlaşan Mo difüzyonu Mo<sub>2</sub>C'nin büyüme hızını daha da yavaşlatır [7].

Geng vd. hibrit yapılardaki Mo<sub>2</sub>C kristallerinden bazılarının Si/SiO<sub>2</sub> alttaşa transferi sırasında düştüğünü gözlemlemişlerdir. Altıgen izlerden (kristallerin düştüğü yerler) alınan Raman sonucu grafenin varlığını göstermiştir; bu da grafenin Mo<sub>2</sub>C kristallerinin altında olduğunu kanıtlar niteliktedir. Buna rağmen farklı bir çalışmada [73] Deng vd. benzer bir gaz akış hızı ile grafen/ Mo<sub>2</sub>C heteroyapıları sentezleyip grafenin kristallerin üstünde olduğunu iddia etmiştir. Bu hipotezi güçlendirmek adına heteroyapılar oksijen plazmaya maruz bırakılıp grafen ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Kristallerin üzerinden alınan Raman sonuçları grafen piklerinden yoksundur; bu da grafenin Mo<sub>2</sub>C'nin üzerinde büyüdüğünü göstermektedir. Son olarak, Chaitoglou ve arkadaşları da [10] tek adımda grafen/ Mo<sub>2</sub>C heteroyapılarını sentezleyip herhangi bir analiz ile göstermemelerine rağmen grafenin kristalleri üstünde büyüdüğünü varsaymışlardır.

### **Grafen/2B Mo<sub>2</sub>C heteroyapıların iki adımda sentezindeki pozisyonel ilişki**

Grafen/2B Mo<sub>2</sub>C heteroyapıları sıvı bakır yüzeyinde tek adımda sentezlenilebildiği gibi öncelikle katı bakır yüzeyinde grafen büyütülüp daha sonra sıvı bakır üzerinde Mo<sub>2</sub>C kristallerini oluşturarak da sentezlenebilir. Bu yöntemi ilk defa Xu vd. 1070 °C'de katı bakır yüzeyinde grafen sentezleyip 1090 °C'de Mo<sub>2</sub>C büyütürük göstermiştir [9]. Grafenin Mo<sub>2</sub>C kristallerine göre pozisyonunu anlamak için numunelere hidrojen plazma uygulamışlardır. Grafen, hidrojen plazmaya karşı Mo<sub>2</sub>C'ye göre çok daha hassastır. Hidrojen plazma uygulanan numunelerdeki kristallerin olduğu bölgelerden elde edilen Raman spektrumu hem grafen hem de

Mo<sub>2</sub>C piki göstermektedir. Xu vd. bu şekilde Mo<sub>2</sub>C kristallerinin grafenin altında büyüdüğünü göstermiştir. Grafen/ Mo<sub>2</sub>C hibrit yapılarının iki adımda sentezlendiği farklı bir çalışmada Chaitoglou vd. grafen ile kristaller arasındaki pozisyonel ilişkiyi herhangi bir analiz ile sunmamış olsa da heteroyapılardaki Mo<sub>2</sub>C yanal büyüme hızının sadece Mo<sub>2</sub>C kristallerinin sentezindeki yanal büyüme hızından önemli ölçüde daha az olmasını Mo atomları için difüzyon bariyeri gibi davranan grafene atfetmiştir. Bu sebeple de Mo<sub>2</sub>C'nin grafenin üzerinde büyüdüğünü göstermiştir [10].

Yukarıda bahsedilen çalışmalarda hem tek adımda hem de iki adımda büyütülen grafen/2B Mo<sub>2</sub>C heteroyapılarındaki grafen ve Mo<sub>2</sub>C arasındaki pozisyonel ilişki sonuçları birbirleri ile çelişmektedir. Bu nedenle bu heteroyapıların kontrollü sentezine ve grafen- Mo<sub>2</sub>C arasındaki pozisyonel ilişkiye yönelik çalışmalar yapılması gerekmektedir.

#### 2.4 Özet ve Tezin Amacı

Yukarıda verilen başarılı çalışmalara rağmen, literatürde oldukça yeni olan Mo<sub>2</sub>C kristallerin ve grafen/Mo<sub>2</sub>C heteroyapıların çekirdeklenme ve büyüme mekanizmalarını konu alan çalışmalarda bazı çelişkiler vardır ve bu çalışmalar diğer 2B malzemelere (grafen, MXene, geçiş metali kalkojenleri, vb.) göre oldukça kısıtlıdır [6], [7], [9], [10], [68]. Örneğin Xu ve arkadaşları [6] tarafından hesaplanan kırınım deseninde bir takım süper kafes kırınım noktası eksik olduğu için Geng vd. [65] önerilen Mo<sub>2</sub>C yapısına karşı çıkmışlardır. Buna ek olarak Xu ve arkadaşları [6] metan akış hızının ancak az olması ile ultra-ince kristallerin sentezlenebileceğinden bahsederken, Geng vd. metan akış hızını artırıp oluşan grafenin Mo atomlarının yüzeye çıkış hızını azalttığını savunmuş ve bu şekilde 10 nm kalınlığındaki kristalleri sentezlemişlerdir [7]. Ayrıca Qiao vd. [8] bakır kalınlığının artışının çekirdeklenme yoğunluğunun azalmasına sebep olduğunu göstermiş, Xu ve arkadaşları [9] ise bunun tam tersini öne sürmüşlerdir. Bunun yanında, grafen/Mo<sub>2</sub>C heteroyapıların sentezini konu alan çalışmalarda grafenin Mo<sub>2</sub>C'ye göre olan pozisyonu farklı şekilde raporlanmıştır [7]–[10], [73]. Son olarak da KBÇ yöntemi ile 2B  $\alpha$ - Mo<sub>2</sub>C sentezini ve proses parametrelerinin etkisini konu alan birçok makale olmasına rağmen çok azı elde edilen sonuçların altında yatan mekanizmalar hakkında yorum yapmıştır [7]–[9], [72]. Ayrıca süreç parametrelerinin sürecin gerçekleştirildiği sistemden sisteme oldukça

değişkenlik gösterdiği düşünülecek olduğunda, parametrelerin etkisinin anlaşılması için aynı sistem kullanılarak sistematik deneylerle araştırılması oldukça önemlidir. Bu şekilde yapılacak çalışmalar ile sistemden bağımsız olarak her bir parametrenin etkisi ortaya koyulabilir ve dolayısıyla süreç optimizasyonu yapılabilir

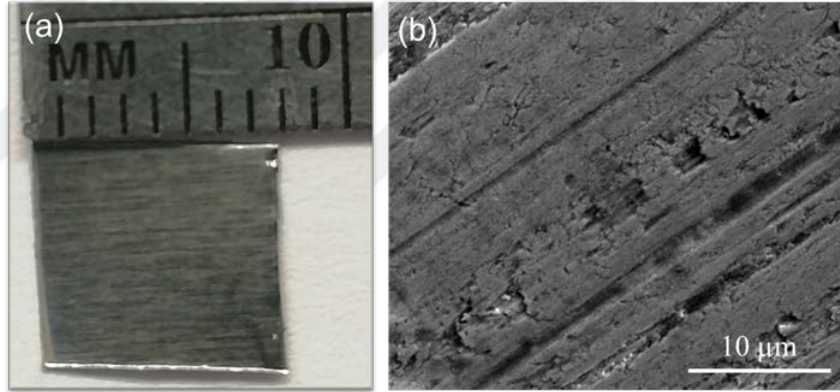
Bu doğrultuda, bu tezin ana amacı, grafen/Mo<sub>2</sub>C heteroyapılarının KBÇ ile sentezindeki süreç parametrelerinin (bakır katalizör alttaş kalınlığı, gaz kompozisyonu, reaktör basıncı, sıcaklık ve süre) oluşan hibrit yapılara etkisini (kalınlık, çekirdeklenme yoğunluğu ve morfoloji açısından) araştırmak ve heteroyapıların büyüme mekanizmasını farklı ortam koşullarında incelemektir. Gaz kompozisyonu ve reaktör basıncının Mo<sub>2</sub>C ve grafene etkisini konu alan bir çalışma literatürde henüz yayımlanmadığından dolayı bu tez çalışmasının literatüre mühim bir katkı yapacağı düşünülmektedir. Bunun yanında, tez kapsamında tek adımda Cu yüzeyinde sentezlenen grafen/Mo<sub>2</sub>C/grafen sandviç yapısı, literatürde henüz gösterilmemiş bir bulgu olduğundan bu sonucun hem bilimsel, hem de teknolojik açıdan büyük ilgi çekebileceği düşünülmektedir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

#### 3.1 Malzemeler

##### 3.1.1 Molibden folyo

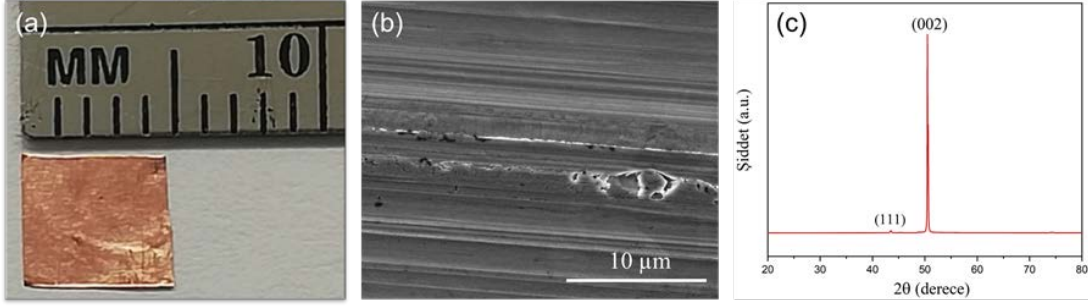
Grafen/Mo<sub>2</sub>C sentezindeki Mo atom kaynağı olan 0.1 mm kalınlığındaki molibden folyo (%99.5 saflık) Nanografi (Türkiye) şirketinden satın alınmıştır. Deneylein tamamı bu folyo ile yapılmış olup folyonun satın alındığı haldeki SEM görüntüsü Şekil 3.1b'de verilmiştir.



Şekil 3.1: %99.95 saflığa ve 100 µm kalınlığa sahip molibden folyonun (a) fotoğrafı, (b) SEM görüntüsü.

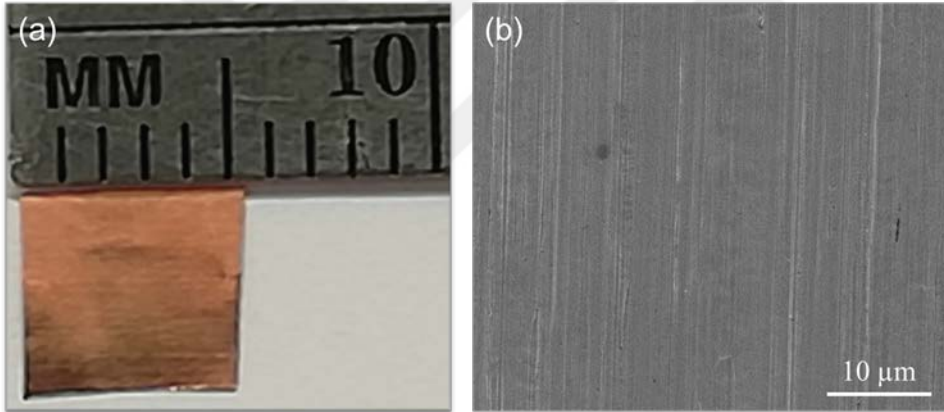
##### 3.1.2 Bakır folyo (%99.8)

Heteroyapıların sentezinin neredeyse tamamı %99.8 saflıktaki bakır folyo üzerinde gerçekleştirilmiştir. 25 µm kalınlıktaki bakır folyo Alfa Aesar (No:13382) şirketinden satın alınmıştır. Şirketin sağlamış olduğu bilgiye göre Cu folyolar korozyon engelleyici ince bir film ile kaplanmıştır. Folyonun satın alındığı haldeki SEM görüntüsü ve XRD spektrumu Şekil 3.2'de verilmiştir. Soğuk haddelemeden kaynaklanan haddeleme çizgileri Şekil 3.2b'da gözükmemektedir. XRD spektrumuna göre bakır folyonun büyük kısmı (002) oryantasyonludur (Şekil 3.2c).



Şekil 3.2: %99,8 saflığa ve 25  $\mu\text{m}$  kalınlığa sahip bakır folyonun (a) fotoğrafı, (b) SEM görüntüsü ve (c) XRD spektrumu.

Bakır folyo altaş saflığının sentezlenen grafen/ $\text{Mo}_2\text{C}$  hibrit yapılarına etkisini araştırmak amacıyla %99.999 saflıktaki bakır folyo (Alfa Aesar, No: 10950) ile sadece bir deney yapılmıştır. 25  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki folyonun yüzeyinde koruyucu bir tabaka bulunmamaktadır. Yine bu folyo da soğuk haddeleme yöntemi ile üretildiği için haddeleme izleri SEM fotoğrafında belirgindir (Şekil 3.3b).



Şekil 3.3: %99.999 saflıktaki bakır folyonun (a) fotoğrafı, (b) SEM görüntüsü

### 3.1.3 Grafen folyo

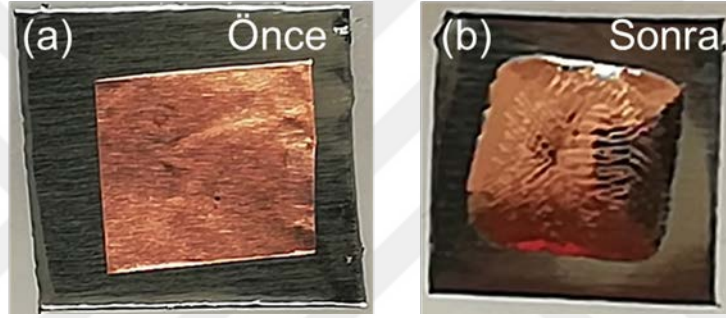
KBÇ reaktöründeki kuvars tüpten gelen Si atomlarını engellemek amacı ile deneylerin çoğunda numune fırına yerleştirilmeden önce Mo-Cu altaşın üzerine 35  $\mu\text{m}$  kalınlığında grafen folyo (Nanografi, Türkiye) konulmuştur.



## 3.2 Deneysel Çalışmalar

### 3.2.1 Numune hazırlığı ve ön işlemler

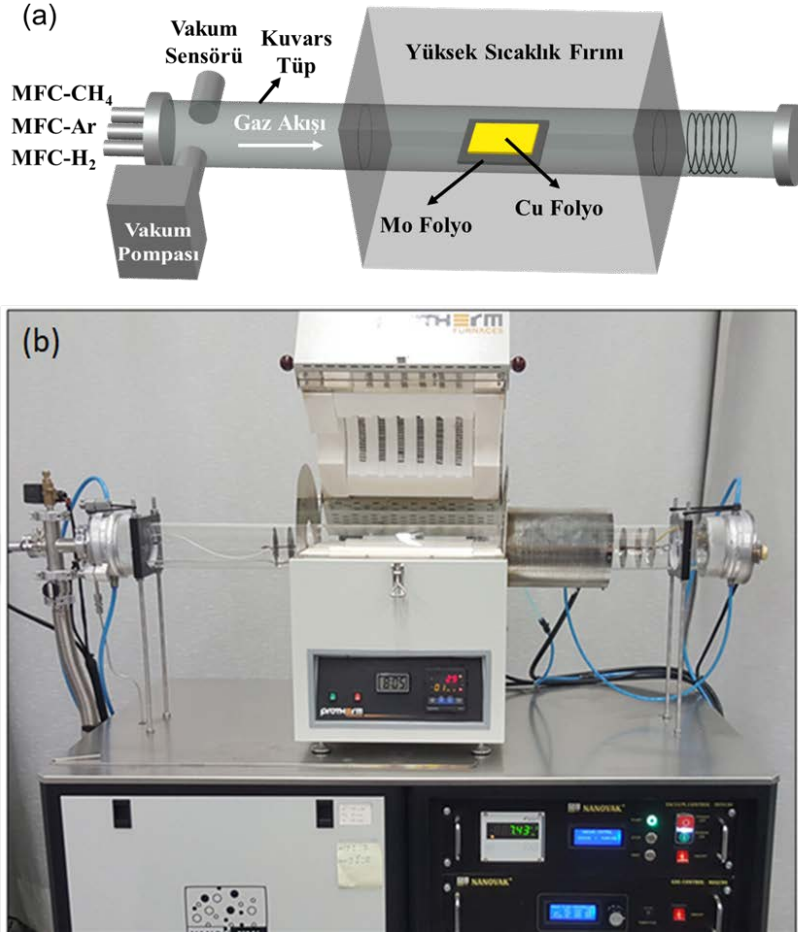
Molibden folyolar her deneyden önce 8x8 mm<sup>2</sup> boyutlarında kesilip sırasıyla aseton ve etanol ile 10'ar dakika boyunca ultrasonik banyoda temizlendi. Bakır folyolar ise 5x5 mm<sup>2</sup> boyutlarında kesilip sırasıyla asetik asit (%99.8, Sigma-Aldrich, No. 27225), deiyonize su ve etil alkol ile elle çalkalanarak yıkandı. Folyolar yıkandıktan sonra yüksek saflıktaki azot gazı (%99.999) ile kurutuldu. Son olarak, folyolar üst üste istiflenerek (Mo altta, Cu üstte olacak şekilde) fırının sıcak bölgesinin merkezine yerleştirildi (Şekil 3.4).



Şekil 3.4: Mo-Cu alttaşların KBC işleminden önce (a) sonraki (b) fotoğrafları.

### 3.2.2 KBC sistemi

Grafen/ $\alpha$ - Mo<sub>2</sub>C hibrit yapıların sentezi Şekil 3.5'de şematığı (a) ve fotoğrafı (b) gösterilen KBC sisteminde gerçekleştirilmiştir. Sistem, maksimum sıcaklığı 1100 °C ve sıcaklık hassasiyeti 1 °C olan fırın (Protherm ASP 11/70/250), 3 adet kütle akış kontrolörü (CH<sub>4</sub>, Ar, H<sub>2</sub>), kuvars tüp (boy: 100 cm, çap: 8 cm), kuru pompa, vakum sensörü ve termokupldan oluşmaktadır. KBC reaktörünün kuru pompa ile inebildiği en düşük vakum değeri 10<sup>-3</sup> Torr mertebesindedir. Kütle akış kontrolörleri (MFC) 0.1 sccm hassasiyetinde gaz geçişine olanak sağlamaktadır. Argon, hidrojen ve metan gazlarının sistemdeki maksimum akış hızları sırasıyla 100, 20 ve 20 sccm'dir. Numunelerin tamamı kuvars kayık üstünde sıcak bölgeye yerleştirilmiştir. Sıcaklık ve süre değerleri gelişmiş adım kontrol cihazı ile elektronik olarak ayarlanabilmektedir.

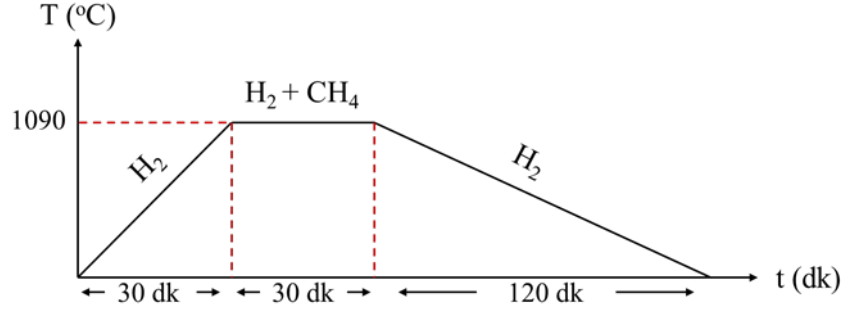


Şekil 3.5: KBC sisteminin (a) şematik gösterimi, (b) fotoğrafı.

### 3.2.3 Deneysel Yöntem ve Parametreler

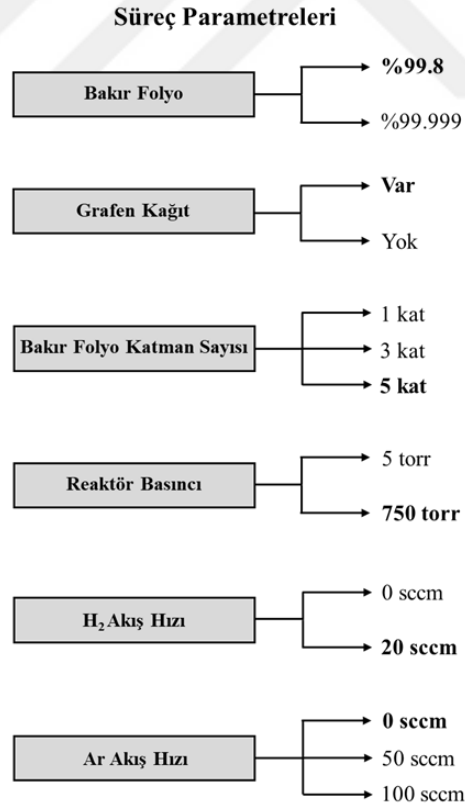
Tez kapsamında yapılan deneylerin neredeyse tamamı 1090 °C'de 30 dk büyütme süresi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6). Fırın, büyütme sıcaklığına (1090 °C) 20 sccm hidrojen akışı ile yaklaşık yarım saatte çıkarılmıştır. Bu sıcaklıkta yarım saat boyunca hidrojen ile beraber metan gazı geçirilip heteroyapılar sentezlendikten sonra fırın oda sıcaklığına yine hidrojen gazı (20 sccm) altında 2 saatte getirilmiştir.

Bu büyütme sıcaklığı ve süresi dışında, grafen ile beraber sentezlenen Mo<sub>2</sub>C kristallerinin büyüme aktivasyon enerjisi hesabı için 5, 10 ve 30 dk büyüme süreleri ile deneyler 1086, 1093 ve 1100 °C'lerde gerçekleştirilmiştir (9 deney).



Şekil 3.6: Grafen/ $\alpha$ - Mo<sub>2</sub>C heteroyapıların KBC ile sentezinin süreç özeti.

Literatür taraması ve yapılan ön deneyler sonucunda, grafen/Mo<sub>2</sub>C heteroyapıların büyümesi için gereken uygun parametreler belirlendikten sonra sistematik deneylerle süreç parametrelerinin (Şekil 3.7) sentezlenen hibrit yapılara etkileri araştırılmıştır. Kalın fontta yazılan parametreler ön deneyler neticesinde belirlenen optimal süreç parametrelerini belirtmektedir. Bu parametrelerin sentezlenen grafen/ Mo<sub>2</sub>C yapılara etkilerin araştırmak amacıyla uygulanan deney setleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Her bir deneyde etkisi incelenen parametre kalın font ile vurgulanmıştır.



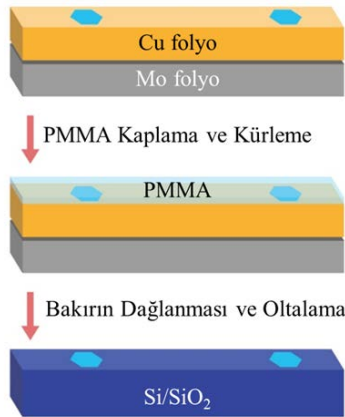
Şekil 3.7: Grafen/Mo<sub>2</sub>C heteroyapıların sentezinde çalışılan parametreler

Çizelge 3.1: Proses parametrelerinin çalışıldığı deney setleri. (\* ile belirtilen deney grafen/Mo<sub>2</sub>C sentezi için optimum deney parametrelerini içermektedir.)

Deney #	Grafen Kağıt	Bakır Folyo Katman Sayısı	Reaktör Basıncı	H <sub>2</sub> Akış Hızı	Ar Akış Hızı	Bakır Folyo Saflığı
1	<b>Yok</b>	1	750 torr	20 sccm	0 sccm	%99.8
2	Var	<b>1</b>	750 torr	20 sccm	0 sccm	%99.8
3	Var	<b>3</b>	750 torr	20 sccm	0 sccm	%99.8
4*	Var	5	750 torr	20 sccm	0 sccm	%99.8
5	Var	5	750 torr	<b>0 sccm</b>	0 sccm	%99.8
6	Var	5	750 torr	20 sccm	<b>50 sccm</b>	%99.8
7	Var	5	750 torr	20 sccm	<b>100 sccm</b>	%99.8
8	Var	5	<b>5 torr</b>	20 sccm	0 sccm	%99.8
9	Var	5	750 torr	20 sccm	0 sccm	<b>%99.999</b>

### 3.2.4 Grafen/Mo<sub>2</sub>C Hibrit Yapıların Si/SiO<sub>2</sub> Altaşa Transferi

KBC ile bakır katalizör yüzeyinde sentezlenen heteroyapılar ilgi çekici özelliklere sahip olmasına rağmen bu yapıların elektronik uygulamalarda kullanılabilmesi veya TEM, Raman gibi karakterizasyonlarla analiz edilebilmesi için metalik (Cu) substrattan farklı bir altaşa (TEM ızgarası veya Si/SiO<sub>2</sub>) aktarılması gerekmektedir. Bu tez kapsamında TEM veya elektronik özellik analizi yapılmamasına rağmen Raman spektrumunun doğru bir şekilde yorumlanabilmesi için bakır yüzeyinde sentezlenen hibrit yapılar Si/SiO<sub>2</sub> altaşa ıslak kimya tekniği ile aktarılmıştır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8: Mo<sub>2</sub>C kristallerin bakır altaştan Si/SiO<sub>2</sub>'ye transferini gösteren şematik.

Grafen/ Mo<sub>2</sub>C yapıların transferi, grafenin PMMA (polimetilmetakrilat) yöntemi ile çeşitli alttaşlara aktarılmasına çok benzemektedir [79]. Bu metod ile transfer işlemi aşağıda anlatıldığı gibi 4 aşamada gerçekleştirildi:

- (i) İnce (300-400 nm) bir PMMA katmanı döndürmeli kaplama (spin coating) yöntemi ile 5000 r.p.m.'de (devir/dakika) 1 dk'da substrat üzerine kaplanıp PMMA ile kristaller arasındaki bağları kuvvetlendirmek için 150 °C'de 5 dk kürlenmiştir.
- (ii) Mo<sub>2</sub>C/grafen/PMMA hibrit yapıyı Mo/Cu substrattan ayırmak için bakır katmanı asit yardımıyla (0.7 M'lık (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (APS) solüsyonunda) aşındırıldı ve Mo<sub>2</sub>C/grafen/PMMA 30 dk içerisinde kendiliğinden sıvı yüzeyine çıktı.
- (iii) Asidik solüsyon deiyonize (DI) su ile birkaç kez durulandıktan sonra Mo<sub>2</sub>C/grafen/PMMA oltalama (fishing) yöntemi ile Si/SiO<sub>2</sub> alttaşın üzerine alındı.
- (iv) Son olarak, PMMA sıcak aseton yardımıyla (55 °C) ortamdan uzaklaştırıldı ve Si/SiO<sub>2</sub> alttaş üzerinde temiz heteroyapılar elde edildi.

Yukarıda anlatılan yöntemde, (ii) numaralı adımda heteroyapıların asit içerisinde geçireceği zaman önemlidir. Mo<sub>2</sub>C kristaller APS solüsyonuna karşı kimyasal direnç göstermediklerinden bu solüsyon içerisinde uzun süre bekletilince kristallerin aşındığı literatürde belirtilmiştir [9]. Bu nedenden ötürü tez çalışmaları kapsamında Cu aşındırma süresini kısaltmak amacıyla kürleme aşamasından sonra numunenin kenarları kesilerek aşındırıcının bakır ve PMMA/grafen/Mo<sub>2</sub>C arasındaki arayüzeyden difüzyonu kolaylaştırılmıştır. Bu şekilde Mo<sub>2</sub>C/grafen/PMMA yığını maksimum 30 dk içerisinde Mo/Cu alttaştan ayrıldı.

Bunun yanında, bakır yüzeyindeki heteroyapıların AFM analizi sorunsuz gerçekleştirilmesine rağmen hibrit yapılar Si/SiO<sub>2</sub> substrat üzerindeyken AFM ucunun kristalleri alttaştan kaldırdığı gözlemlenmiştir. Alttaş ve grafen/ Mo<sub>2</sub>C arasındaki adezyon kuvvetini arttırmak amacıyla heteroyapılar alttaş üzerine transfer edilmeden önce Si/SiO<sub>2</sub> alttaşlar 30 sn boyunca %10'luk HF çözeltisine daldırılıp durulanmıştır. Bu sayede AFM ucunun kristalleri alttaştan kaldıramadığı gözlemlenmiştir.

### 3.3 Karakterizasyon

#### 3.3.1 Taramalı elektron mikroskobu ve optik mikroskop

Sentezlenen Mo<sub>2</sub>C ve grafenin morfolojileri optik mikroskop (Eclipse LV150N, Nikon) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Quanta 200 FEG, FEI) kullanılarak incelendi. SEM analizleri Bilkent UNAM tesisinde 5-30 kV voltaj değerleri arasında gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında, SEM cihazında bulunan enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDAX) ile numunelerin elementel analizi yapılmıştır.

#### 3.3.2 Raman spektroskopisi

Mo<sub>2</sub>C'nin yapısı, grafenin katman sayısı ve yapısı Raman Spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Analizler Bilkent Unam bünyesindeki Witec Alpha 300S cihazında 532 nm dalga boyundaki lazer ile yapılmıştır.

#### 3.3.3 Atomik kuvvet mikroskobu

Grafen/ Mo<sub>2</sub>C heteroyapıların kalınlığı atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile tapping modda tayin edilmiştir. Elde edilen bulgular Gwyddion yazılım programı ile yayımlanmaya hazır hale getirildi.

#### 3.3.4 X-ışını kırınımı

Bakır alttaşın kristalografik yönelimi ve Mo<sub>2</sub>C kristallerinin faz analizi X-ışını kırınımı (XRD) ile Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği'nde yapıldı. XRD ölçümleri 1 derece/dakika tarama hızında ve 30-90° (2θ) açı aralığında gerçekleştirilmiştir. Mo, Cu ve α-Mo<sub>2</sub>C'nin ölçüm sonucunda elde edilen ve standart kırınım açıları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2: Mo, Cu ve Mo<sub>2</sub>C'nin ölçülmüş ve standart kırınım açıları

Ölçüm Sonucu Alınan Kırınım Açıları (2θ, derece)			Standart Kırınım Açıları (2θ, derece)		
Mo	Cu	Mo <sub>2</sub> C	Mo (JCPDS 04-0809)	Cu (JCPDS 04-0836)	Mo <sub>2</sub> C (JCPDS 35-0787)
40.4	43.3	37.9	40.4	43.3	37.2
58.6	74.0	39.2	58.6	74.1	39.4

### 3.3.5 Optik profilometre

Bakır folyo katman sayısının değişimi ile manipüle edilen bakır kalınlığı, optik profilometre (Veeco Dektak 150 Profilometer) ile Gazi Üniversitesi Fotonik Laboratuvarı'nda karakterize edildi.

### 3.3.6 X-ışını fotoelektron spektroskopisi

Oluşturulan yapıların yapı analizi X-ışını fotoelektron spektroskopisi (K-Alpha Model XPS spektrometresi, Thermo Fisher Scientific, UK) ile yapılmıştır. X-ışını kaynağı olarak Al K $\alpha$  (1486.6 eV) kullanılmıştır.







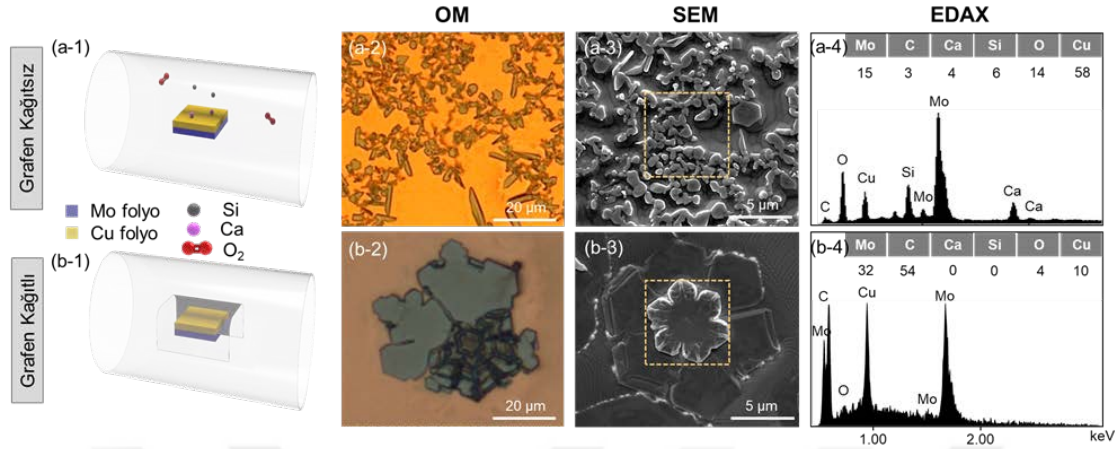
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Kontaminasyon Etkisi

KBÇ ile grafen sentezini konu alan çalışmalardan bilindiği üzere kuvars tüpten gelen silisyum atomları grafenin çekirdeklenme ve büyüme mekanizmalarını etkilemektedir [80]. Bu tez çalışması kapsamında kuvars tüpten gelen Si kontaminasyonunun grafen/ $Mo_2C$  heteroyapıların çekirdeklenme ve büyümesine olan etkisini araştırmak amacıyla Mo/Cu altaşlar üzerlerine grafen folyo konulmadan (Şekil 4.1a-1) ve konularak (Şekil 4.1b-1) fırına yerleştirildi. Koruyucu olarak grafen folyo kullanılmadığında, bakır folyo yüzeyinde, 2  $\mu m$  eşksenli yapılarla 20  $\mu m$  uzunluğunda ve 2  $\mu m$  genişliğinde kolumnar yapıların oluştuğu gözlemlendi (Şekil 4.1a-2). Yüzeyden alınan EDAX sonuçları (Şekil 4.1a-4) bakır yüzeyinde Mo, C, Cu, Ca, Si ve O'nun olduğunu gösterdi.

Ca, Si ve O'nun sırasıyla yaklaşık 1:1:3 atomik oranda olması burada  $CaSiO_3$  olabileceğini belirtmektedir.  $CaCO_3$  bileşiği bakır ekstraksiyonunda sık kullanıldığından Ca empüritelerinin kaynağının %99.8 saflıktaki bakır folyo olduğu düşünülmektedir [80]. Dolayısıyla eriyik bakırın içerisinden yüzeye çıkan kalsiyum, kuvars tüpten gelen silisyum ve ortamda eser miktarda bulunan oksijen yüksek kararlılığa sahip  $CaSiO_3$  bileşiğini oluşturmaktadır. Bu kontaminasyon da nispeten küçük  $Mo_2C$ 'lerin oluşumu için heterojen çekirdeklenme bölgesi olarak davranıp oluşan kristallerin yanal büyümesine engel olmaktadır. Kuvars tüpten gelen Si atomlarını engellemek amacıyla Mo/Cu altaş, fırına yerleştirilmeden önce üzerine grafen folyo konuldu (Şekil 4.1b-1). Böylece kuvars tüpten gelen Si atomlarının, sıvı bakır yüzeyi yerine grafen folyonun üzerine konması sağlandı. OM (Şekil 4.1b-2) ve SEM görüntüleri (Şekil 4.1b-3) çiçeksi şekilli, yanal boyutları nispeten büyük kristallerin oluşumunu göstermektedir. Kristalin üzerinden alınan EDAX spektrumunu

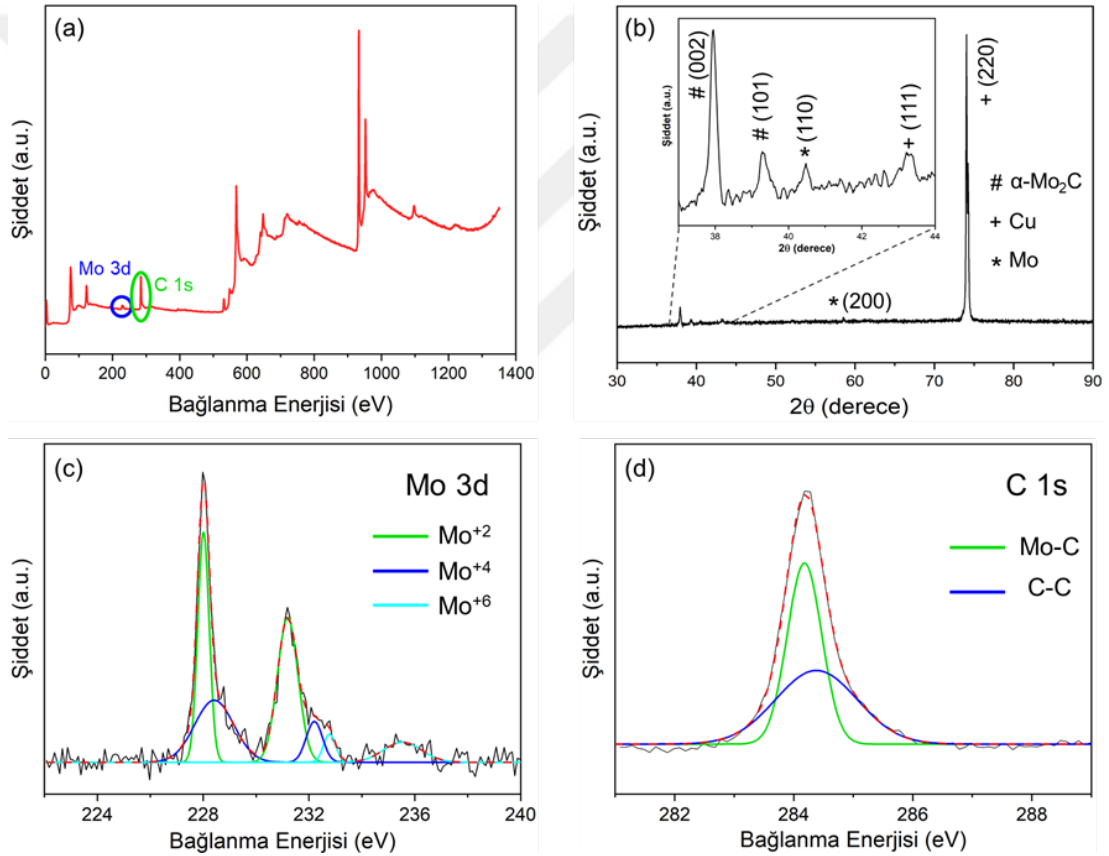
(Şekil 4.1b-3), oluşan kristallerde Ca veya Si ile ilintili bir kusurun olmadığını belirtmektedir.



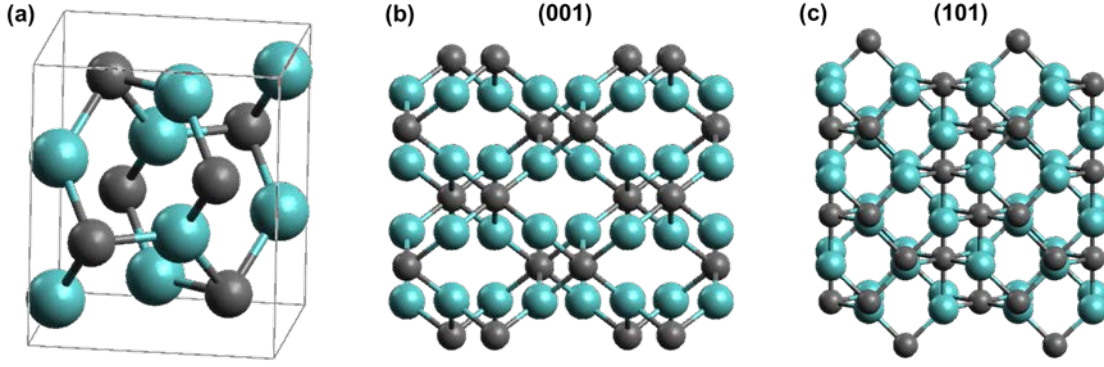
Şekil 4.1: Grafen/ Mo<sub>2</sub>C heteroyapıların oluşmasında kontaminasyonun etkisi. Mo-Cu alttaşın üzerine grafen folyo konulmadan 1090 °C’de, atmosferik basınçta 30 dk büyütme süresi ile sentezlenen yapının (a-1) deney şematığı, (a-2) OM, (a-3) SEM görüntüsü, (a-4) EDAX sonucu. Mo-Cu substratın üzerine grafen folyo yerleştirilerek 1090 °C’de atmosferik basınçta 30 dk büyütme süresi ile sentezlenen numunenin (b-1) deney şematığı, (b-2) OM, (b-3) SEM görüntüsü, (b-4) EDAX sonucu.

Bakır yüzeyinde oluşan bu yapıların ne olduğunu tam olarak belirlemek amacıyla, kompozisyon ve faz analizini yapmak için numuneler XPS ve XRD ile (Şekil 4.2) karakterize edildi. XPS ile genel bir tarama (Şekil 4.3a) yapıldıktan sonra Mo ve C atomlarının yapmış olduğu bağların analizi için C 1s ve Mo 3d bölgesi yüksek çözünürlükte tarandı. Yüksek çözünürlüklü C 1s spektrumu (Şekil 4.2d) iki ayrı trende uygun bir şekilde oturtulmuştur. 284,2 eV’deki pik Mo-C bağı, 284,3 eV’deki pik ise sp<sup>2</sup> hibritleşmiş C-C bağı temsil etmektedir [81]; bu da Mo<sub>2</sub>C ile beraber grafenin de bakır yüzeyinde oluştuğunu göstermektedir. Buna ek olarak yüksek çözünürlüklü Mo 3d spektrumu Mo’nun 3 ayrı haline (Mo<sup>+2</sup>, Mo<sup>+2</sup>, Mo<sup>+6</sup>) dekonvole edilmiştir. 228 ve 231,2 eV’deki Mo-C bağlarından kaynaklanan piklere ek olarak 228,4, 232,2, 232,7, 235,5 eV’deki pikler Mo<sup>+4</sup> (MoO<sub>2</sub>) ve Mo<sup>+6</sup>’ya (MoO<sub>3</sub>) aittir [81], [82]. Numune, üretildikten 3-4 gün sonra XPS analizine götürüldüğü ve bu süre zarfında hava ortamında saklandığı için kristallerin yüzeyi oksitlenmiştir. Neticede, yüksek çözünürlüklü C 1s ve Mo 3d spektrumu grafen ile beraber Mo<sub>2</sub>C’nin sentezlendiğini belirtmektedir.

Sentezlenen kristallerin fazını ve kristal yapısını belirlemek amacıyla numuneler XRD ile karakterize edildi. Şekil 4.2b, Cu üzerindeki heteroyapıların XRD kırınım desenini göstermektedir. 37.9° ve 39.2°deki kırınım pikleri yüksek derecede kristal yapıya sahip ortorombik yapılı  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C'nin oluştuğunu belirtmektedir [5].  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C yapısında Mo atomları hegzagonal sıkı paket pozisyonlarından hafif kaymış durumdadır ve C atomları da Mo'ların arasında sekizyüzlü boşlukları (octahedral voids) doldurur (Şekil 4.3).  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C fazının oluşumu onun bu sentez sıcaklığında (1090 °C) diğer Mo<sub>2</sub>C fazlarından daha kararlı olmasına atfedilebilir [6]. Ayrıca XPS'de saptanan Mo-O bağlarına rağmen kırınım deseninde oksit ile ilintili bir pikin olmayışı kristallerin sadece yüzeyinin oksitlendiğini ifade etmektedir.



Şekil 4.2: Bakır alttaş üzerinde 1090 °C'de 30 dk'da atmosferik basınçta büyütülen grafen/Mo<sub>2</sub>C hibrit yapıların XPS genel taraması (a), XRD deseni (b), yüksek çözünürlüklü Mo 3d (c) ve C 1s (d) XPS spektrumu.



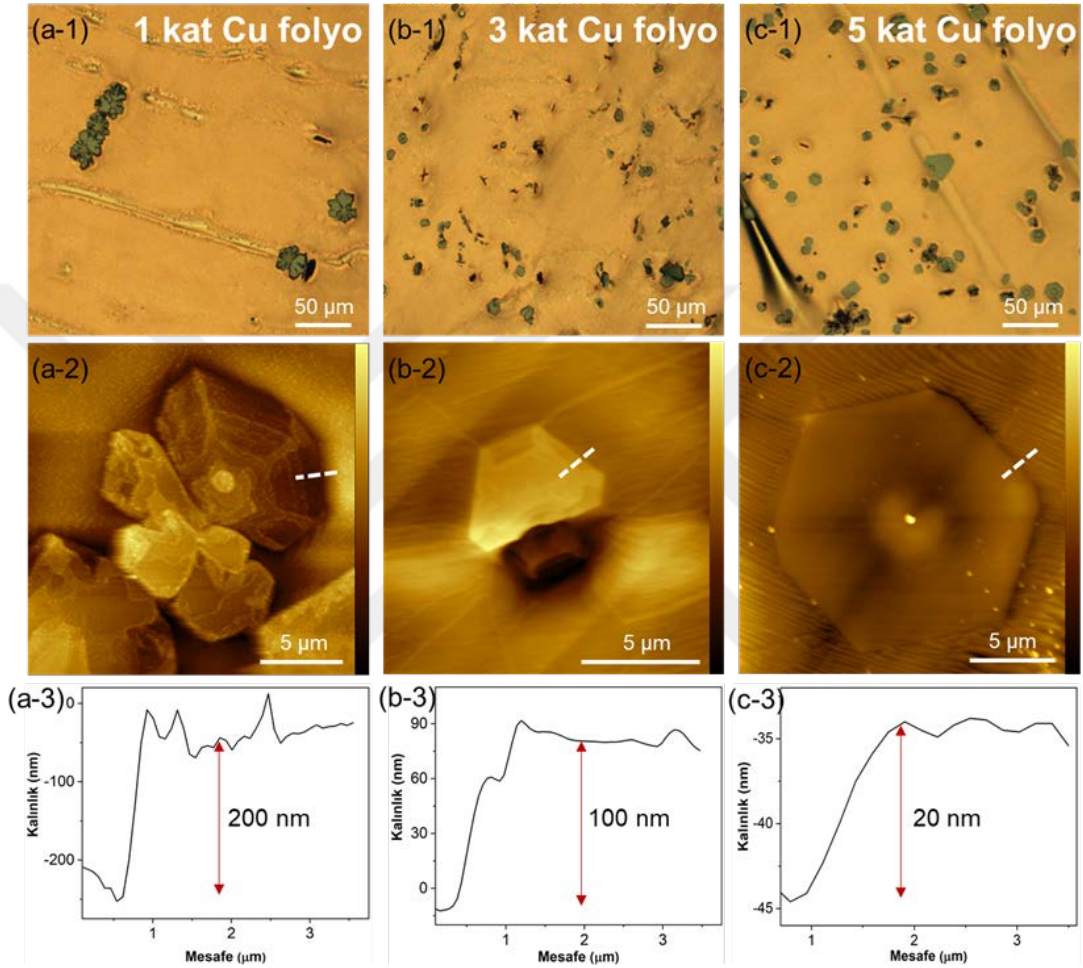
Şekil 4.3:  $\alpha$ -  $\text{Mo}_2\text{C}$ 'nin (a) birim hücresi,  $2 \times 2$  süper hücrenin (b) (001), (c) (101) düzlemlerinin görünümü

Oluşan yapıların incelenmesi sonucunda dikkat çeken diğer bir husus, oluşan  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerinin morfolojisidir. Önceki çalışmalardan  $\text{Mo}_2\text{C}$ 'nin kararlı yüzeyinin altıgen görünümde olduğu bilinmektedir [7]. Bu sebeple  $\text{Mo}_2\text{C}$ 'nin gelişigüzel dallanmış yapısı (çiçeksi şekil) 2B büyüme mekanizmasından önemli ölçüde saptığını belirtmektedir. Kristal yüzeyi ne kadar sıkı paketlenirse boşta kalan bağların yoğunluğu (dangling bond) ve yüzeyin spesifik Gibbs serbest enerjisi o kadar az olacaktır [83]. Bu yüzden kristal büyüme aşamasında pürüzlü kenarlarda kusur oluşumu düz kenarlara oranla çok daha kolay gerçekleşeceği için fraktal yapı tercih edilmemektedir. Benzer bir şekilde, kristal katmanlarının optik mikroskop (Şekil 4.1b-2) altında dahi belirgin olması büyüme mekanizmasının 2B'den 3B'ye evrildiğini belirtmektedir. Kompakt ve ultra ince  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerin sentezi farklı bir strateji gerektirmektedir; bu da bir sonraki bölümlerinde tartışılacaktır.

## 4.2 Bakır Alttaş Katman Sayısının Etkisi

Daha önce de bahsedildiği üzere bu proseste Cu katmanı Molibden atomlarının difüzyon ile kontrollü olarak yüzeye taşınmasını sağlamaktadır. Yani Cu katmanı, bir nevi yüzeyde karbon atomlarıyla buluşacak olan Mo atomlarının miktarını belirleyen bir vana görevi görmektedir. Dolayısıyla  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerinin kalınlığını kontrol etmede Cu katman kalınlığının önemli bir rol oynayacağı açıktır. Bakır katalizör katman sayısının üretilen hibrit yapılarıdaki  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerine olan etkisini araştırmak amacıyla deneyler 1, 3 ve 5 kat bakır folyo üzerinde gerçekleştirildi. AFM analizi (Şekil 4.4a-2, a-3) sonuçlarından anlaşılacağı gibi deney #2 parametreleriyle 1 kat bakır folyo yüzeyinde büyüyen  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristaller yaklaşık 200 nm kalınlıktadır. İlk defa

Geng vd.'nin çalışmasında [65] gösterildiği gibi kristallerin kalınlığı bakır folyo katman sayısı ile ayarlanabilmektedir. Şekil 4.4'de görüldüğü üzere daha kompakt şekilli ve ince kristaller ancak eriyik bakırın kalınlığı arttıkça sentezlenebilmektedir. Diğer parametreler sabit iken sadece bakır kalınlığını 5 kata çıkararak ortalama 20-30 nm kalınlığında, çoğunlukla altıgen  $\alpha$ - Mo<sub>2</sub>C kristaller sentezlenmiştir (Şekil 4.4c-3).

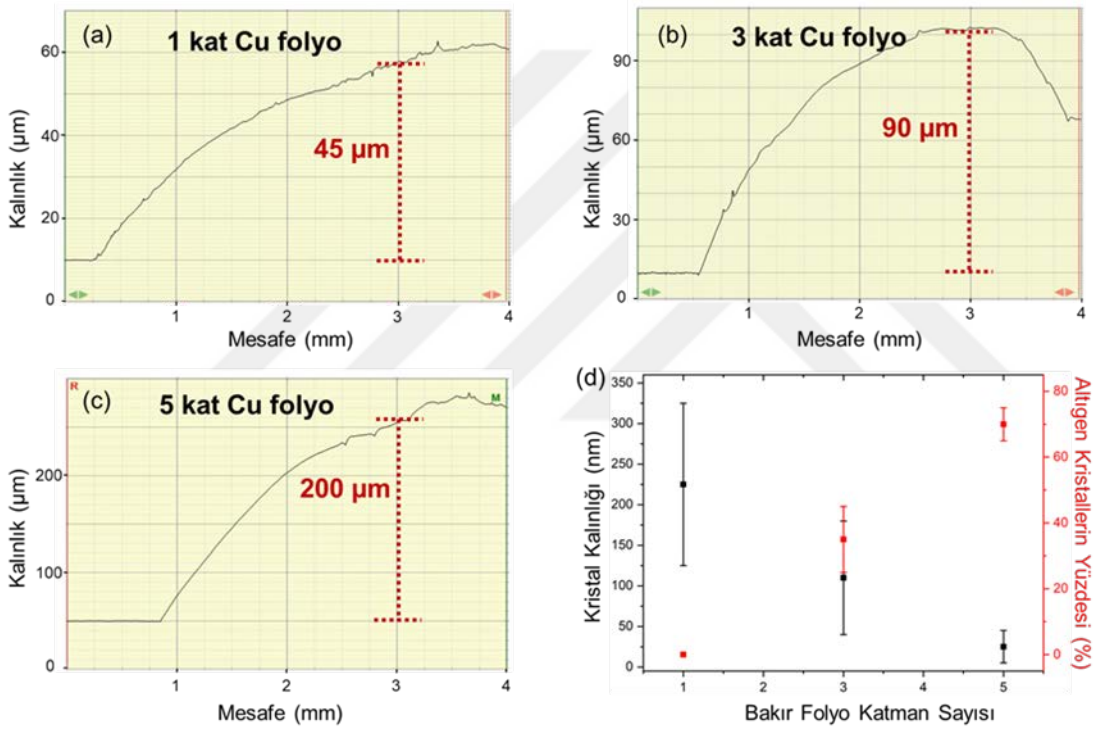


Şekil 4.4: Bakır folyo katman sayısı artırılarak Mo<sub>2</sub>C kristallerin kalınlığının, çekirdeklenme yoğunluğunun ve morfolojilerinin manipüle edilmesi. 1 (a), 3 (b) ve 5 (c) kat bakır folyo üzerinde büyüyen kristallerin (1) OM görüntüsü, (2) AFM görüntüsü, (3) kalınlık profili.

Geng vd. bakır alttaş kalınlığının kristallere olan etkisini şu şekilde açıklamışlardır: Kristal kenarlarındaki Mo yüzey atomlarının termodinamik açıdan uygun pozisyon almak için gereken zamanları Mo difüzyon yolunun (sıvı bakır) uzatılmasıyla arttırılmıştır. Daha kalın bir bakır katmanının içinden difüzlenip yüzeye çıkan Mo atomlarının önceden oluşmuş bir kristale katılması için gereken zaman daha fazladır. Bu durum da Mo atomlarının dikey yönlü hareketle kristale ek katmanlar oluşturmak

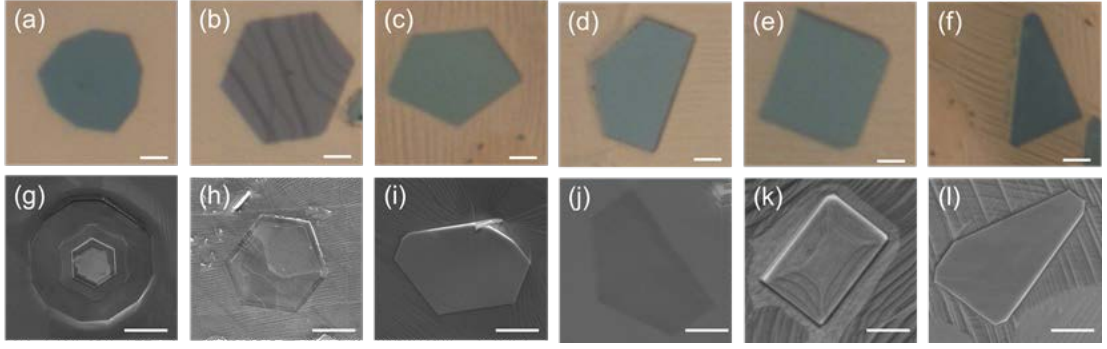
yerine kristallere lateral yönde katılımının adım adım sağlanmasına sebep olur. Diğer bir deyişle, termodinamik açıdan kararlı, ultra ince 2B motiflerin oluşması için kristale önceden bağlanmış atomların uygun pozisyon (düşük enerjili) alması için yüzey atomlarının bu kristallere yavaş yavaş katılmaları gerekmektedir.

Aynı şekilde, kristallerin kenar şekilleri (altıgen, dendritik, çiçeksi vb.) sıvı bakır içerisinden difüzleneren Mo kinetiği ile ilintilidir; bakır kalınlığı arttıkça Mo<sub>2</sub>C yüzey kristalleşmesi termodinamik dengeye ulaşır ve altıgen morfolojide kristaller büyür (Şekil 4.4c-2). 1, 3 ve 5 kat bakır folyo kullanılarak elde edilen numunelerin bakır kalınlığı ölçümü optik profilometre ile yapılmıştır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5: 1 (a), 3 (b) ve 5 (c) kat bakırın kalınlık tayini için yapılan optik profilometre sonuçları. Bakır folyo katman sayısının değişimiyle manipüle edilen kristal kalınlığını ve altıgen kristal yüzdesini gösteren grafik (d).

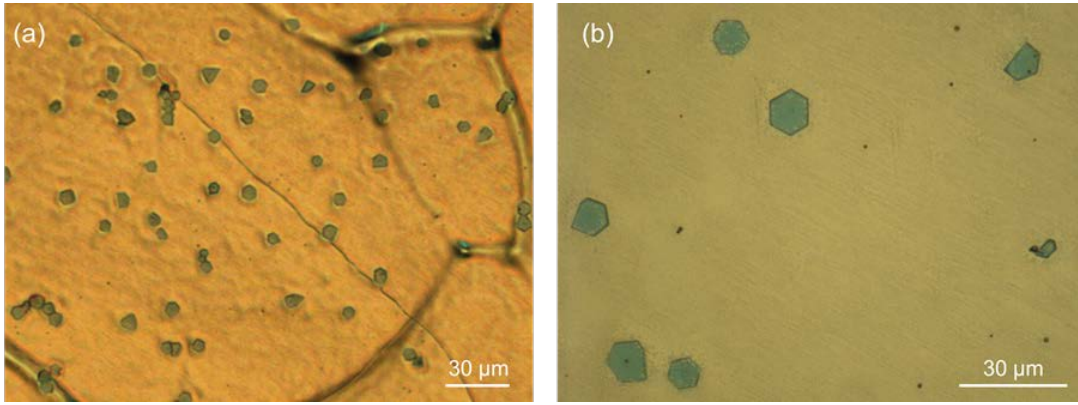
1 kat bakır folyo yüzeyinde sentezlenen 2  $\mu\text{m}$  eşeksenli yapılarla 20  $\mu\text{m}$  uzunluğunda ve 2  $\mu\text{m}$  genişliğinde kolumnar yapıdaki kristallerden farklı olarak 5 kat bakır folyo üzerinde büyütülen kristallerin, yanal büyüklükleri 20  $\mu\text{m}$ 'lara ulaşırken, neredeyse hepsinin kenarları keskin hatlara sahiptir ve büyük bir kısmı düzenli şekillidir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6: Deney #4 parametreleriyle 5 kat bakır folyo yüzeyinde sentezlenen Mo<sub>2</sub>C kristallerin (a-f) OM görüntüleri, (g-l) SEM görüntüleri. OM ve SEM görüntülerindeki kristaller aynı değildir. Ölçek çubukları 2 µm’u göstermektedir.

Bakır katalizör kalınlığı Mo<sub>2</sub>C kristallerin kalınlığını ve morfolojisini manipüle ettiği gibi kristallerin çekirdeklenme yoğunluğunu da önemli ölçüde etkilemektedir. Şekil 4.4’den, 1, 3 ve 5 kat bakır folyo üzerindeki Mo<sub>2</sub>C kristallerin çekirdeklenme yoğunluğu sırasıyla  $7,5/10^5$ ,  $40/10^5$ ,  $95/10^5$  µm<sup>2</sup>’dir. Mo<sub>2</sub>C çekirdeklenme yoğunlukları OM ile 300 x 300 µm<sup>2</sup>’lik 4 farklı bölgeden hesaplanmıştır. Bakır kalınlığının artışı sıvı bakır içerisindeki karbon miktarını neredeyse hiç değiştirmeyeceğinden (karbonun bakır içerisindeki çözünürlüğü çok düşük [84]) çekirdeklenmeyi bu denli arttıran faktör bakır yüzeyindeki Mo atomlarının süperdoygunluğudur denilebilir. Mo üzerinde 1 kat bakır folyo olduğu durumda Mo atomlarının difüzyon yolu kısa olacağı için kristal büyüme evresinin ilk aşamalarında sıvı katalizör yüzeyinde çok fazla miktarda Mo atomu olacaktır; bu da dendritik yapılı, 3B Mo<sub>2</sub>C yapıların oluşumuna neden olur. Fakat belli sayıda Mo<sub>2</sub>C çekirdeklenmesi gerçekleştiikten sonra 1 kat bakır az miktarda Mo çözebildiğinden yüzeydeki Mo atomları az doymuş duruma geçeceklerdir. Bu da kristallerin çekirdeklenme hızını iyice yavaşlatacaktır. Diğer taraftan, 5 kat bakırın çözebileceği Mo miktarı çok daha fazla olacağı için yüzeydeki Mo atomları az doymuşluğa ulaşamayıp çekirdeklenme yoğunluğunun artışına sebep olmaktadır.

Düzenli şekilli Mo<sub>2</sub>C kristalleri büyütmede hem maliyeti azaltmak hem de işlemi kolaylaştırmak adına, bakır folyo katman sayısını arttırmak ve üst üste 5 kat 25 µm bakır folyo koymak yerine 125 µm kalınlığında bakır folyo (1 kat) kullanılarak işlem tekrarlanmıştır. Bu şekilde termodinamik açıdan kararlı ve düzenli morfolojide kristallerin kalın bakır folyo üzerinde daha az sarf malzeme kullanılarak sentezlenebileceği gösterilmiştir. (Şekil 4.7)



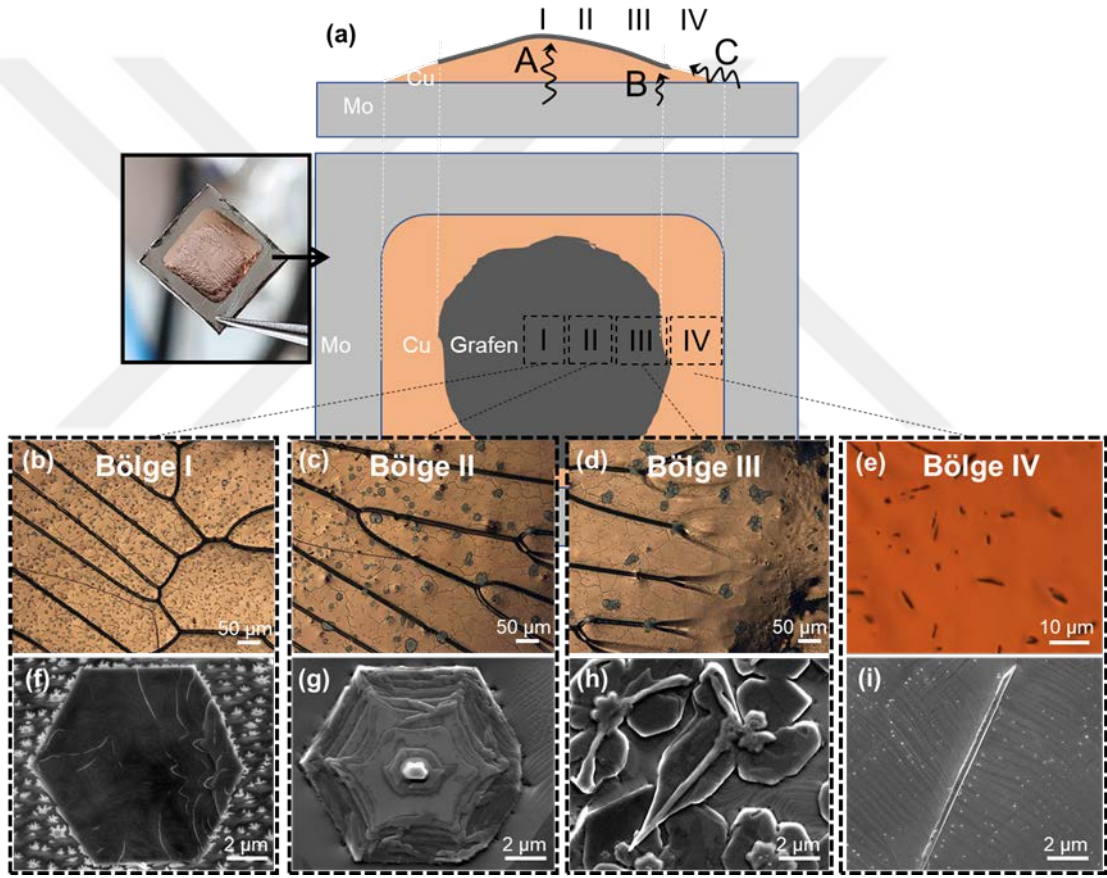
Şekil 4.7: 125 µm kalınlığındaki bakır folyo (1 kat) yüzeyinde sentezlenen düzenli şekilli Mo<sub>2</sub>C kristallerin farklı büyütme ölçeklerindeki OM görüntüleri. (a) 200x, (b) 500x.

### 4.3 Mo<sub>2</sub>C Kristallerin Bakır Yüzeyindeki Dağılımı

Büyütme işleminden sonra elde edilen, Mo folyo üzerindeki bakırın optik profilometre sonuçlarından (Şekil 4.5) görüleceği üzere sıvı bakırın molibden folyoyu ıslatma şekli, Mo üzerindeki Cu katmanının kalınlığının düzenli (uniform) olmamasına, dolayısıyla Cu yüzeyindeki Mo<sub>2</sub>C kristallerinin kalınlık ve morfoloji açısından homojen olmayan dağılımına sebep olmaktadır (Şekil 4.8). Bakırın ortasında büyüyen Mo<sub>2</sub>C'ler (bölge I) boyut olarak küçük ve düzenli kenar morfolojilerine sahip olmasına rağmen kenar bölgelere gidildikçe kristallerin yanal boyutları büyümekte ve şekilleri termodinamik dengedeki hallerinden (altıgen) iyice sapmaktadır. Kristallerin bakır yüzeyindeki makroskobik açıdan düzensiz dağılımlarını açıklamak için Mo atomlarının olası difüzyon yönlerinin incelenmesi gerekir (Şekil 4.8a). Temel olarak, Mo atomlarının üç farklı difüzyon yolu vardır: Bakırın kalın olduğu bölgeden hacimsel yayılım (bulk diffusion) (A), bakırın ince olduğu bölgeden hacimsel yayılım (B) ve hacimsel yayıma kıyasla çok daha düşük enerji gerektiren bakır üzerindeki yüzey difüzyonu (C). Bakır yüzeyinin ortasında büyüyen Mo<sub>2</sub>C kristaller (bölge I) maksimum 5 µm yanal boyuta sahiptir ve kenar morfolojileri simetriktir. Bu bölgede büyüyen kristallerin Mo kaynağı Şeki 4.8a'da gösterilen üç difüzyon yolunu da ayrı ayrı kateden atomlardır. Fakat Mo atomunun yüzeyde grafen varlığında sıvı bakır içerisinden grafen üzerine çıkması için gereken arayüzey difüzyonu aktivasyon enerjisi çok yüksek olduğundan (~20 eV), bunlar ekseriyetle alttaşın kenarlarından grafen yüzeyine çıkıp yüzey difüzyonu (2.5–3 eV) ile orta bölgelerde büyüyen



kristallere katılır. Bu yayılım yolunun da nispeten uzun olması atomların orta bölgede yer alan önceden oluşmuş kristallere yavaş yavaş bağlanmasına ve termodinamik açıdan kararlı kristallerin büyümesine neden olur. Öte yandan, bakır yüzeyinin kenar bölgelerinde çekirdeklenen  $\text{Mo}_2\text{C}$ 'lere bağlanan Mo atomları çok daha kısa bir yol katettiğinden düzensiz şekilli ve yanal boyutu yaklaşık  $30 \mu\text{m}$  olan 3B yapıların oluşumuna sebep olmaktadır. Bu bölgede büyüyen kristallerin katmanları optik mikroskop altında dahi belli olmaktadır; bu durum da o bölgede evrilen kristallerin 2 boyutlu büyüme mekanizmasından uzaklaştığını göstermektedir. Bu nedenle, bu bölümden sonra gösterilen bütün sonuçlar bakır yüzeyinin merkezinden alınmıştır.



Şekil 4.8: Deneysel #5 parametreleriyle sentezlenen heteroyapıların bakır yüzeyinde dağılımı. Dağılımın (a) şematik çizimi ve çizimde belirtilen yerlerden alınan (b, c, d, e) OM, (f, g, h, i) SEM görüntüleri

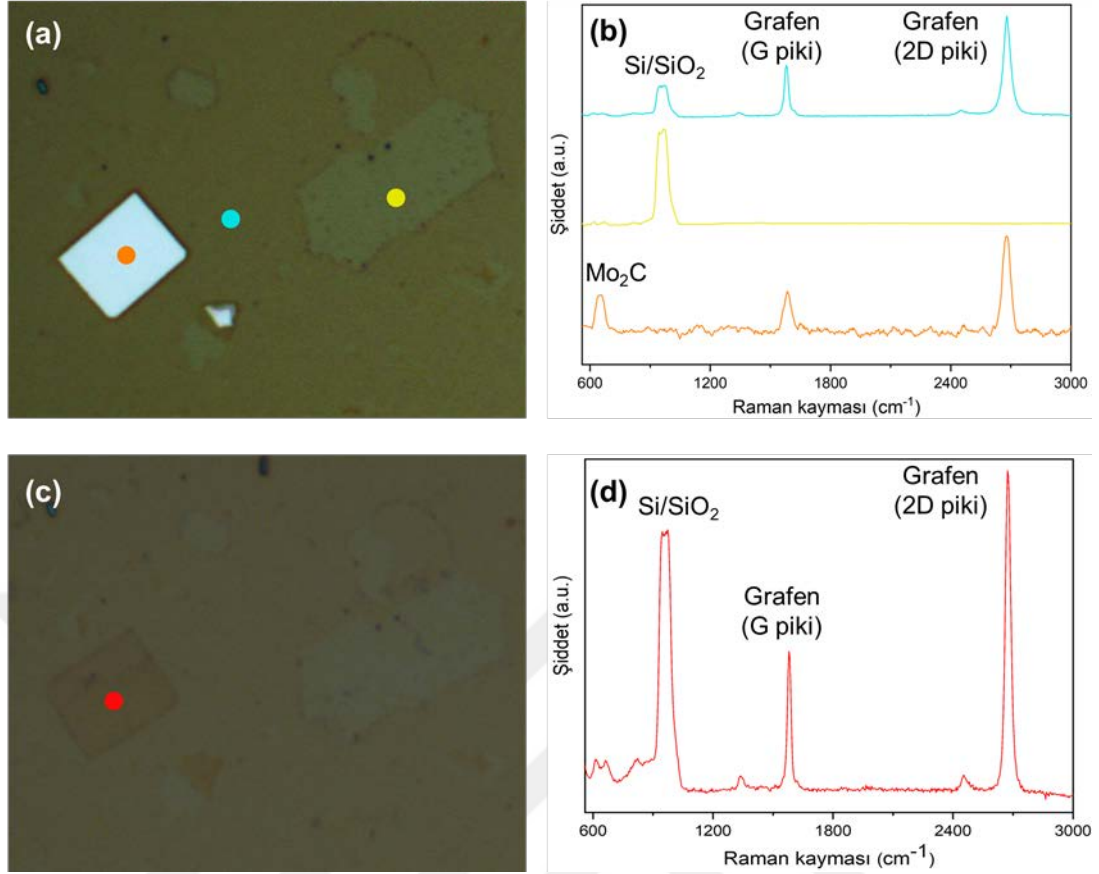
Bakır altaş yüzeyinde, özellikle en kenar bölgelerde kolumnar yapıların büyüdüğü gözlemlenmiştir (Şekil 4.8e, i). Bunlardan alınan EDAX verilerine göre bu yapılar fazlasıyla Mo içermektedir. Ayrıca, büyütme aşamasında  $\text{CH}_4$  geçirilmediğinde  $\text{Mo}_2\text{C}$

ile beraber bu yapıların da oluşmadığı gözlemlenmiştir. Yukarıdaki sonuçların ışığında, bu oluşumların büyüme mekanizması şu şekilde açıklanabilir: Mo atomları daha çok bakır kenarlarından yüzeye difüzyonla orta bölgeye doğru yayıldığından kenar bölgelerdeki Mo atomları çok hızlı bir şekilde bu yapılara bağlanırlar. Bu da stokiyometrik olmayan (non-stoichiometric)  $Mo_xC_y$ 'lerin evrilmesine sebep olabilir.  $CH_4$  geçirilmediği durumda bu yapıların oluşmaması yukarıda sunulan hipotezi daha da kuvvetlendirmektedir. Önce bakırın içinde çözünüp daha sonra segregasyonla Mo atomları bakır yüzeyinde C olmadığı durumda  $Mo_2C$  veya bu sütunsu yapıları oluşturamamaktadır.

#### 4.4 Grafen ve $Mo_2C$ Arasındaki Pozisyonel İlişki

Grafenin  $Mo_2C$  kristallere göre olan pozisyonu bu heteroyapıların büyüme mekanizmasını, yapısını ve morfolojisini etkilemektedir [7], [10]. Literatürde yer alan çalışmalarda  $CH_4/H_2$  gaz akış oranının, bu tez çalışması kapsamında kullanılan sistemden geçirilen gaz akış oranına benzer olduğu durumlarda ( $>1/200$ ) sadece grafen/ $Mo_2C$  heteroyapılarının olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmalarda grafenin  $Mo_2C$ 'ye göre olan pozisyonu farklı şekillerde belirtilmişse de, bütün çalışmalar yüksek  $CH_4/H_2$  gaz akış oranında ( $>1/200$ )  $Mo_2C$  kristalleri yerine grafen/ $Mo_2C$  hibrit yapıların büyüdüğünü vurgulamışlardır. Buna karşılık, bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda heteroyapılarla beraber  $Mo_2C$  kristallerinin de (saf  $Mo_2C$ ) büyüdüğü gözlemlenmiştir.

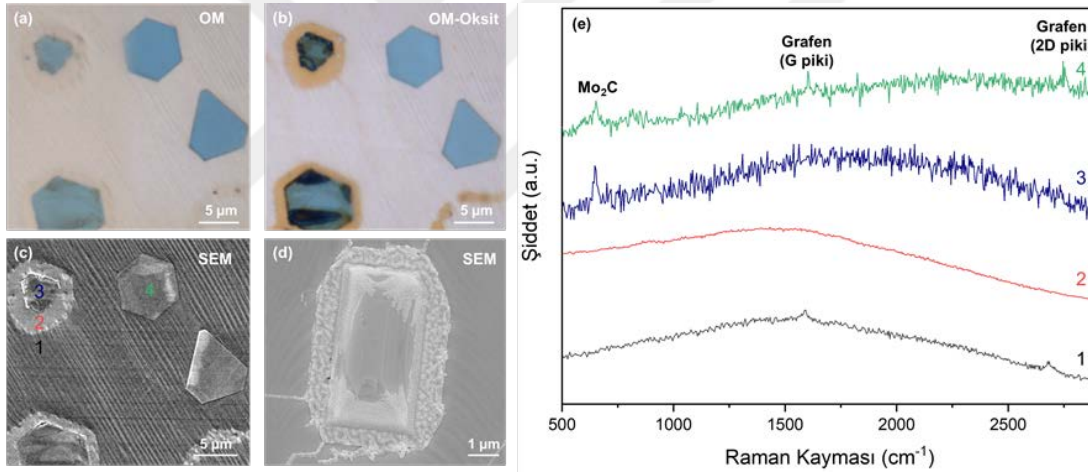
Pozisyonel ilişkinin belirlenmesi için deney #4 parametreleriyle 5 kat bakır folyo üzerinde sentezlenen numuneler Si/SiO<sub>2</sub> alttaşa transfer edilip Raman Spektroskopi analizi yapılmıştır. Şekil 4.9'da turuncu bölgeden alınan Raman spektrumu  $Mo_2C$  (650  $cm^{-1}$ ) ile beraber grafenin (1580 (G), 2680  $cm^{-1}$  (2D)) de oluştuğunu göstermektedir. Bu spektrumda Si/SiO<sub>2</sub> pikinin olmayışı, lazerin  $Mo_2C$  kristalinin altından veri alamadığını; yani grafenin kristalin üzerinde büyüdüğünü kanıtlar niteliktedir. Ayrıca mavi nokta ile işaretlenmiş bölgeden elde edilen Raman Spektroskopi sonucu grafenin sadece  $Mo_2C$  kristallerinin üzerinde değil yan taraflarında da büyüdüğünü belirtmektedir. Grafen spektrumundaki 2D/G şiddet oranının 2,87 ve 2D pikinin yarı yükseklikteki tam genişliğinin (FWHM) 35  $cm^{-1}$  olması sentezlenen grafenin tek katmanlı olduğunu belirtmektedir [85], [86].



Şekil 4.9: Grafen ve Mo<sub>2</sub>C arasındaki pozisyonel ilişki. Si/SiO<sub>2</sub> alttaşa aktarılmış heteroyapıların (a) OM görüntüsü, (b) işaretli yerlerden alınan Raman spektrumu, a'daki kristalin asit ile ortamdaki uzaklaştırıldıktan sonraki OM görüntüsü (c) ve işaretli yerden alınan Raman spektrumu (d).

İlginç bir şekilde, sentezlenen yapıların ıslak kimya yöntemi ile transferi sırasında bazı Mo<sub>2</sub>C kristallerin düştüğü farkedilmiştir (Şekil 4.9a). Bu bölgelerden toplanan Raman Spektroskopi verisine göre (Şekil 4.9a'daki sarı nokta) transfer sırasında düşen Mo<sub>2</sub>C kristalin altında grafen büyümemiştir (Şekil 4.9b). Yukarıdaki sonuçlara göre grafen, kristallerin altında değil üstünde büyümektedir. Fakat üzerinde grafen büyüyen Mo<sub>2</sub>C kristalin (Şekil 4.9a'daki turuncu nokta ile gösterilen) altında grafen olup olmadığı buradan anlaşılamamaktadır. Bu sebeple Şekil 4.9a'daki kristal 1M Fe<sub>3</sub>Cl solüsyonunda uzun süre bekletilip Si/SiO<sub>2</sub> alttaştan ayrılmıştır (Şekil 4.9c). Bu bölgeden alınan Raman spektrumu (Şekil 4.9d) grafenin bu kristalin altında da büyüdüğünü gözler önüne sermiştir. Bu sonuçlar grafenin bu kristalin hem altında hem de üstünde büyüdüğünü belirtmektedir. Grafen/Mo<sub>2</sub>C/grafen sandviç yapısı, literatürde henüz gösterilmemiş bir bulgu olduğundan bu sonucun hem bilimsel, hem de teknolojik açıdan büyük ilgi çekebileceği düşünülmektedir.

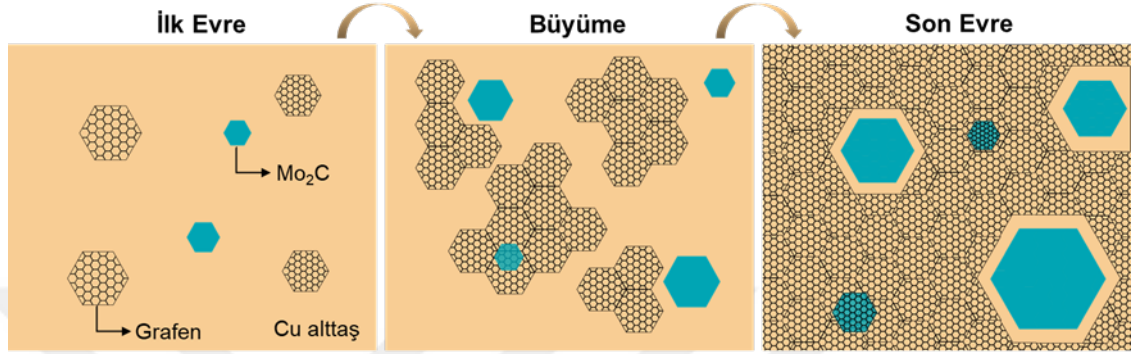
Yukarıda bahsi geçen, bakır üzerinde tek adımda büyüyen iki farklı yapının (Cu yüzeyinde  $\text{Mo}_2\text{C}$  ve grafen/ $\text{Mo}_2\text{C}$ /grafen sandviç yapı) yayımlanan çalışmalarda bahsedilmemesi üzerine bu yapıların çekirdeklenme ve büyüme mekanizmaları tez çalışması kapsamında detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Şekil 4.10'daki OM ve SEM görüntüleri bu iki yapıyı da aynı çerçevede gözlemlene imkanı sunmaktadır. Şekil 4.10b, a'daki bölgenin oksitlendikten sonra alınmış OM görüntüsüdür. Grafen yoksunluğundaki oksitlenmiş bakır yüzeyi, grafen devamlılığının karakterizasyonunun hızlıca yapılmasına olanak sağlar. Şekil 4.8b'deki kristal etrafındaki turuncu bölge bakır oksiti, beyaz bölge ise grafen sayesinde oksitlenmeden korunan grafen kaplanmış bakırı göstermektedir. Oksitlenmiş numunenin OM (Şekil 4.10b) ve SEM görüntüsünde (Şekil 4.10c) numaralandırılmış yerlerden alınan Raman spektrumu (Şekil 4.10e)  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerinin (bakır yüzeyinde) ve grafen/ $\text{Mo}_2\text{C}$ /grafen sandviç yapının tek adımda büyüdüğünü ifade etmektedir.



Şekil 4.10: 1090 °C'de 30 dk büyütme süresi ile sentezlenen  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerinin ve grafen/ $\text{Mo}_2\text{C}$ /grafen sandviç yapıların oksitlenmeden önceki (a) OM, (c) SEM, oksitlendikten sonraki (b) OM, (d) SEM görüntüsü ve (c) figüründe numaralandırılmış yerlerden alınan Raman spektrumu (e).

Bu iki yapının büyüme mekanizması şu şekilde açıklanabilir: 1090 °C'de bakır eridikten sonra geçirilen  $\text{CH}_4$ 'ün dekompozisyonu ile beraber  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristalleri ve grafen birbirlerinden tamamen bağımsız, bakır alttaş yüzeyinde rastgele pozisyonlarda çekirdeklenme başlatır. Bakır yüzeyinde büyüyen  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristali (Şekil 4.10c-#3) grafenin yayılmasını ve birleşmesini engeller. Grafen taneleri  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerinin olduğu bölgelere yayılamadığından bu kristallerin üstünde de büyüyemez (Şekil 4.10e-#3). Diğer taraftan, grafen büyüdükçe Mo ve C atomlarının Cu yüzeyinde

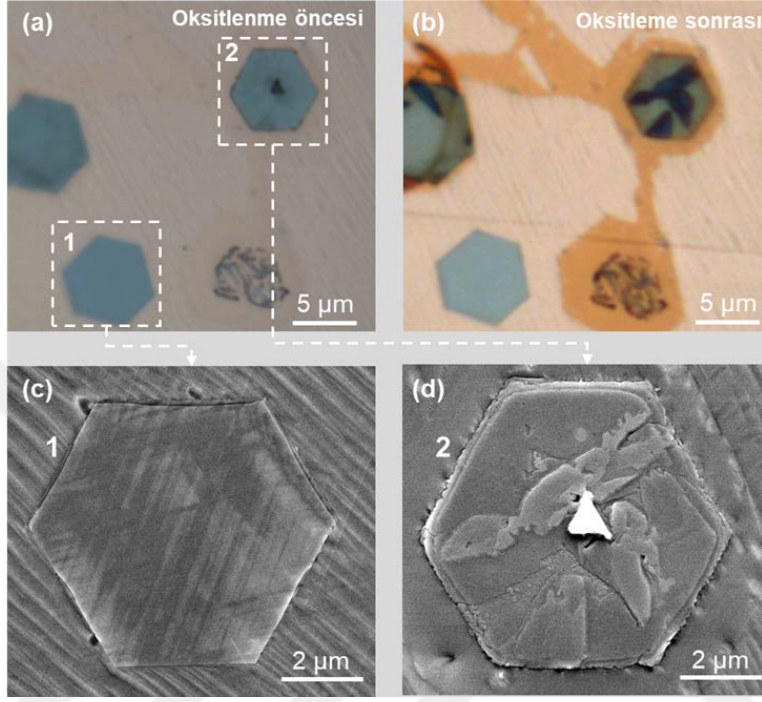
kümelenecek ve çekirdeklenme başlatacak alanı fazla kalmadığından,  $\text{Mo}_2\text{C}$ , grafen üzerinde de çekirdeklenir. Bakır yüzeyinde oluşan  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerin tersine, grafen, halihazırda grafen yüzeyinde büyüyen  $\text{Mo}_2\text{C}$ 'nin üzerinde de büyür.  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerin ve grafen/ $\text{Mo}_2\text{C}$ /grafen sandviç yapıların büyüme mekanizmasının daha rahat anlaşılması için büyüme şematığı Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11:  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerin ve grafen/ $\text{Mo}_2\text{C}$ /grafen sandviç yapıların büyüme mekanizmasını gösteren şematik.

Önceden de belirtildiği gibi bakır ve grafen yüzeyinde oluşan  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristaller morfoloji, kalite ve kalınlık açısından farklılık göstermektedir. Şekil 4.10a ve b sentezlenen yapıların sırasıyla oksitlenmeden önce ve sonraki OM görüntülerini göstermektedir. Şekil 4.12'deki SEM fotoğrafları (c, d), OM fotoğraflarındaki bölgede büyüyen kristallerdir. Oksitlenmiş numunenin OM görüntüsünden (Şekil 4.12b) bakır (#2) ve grafen (#1) yüzeyinde büyüyen  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristaller ayırt edilebilir. Bakır yüzeyinde oluşan  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristalinin (#2) morfolojisi düzensizdir ve keskin hatları yoktur (Şekil 4.12d). Aynı zamanda, bu kristalin katmanları elektron mikroskobu altında belirgindir; bu da 3B (dikey) büyümeye meyilli olduğunu ifade etmektedir. Buna rağmen, grafen yüzeyinde oluşan  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristali neredeyse kusursuz altıgen hatlara sahiptir ve bakır üzerinde büyüyen kristale kıyasla daha ince olduğu aşıkardır. Bu iki yüzeyde sentezlenen kristallerin bu denli farklılık göstermesinin sebebi büyüme mekanizmalarının değişkenliğidir. #2 kristaline katılan Mo atomları yığın bakır içerisinden hacimsel yayınımla difüzenip bakır yüzeyine çökelen atomlardır. Bu sebeple #2 kristalinin büyümesi Mo segregasyonuna bağlıdır. Diğer taraftan, Mo atomlarının yığın bakır içerisinden grafen yüzeyine çıkması yüksek aktivasyon enerjisi gereksiniminden dolayı (~20 eV) çok mümkün olamayacağı için bu atomlar kenar veya grafen kaplanmamış bölgelerden grafen yüzeyine çıkıp yüzey difüzyonu

ile önceden oluşmuş bir kristale adım adım bağlanırlar. Büyüme mekanizmasının segregasyon-limitli'den difüzyon-limitli'ye evrilmesi ve yüzey atomlarının grafen varlığında önceden oluşmuş kristale yavaş yavaş bağlanması, Mo<sub>2</sub>C kristallerin kararlı, düzenli morfolojide ve ince büyümesine sebep olur [7].



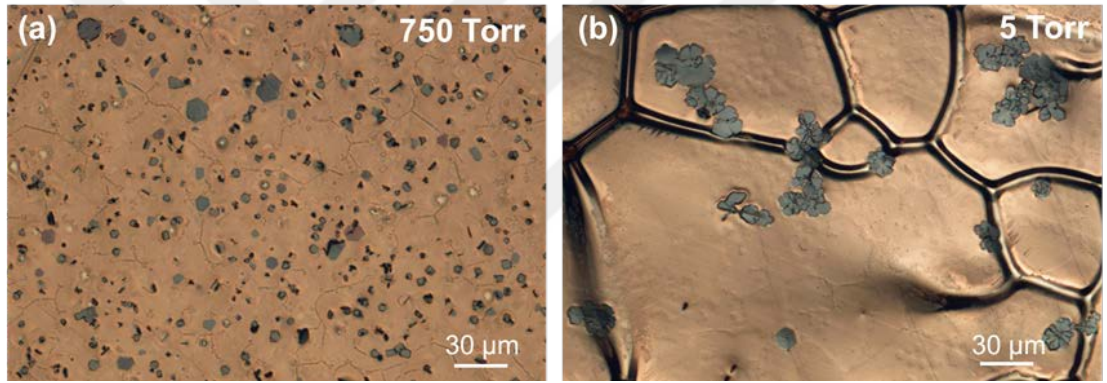
Şekil 4.12: Deney #4 parametreleri ile grafen (#1) ve bakır yüzeyinde (#2) oluşan Mo<sub>2</sub>C kristallerin oksitlenme öncesi (a) ve sonrası (b) OM görüntüleri. #1 (c) ve #2 (d) kristallerin oksitlenme öncesi alınan SEM görüntüleri.

Normal şartlar altında, grafende gerinme (strain) yokken, Raman spektrumundaki 2D pikinin pozisyonu 2680 cm<sup>-1</sup> olmalıdır. Bu pozisyondan kayma, grafenin gerindiğini ve eğer bir alttaş (SiO<sub>2</sub> veya Mo<sub>2</sub>C) üzerindeyse o alttaş ile arayüzey etkileşiminin olduğunu ifade eder [9], [10]. Kristallerin yanında büyüyen, Si/SiO<sub>2</sub> alttaşa aktarılmış grafenin Raman spektrumuna göre (Şekil 4.7b) 2D piki 2680 cm<sup>-1</sup>'dedir ve dolayısıyla bu bölgede oluşan grafenin gerinmediği çıkarımı yapılabilir. Diğer taraftan, Mo<sub>2</sub>C kristallerinin üzerinde büyüyen grafenin 2D piki 2676 cm<sup>-1</sup>'dedir ve Mo<sub>2</sub>C ile arasında arayüzey etkileşiminin olduğu düşünülebilir.

#### 4.5 Reaktör Basıncının Etkisi

Grafen/Mo<sub>2</sub>C hibrit yapıların büyüme koşullarını optimize etmek amacıyla deneyler düşük (5 torr) ve atmosferik (750 torr) reaktör basınçlarında yapıldı. Fırın içerisindeki

basınç, ısınma aşamasında (1080 °C) vakum pompa vanası ile manipüle edildi. Şekil 4.13a, b sırasıyla 750 ve 5 Torr ortam basıncında sentezlenen Mo<sub>2</sub>C kristallerini göstermektedir. OM sonuçlarına göre reaktör basıncı, sentezlenen yapıların çekirdeklenme ve büyüme mekanizmalarına önemli ölçüde etki etmektedir. Şekil 4.13b’de, düşük basınçta daha az sayıda α-Mo<sub>2</sub>C kristal çekirdekleşmesi görülmektedir. KBC ile bakır yüzeyinde grafen sentezini konu alan çalışmalardan bilindiği gibi, düşük basınç altında 1000 °C’de bakırın buharlaşma hızı çok yüksektir (4µm/h) [87], [88]. Bu değer bakırın erime sıcaklığının üzerine çıktığında (>1085 °C) artacağı öngörülebilir. Bakırın bu denli buharlaşması yüzeye tutunan Mo ve C atomlarının da bakır atomları ile beraber desorpsiyonuna sebep olacaktır. Dolayısıyla düşük basınçtaki çekirdeklenmenin az olması, Mo<sub>2</sub>C oluşumu için gereken reaktantların yüzeydeki konsantrasyonunun azalması ile açıklanabilir.

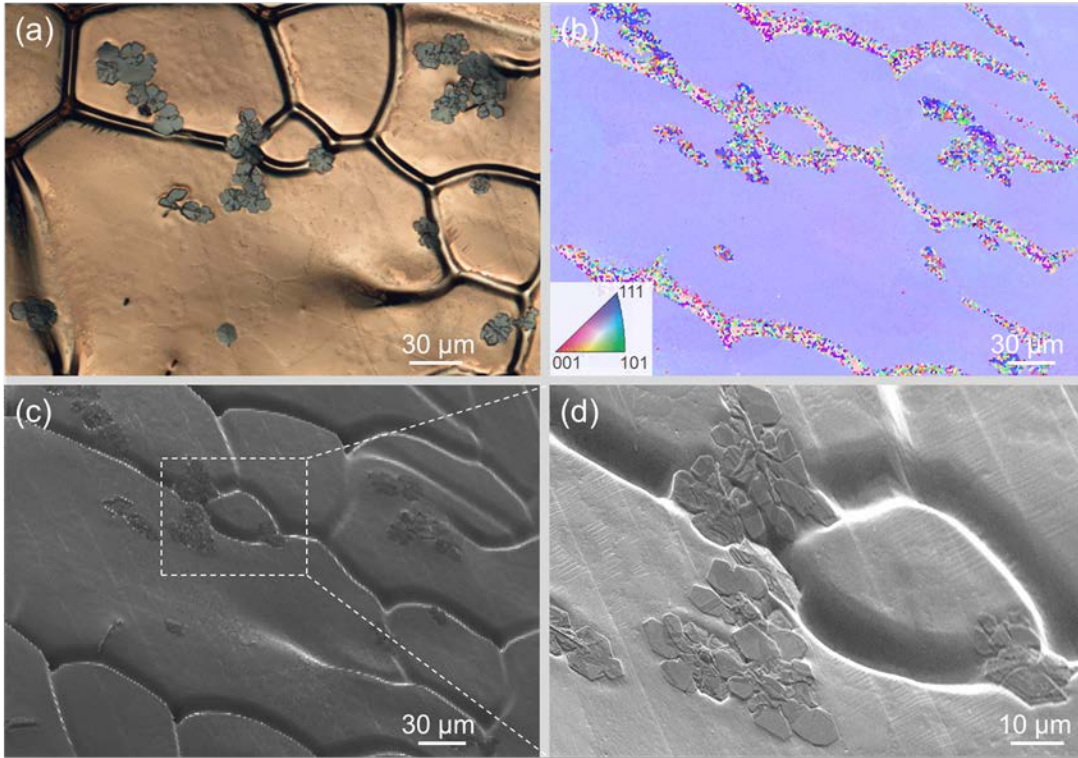


Şekil 4.13: 750 (a) ve 5 (b) Torr ortam basıncında sentezlenen Mo<sub>2</sub>C kristallerin OM görüntüleri.

Diğer bir dikkat çeken nokta, bakır yüzeyinde oluşan oluklardır (groove) (Şekil 4.13b). Literatürde, bu oluklar bakır yüzeyini eriterek yapılan grafen büyütmelelerinde de, bakır yüzeyinde görülmüş ve oluşum mekanizmaları yorumlanmıştır. Pakhnevich’e göre [89], bu oluklar sıvıdaki safsızlıklarından kaynaklanmaktadır. Daha düşük kristalleşme sıcaklığına sahip olan parçacıklar (empüriteler) katılaşma sırasında katı/sıvı arayüzeyine segrege olurlar ve bu da olukların oluşmasına sebep olur.

Bizim çalışmamızda da, literatüre paralel olarak, Şekil 4.13b’deki bölgenin EBSD çalışmaları, bu olukların tane sınırları olmadığını göstermiştir (Şekil 4.14b). EBSD çalışmaları kapsamında alınan SEM görüntüleri açıktır ve oluklar açıkça görülmektedir (Şekil 4.14c, d). Diğer bir dikkat çekici nokta ise oluşan Mo<sub>2</sub>C

kristalleri ile bu oluklar arasındaki pozisyonel ilişkidir.  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristalleri eriyik bakır yüzeyinde oluştuğundan, yani oluk yapısı bu kristallerden daha sonra oluştuğundan, kristallerin bu oluklardan çekirdeklendiğini düşünmek doğru olmayacaktır. Fakat kristallerin ve olukların aynı bölgelerde oluşması sıvı bakırın ve  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerin benzer kaynaklardan çekirdeklenmeye başladığını düşündürmüştür. Önceden de bahsedildiği gibi olukların oluşum mekanizması safsızlıkların o bölgelerde yoğun olması ile ilgilidir. Bu safsızlıklar bakır kristalleşmesi için çekirdeklene yeri olarak davrandığı gibi  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristalleri için de aynı görevi görüyor olabilirler.



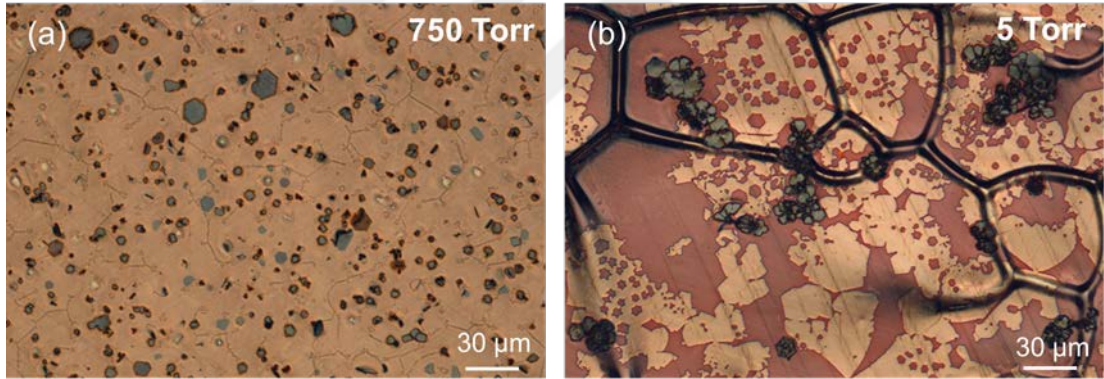
Şekil 4.14: 5 Torr reaktör basıncında sentezlenen numunenin (a) OM görüntüsü, a figüründeki bölgenin (b) EBSD haritası, (c) SEM görüntüsü ve (d) c figüründe belirtilen bölgenin yüksek büyütmedeki SEM görüntüsü.

Ayrıca düşük basınçta büyütülen kristallerin dallanmış yapısı büyük bir olasılıkla yüzeydeki reaktantların kıtlığından ve kristal loblarının hızlı büyümesinden kaynaklanmaktadır. Yüksek basınçta çekirdeklene yoğunluğunun fazla olması sebebi ile yüzey atomlarının bağlanabileceği çok sayıda aktif pozisyon (active site) vardır ve kristal büyümesi adım adım ve yavaşça gerçekleşir. Öte yandan, düşük basınçta metan moleküllerinin absorpsiyon oranı düşük, Mo ve C atomlarının desorpsiyon hızı yüksek olduğundan yüzey atomlarının difüzyonu için gereken zaman



kısa olmasına rağmen atomlar yeni bir embriyo oluşturmak yerine (yüksek değerlerde aktivasyon enerjisi gerektiren) önceden oluşmuş bir kristale bağlanmayı tercih ederler. Bu da kristal büyümesinin çok hızlı gerçekleşmesine ve negatif eğrili (negative curvature), çiçeksi yapıda kristal desenlerinin evrilmesine sebep olur.

Oksitleme çalışmalarımız, KBC sistemindeki basıncın sadece Mo<sub>2</sub>C kristallerinin çekirdeklenme ve büyüme mekanizmalarını değil, grafenin oluşumunu da etkilediğini göstermiştir. Şekil 4.15a, b yüksek ve düşük basınçta üretilen numunelerin (Şekil 4.13a, b) 200 °C'de hava ortamında oksitlendikten sonraki OM görüntülerini göstermektedir. Önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi grafen yoksunluğunda oksitlenmiş bakır yüzeyi, grafenin yüzeyde nerelerde büyümediğini gösterir. 750 Torr basınç altında sentezlenen numunedeki grafen %99 oranında devamlı olmasına (bakır yüzeyinin orta bölgesinde-bölge I) rağmen 5 Torr reaktör basıncı altında büyütülen grafen taneleri birbirleri ile birleşmemektedir ve belirgin şekillerde (çiçeksi, altıgen, yıldızimsı vb.) dağlama desenleri içermektedir.



Şekil 4.15: 750 (a) ve 5 Torr reaktör basıncında sentezlenen numunenin oksitleme işlemi sonrası OM görüntüleri. Oksitlenmeden önceki görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir.

Mo<sub>2</sub>C çekirdeklenme yoğunluğunun az olması ile beraber grafenin de zor büyümesi hibrit yapıların oluşumu için gereken reaktantların yüzeydeki konsantrasyonlarının az olduğunu belirtmektedir. Bu durum da önceden belirtildiği gibi düşük basınç altında yüzey atomlarının desorpsiyonunun fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanında, rastgele yönelimli (unoriented), genellikle altıgen şekilli grafen dağlama desenleri KBC ile düşük basınçta ve sıvı bakır yüzeyinde grafen sentezini konu alan çalışmalardan bilinmektedir. Yazarlar sıvı bakır yüzeyinde sentezlenen grafenin dağlanmasını, dağlayıcıların (H<sub>2</sub> ve/veya ayrılmış H radikalleri) sıvı bakır yüzeyindeki

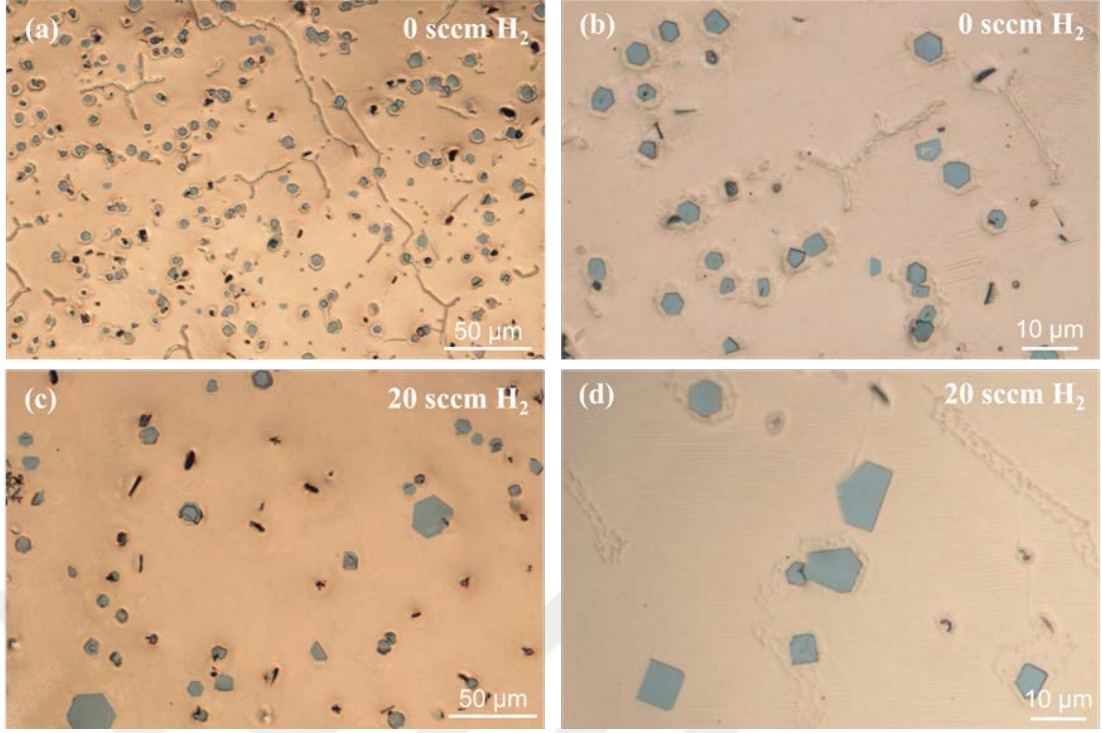
difüzyonunun daha kolay olmasına atfetmişlerdir [101]. Bu sebeple tez kapsamındaki çalışmalarda sıvı bakır yüzeyinde sentezlenen grafenin sadece düşük basınç koşullarında dağlanmasının sebebi dağlayıcıların yüzey difüzyonunun düşük basınçta daha kolay gerçekleşmesi olabilir.

Neticede kusursuz ve kompakt morfolojili grafen/Mo<sub>2</sub>C heteroyapıların KBÇ ile sentezi için reaktör basıncının çok düşük (5 Torr) olmaması esastır. Ayrıca, sistem basıncı düştükçe kristal morfolojisinin dallanmasının yanında çekirdeklenme yoğunluğunun azalması reaktör basıncı ayarlanarak düzenli şekilli, çekirdeklenme yoğunluğu az heteroyapıların bakır yüzeyinde büyütülebileceğini göstermektedir.

#### 4.6 H<sub>2</sub> ve Ar Akış Hızlarının Etkisi

KBÇ ile grafen sentezi çalışmalarından bilindiği üzere hidrojenin KBÇ sisteminde temel olarak iki rolü vardır: (i) CH<sub>4</sub> dehidrojenizasyonu ile aktif karbon atomlarının oluşumu için katalizör ve (ii) oluşan grafendeki, özellikle kusurlu kısımlardaki zayıf bağları kırarak kristal morfolojisini ve boyutlarını kontrol etmek için dağlayıcı reaktif ajan [77], [90]–[92].

Bu çalışmada da Mo<sub>2</sub>C kristal büyüme sırasında geçirilen hidrojen gazının etkisini görmek adına deneyler H<sub>2</sub> geçirilmeden ve 20 sccm H<sub>2</sub> akış hızında yapıldı. Büyüme esnasında H<sub>2</sub> geçirilen numunedeki Mo<sub>2</sub>C kristallerin yanal boyutları daha büyük ve çekirdeklenme yoğunluklarının daha az olduğu kaydedildi (Şekil 4.16). 1090 °C’de 30 dk CH<sub>4</sub> (0.5 sccm) ve H<sub>2</sub> (20 sccm) gaz akışı ile 30 µm genişliğine varan Mo<sub>2</sub>C kristalleri sentezlenebildiği görüldü (Şekil 4.16c). H<sub>2</sub> akış hızının artışıyla hızlanan kristallerin büyümesinin sebebi H<sub>2</sub>’nin CH<sub>4</sub> ayrışmasını kolaylaştırması ve yüzeydeki empürite atomlarını dağlayarak (remove/etch) reaktantların (Mo ve C) yüzey difüzyonunu hızlandırması olabilir. Tez kapsamında kullanılan KBÇ sisteminde geçirilebilen maksimum hidrojen akış hızı 20 sccm olduğundan daha fazla H<sub>2</sub> akış hızlarında deney yapılamadı.

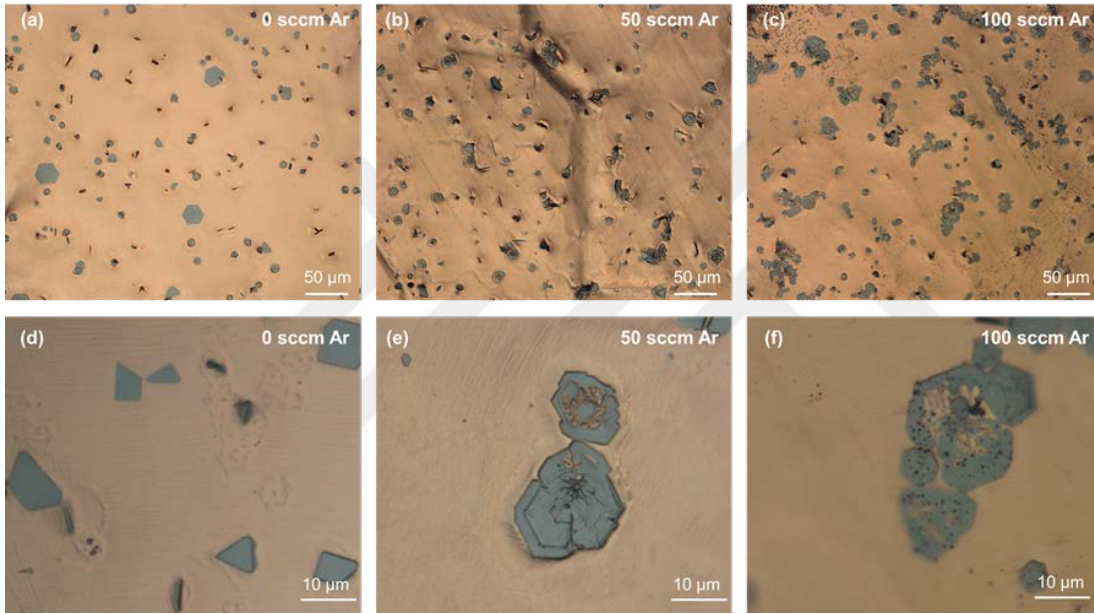


Şekil 4.16: 1090 °C’de 30 dk’da atmosferik basınçta H<sub>2</sub> geçirilmeden (a, b) ve 20 sccm H<sub>2</sub> ile (c, d) sentezlenen heteroyapıların farklı büyütme ölçeklerindeki OM görüntüleri.

Buna ek olarak, ortam basıncının daha da artmasının ve H<sub>2</sub> kısmi basıncının azalmasının heteroyapılara olan etkisini görmek amacıyla deneyler H<sub>2</sub> akışını (20 sccm) sabit tutarak değişken Ar akış hızlarında gerçekleştirildi. KBC sistemindeki pozitif basınç sensörünün ölçebildiği maksimum basınç değeri 750 Torr olmasına rağmen sisteme verilen argonun ortam basıncını arttıracığı öngörülebilir.

Şekil 4.17’den anlaşılacağı üzere büyütme sırasında geçirilen Ar, kristal morfolojilerini düzensizden, kusurlu ve negatif eğrili görünüme evirmiştir. Farklı oranlarda geçirilen Ar/ H<sub>2</sub> gaz akışının Mo<sub>2</sub>C’nin büyüme mekanizmasına etkisi, KBC ile bakır yüzeyinde grafen büyütme çalışmalarında görülen sonuçlara çok benzerdir [77], [78]. H<sub>2</sub> kısmi basıncının çok az olduğu durumda (100 sccm Ar) Mo<sub>2</sub>C kristallerinin kenar bölgeleri katalizör bakır alttaşı ile pasive olur; bu da kristal yüzeyinin yeniden yapılanmasına (surface reconstruction) engel teşkil eder ve büyüme süreci, kristallerin fraktal yapıda evrimleşmesi ile sonuçlanır [93]. Diğer taraftan, eğer H<sub>2</sub> kısmi basıncı reaktör içerisinde çok ise (argonun geçirilmediği durum) kristal kenarlarındaki boşta kalan bağlar (dangling bonds) H<sub>2</sub> doygunluğuna ulaşır ve yüzey atomlarının (Mo ve C) termodinamik açıdan kararlı olmayan pozisyonlara tutunmasını

engeller. Bu şekilde kusursuz ve düzenli şekilli  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristalleri büyür. Buna ek olarak, Ar akış hızının 100 sccm olduğu durumda  $\text{H}_2$ 'nin kararsız pozisyonlardaki atomları aşındırıcı etkisinin daha az olması gelişmiş dallanmış kristallerin oluşumunun bir başka sebebi olabilir. Şekil 4.14c'den, Ar akış hızının artışı  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerinin ikincil çekirdeklenmesini arttırmaktadır (Şekil 4.17c). Ar akışının hızlanması ile artan reaktör basıncı yüzeye tutunmuş atomların yüzey difüzyonunu zorlaştırır; bu da yüzey atomlarını önceden oluşmuş bir kristalin kenarlarındaki enerjik açıdan uygun pozisyonlara bağlanmak yerine oradan yeni bir ikincil çekirdeklenme başlatmaya itmiş olabilir.



Şekil 4.17: Bakır yüzeyinde Ar geçirilmeden (a, d), 50 sccm Ar (b, e) ve 100 sccm Ar (c, f) akışı ile büyütülen  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerin farklı büyütme ölçeklerindeki OM görüntüleri.

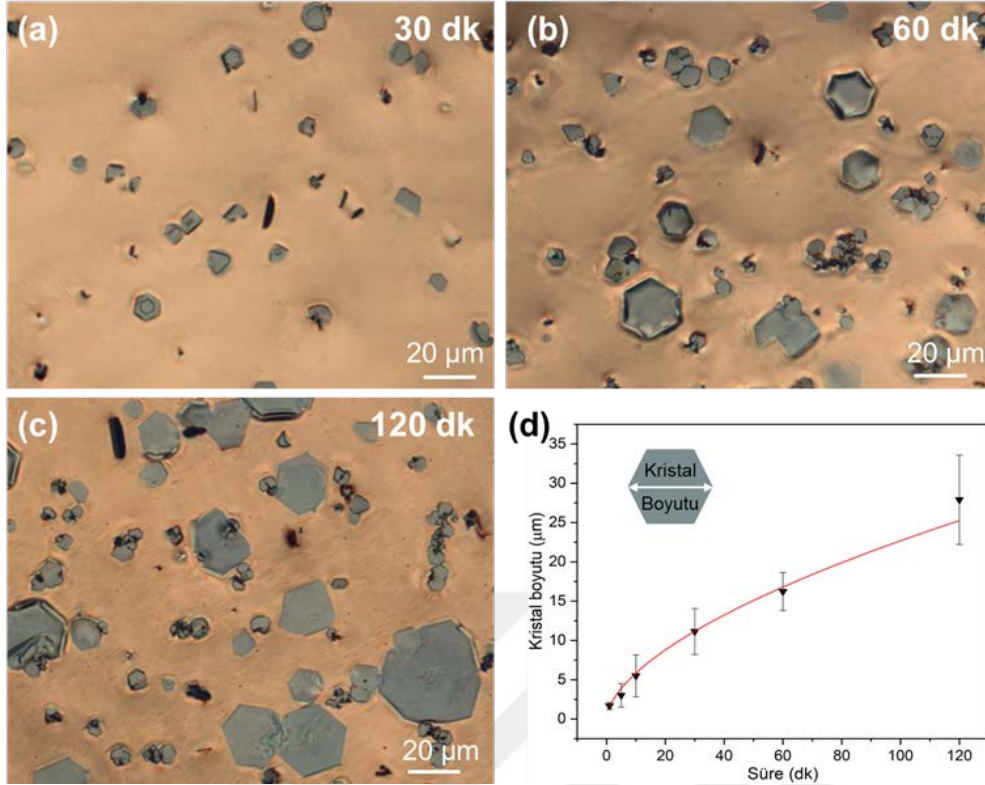
#### 4.7 Büyütme Süresinin Etkisi

Büyütme süresinin sentezlenen heteroyapılara olan etkisini araştırmak için heteroyapılar, standart 30 dk büyütme süresinin dışında 60 ve 120 dk süreleri ile büyütüldü. Bölge I'den alınan OM sonuçları (Şekil 4.18) süre artışının  $\text{Mo}_2\text{C}$  kristallerinin yanal alanını genişlettiğini gösterdi. 120 dk büyütme süresi ile 50 µm çapında kristaller sentezlenebildi (Şekil 4.18c). Fakat büyütme süresinin artışı kristallerin kalınlığını da arttırdığından heteroyapıların sentezi maksimum 120 dk süre ile yapıldı.

Alttaş üzerinde kristal büyüme modellerinde (epitaxial), kristal atomları alttaşa veya kristalin kendi atomlarına daha sıkı veya zayıf şekilde bağlanabilir. Bunun sonucunda büyütülen ilk katmanların kimyasal potansiyeli yığın yapınıninkinden daha az veya çok olabilir. Bu durum, alttaş üzerinde üç farklı büyüme mekanizmasının evrilmesine sebep olur: (i) Volmer-Weber (VW) 3B büyüme (kristal atomları birbirlerine daha güçlü bağlanır), Frank-van der Merwe (FM) katman-katman büyüme (kristal atomları alttaşa daha güçlü bağlanır) ve (iii) Stranski-Krastanov (SK) katman-katman büyümeyi takip eden 3B yığın oluşumu [83]. FM moduyla bakır yüzeyinde tek katman büyüyen grafenin tersine, Mo<sub>2</sub>C kristaller bakır üzerinde SK moduyla büyür. Büyütme süresinin artışı Mo<sub>2</sub>C kristallerin hem yanal boyutlarını genişletip hem de kalınlıklarını arttırdığından bunların SK modu ile büyüdüğü düşünülebilir.

Tez çalışması kapsamında 120 dk büyütme süresi ile maksimum 50 µm çapında kristaller sentezlenebilmesine rağmen, Geng vd.'nin yapmış olduğu çalışmada KBÇ ile bakır yüzeyinde 120 dk'lık büyütme süresi sonunda grafen/Mo<sub>2</sub>C ince filmin cm mertebesinde büyüdüğü belirtilmiştir [7]. Bu farklılığın H<sub>2</sub> akış hızındaki farklılıktan kaynaklanabileceği düşünülmektedir: Geng vd. ince film büyütme aşamasında 200 sccm H<sub>2</sub> geçirmişlerdir, oysa bu tez çalışması kapsamında kullanılan KBÇ sisteminde geçirilebilecek maksimum H<sub>2</sub> akış hızı 20 sccm'dir. Hidrojenin etkisinin tartışıldığı kısımda da açıklandığı gibi H<sub>2</sub> akış hızının yüksek olması Mo<sub>2</sub>C kristallerinin yanal büyümesini hızlandırmaktadır.

Farklı büyütme sürelerinde (1, 5, 10, 30, 60, 120 dk) elde edilen numunelerdeki kristallerin (Bölge I) çapları diyagonal olarak ölçülmüş ve büyütme süresine bağlı değişimi Şekil 4.18d'de verilmiştir. Kristal boyutunun süreye bağlı değişim trendi  $x=k.t^{1/2}$  fonksiyonuna fit edilmiştir. Bu denklemdeki x kristal boyutu, k hız sabiti ve t büyütme süresidir. Bu trendin gözlemlenmesinin sebebi grafenin zamanla bakır yüzeyinde iyice birleşmesi ve Mo atomlarının bakır içerisinden grafen yüzeyine çıkmasının zorlaşması olabilir.



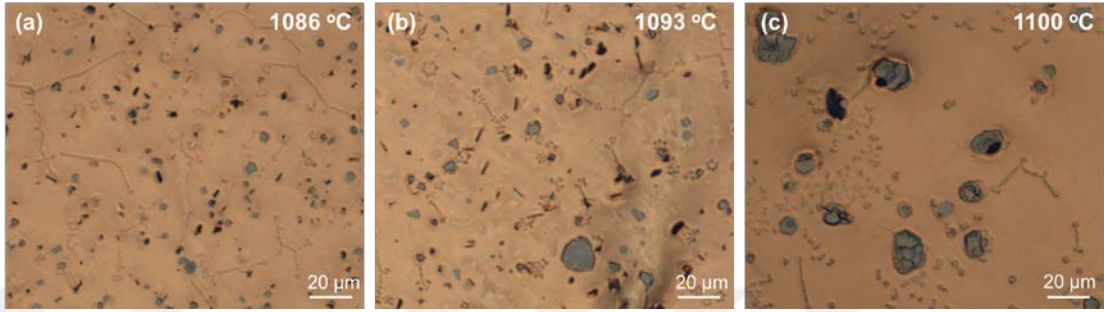
Şekil 4.18: Deney #4 parametreleri ile (a) 30, (b) 60, (c) 120 dk büyütme süresinde sentezlenen Mo<sub>2</sub>C kristallerin OM görüntüleri, (d) kristal boyutunun büyütme süresine bağlı değişimi gösteren grafik. Kristal boyutu şekilde gösterildiği gibi ölçülmüştür.

#### 4.8 Büyütme Sıcaklığının Etkisi

İşlem sıcaklığının heteroyapılar üzerindeki etkisini araştırmak ve heteroyapılardaki grafenin ve Mo<sub>2</sub>C kristallerinin büyüme aktivasyon enerjilerini hesaplamak için deneyler 5, 10 ve 30 dk büyütme sürelerinde 1086, 1093 ve 1100 °C’lerde yapıldı. Bakır 1085 °C’de eridiğinden ve KBC sistemindeki fırının çıkabildiği maksimum sıcaklık 1100 °C olduğu için bu sıcaklık değerleri tercih edildi.

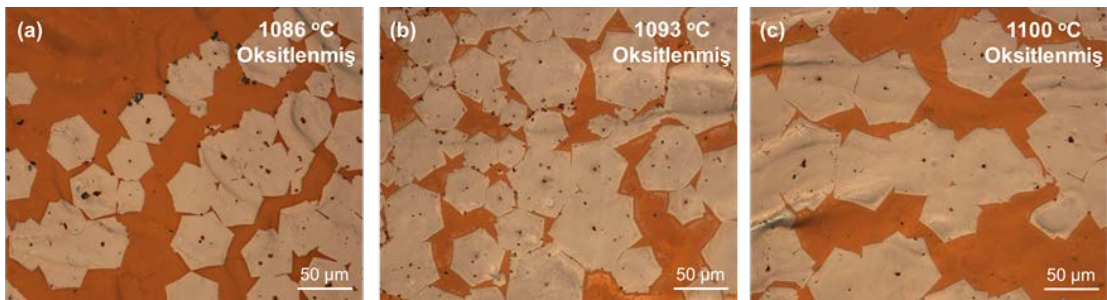
Şekil 4.19’den, işlem sıcaklığının artışı Mo<sub>2</sub>C kristallerinin çapının genişlemesine ve çekirdeklenme yoğunluklarını azalmasına neden olmaktadır. Alınan sonuç önceki çalışmalarda elde edilen bulgularla örtüşmektedir [8], [10]. Sıcaklık artışıyla yüzey atomlarının yayılımının hızlandığı bilinmektedir [10]. Bu da Mo ve C atomlarının alttaş üzerinde zor hareket edip kümelendikleri yerde yeni bir çekirdeklenme başlatmak yerine (1086 °C) sıcaklığın artışıyla beraber bakır yüzeyinde daha kolay hareket edebildiklerinden önceden oluşmuş bir kristale bağlanmayı tercih etmelerine sebep olmuştur. Bunun yanı sıra, 1100 °C büyütme süresi (Şekil 4.19c) sonucunda

oluşan kristallerin morfolojileri termodinamik dengedeki şekillerinden (altıgen) sapmaktadır. Sıcaklığın artışıyla daha da hareketlenen Mo ve C atomları daha hızlı bir şekilde kristale bağlanacağından önceden bağlanmış atomların enerjik açıdan kararlı pozisyonlara yerleşmesine zaman tanımazlar. Bu da Mo<sub>2</sub>C'lerin kenar şekillerinin kararlı yapıdan sapmasına neden olabilir.



Şekil 4.19: İşlem sıcaklığının Mo<sub>2</sub>C kristalleri üzerindeki etkisi. 30 dk büyütme süresi ile 1086 (a), 1093 (b) ve 1100 (c) °C'lerde sentezlenen heteroyapıların OM görüntüleri.

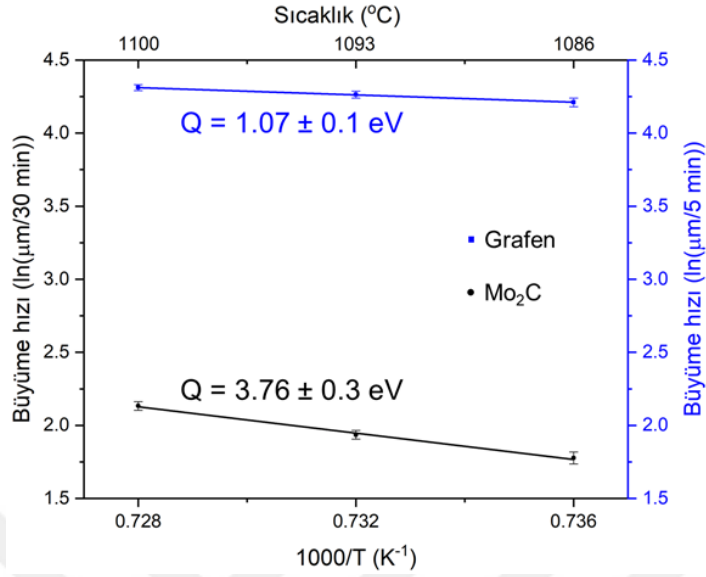
Büyütme sıcaklığının artışının grafen tanelerine etkisini görmek için deneyler 5 ve 10 dk büyütme sürelerinde 1086, 1093 ve 1100 °C'lerde yapıldı. Grafen tanelerinin OM altında görülebilmesi için numuneler 200 °C'de hava ortamında oksitlendi. Beklenen şekilde, büyütme sıcaklığının artışı grafenin yanal boyutlarını artırırken çekirdeklenme yoğunluğunu azaltmıştır (Şekil 4.20). Bunun sebebi yukarıda bahsedildiği gibi sıcaklığın artışıyla yüzeydeki C atomlarının daha kolay hareket edebilmesidir.



Şekil 4.20: İşlem sıcaklığının grafen tanelerine etkisi. 10 dk büyütme süresi ile 1086 (a), 1093 (b) ve 1100 (c) °C'lerde sentezlenen grafen tanelerin 200 °C'de hava ortamında oksitlendikten sonraki OM görüntüleri.

Bu proseste hız limitleyen basamağı bulmaya yönelik, grafen ve Mo<sub>2</sub>C büyüme aktivasyon enerjileri ayrı ayrı hesaplandı. Hesaplamalar 1086, 1093 ve 1100 °C'de grafen için 5 dk, Mo<sub>2</sub>C için ise 30 dk büyütme süresiyle üretilen numuneler

kullanılarak yapıldı. Bu bağlamda, sıcaklığa karşı büyüme hızı grafiği çizildi ve Arrhenius tipi bir eğilim gözlemlendi (Şekil 4.21).



Şekil 4.21: Mo<sub>2</sub>C ve grafen'in büyüme aktivasyon enerjileri hesabı için çizilen Arrhenius grafiği.

Arrhenius denkleminde (Denklem 2; R büyüme hızı, k Boltzmann sabiti, T kelvin cinsinden sıcaklık ve E<sub>a</sub> aktivasyon enerjisi) büyüme aktivasyon enerjileri Mo<sub>2</sub>C için 3.76±0.3 eV, grafen için ise 1.07±0.1 eV olarak hesaplanmıştır.

$$R = A \times \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{Denklem (4.1)}$$

Birçok yazar grafen büyümesi için geniş aralıkta aktivasyon enerji değerleri önermiştir (0.9-5 eV) [87], [94]–[98]. Tez kapsamında yapılan çalışmada grafen büyümesi için hesaplanan aktivasyon enerjisi (1.07±0.1 eV) Hao vd.'nin hesapladığı 0.92 eV değerine çok yakındır [98]. Hao ve arkadaşları hız kısıtlayıcı basamak olarak karbon difüzyonunu önermişlerdir.

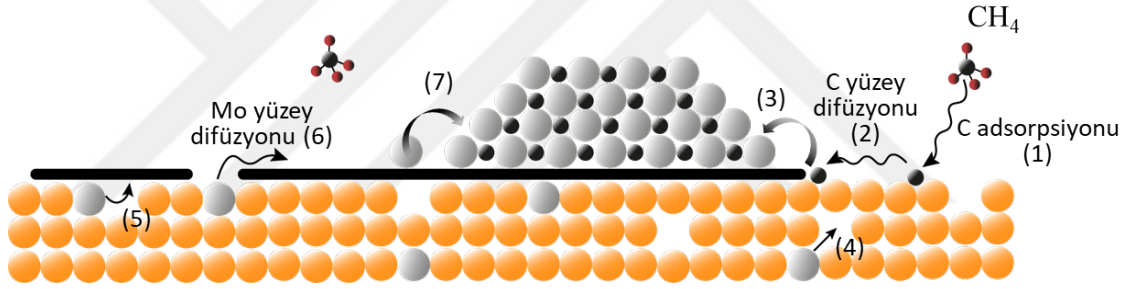
Mo<sub>2</sub>C kristallerinin büyüme aktivasyon enerjisi, bakır alttaşın tam orta bölgesindeki grafen üzerinde ilk çekirdeklenen kristaller (Bölge I'deki en büyük 50 kristal) baz alınarak hesaplanmıştır. Grafen yüzeyinde oluşan kararlı ve ince Mo<sub>2</sub>C kristaller bakır üzerinde büyüyenlere göre teknolojik açıdan daha ilgi çekici olduğu için bunların büyüme mekanizmasını tanımlamak önemlidir.

Mo<sub>2</sub>C'nin büyümesindeki hız kısıtlayıcı basamağı tanımlamak için Mo<sub>2</sub>C çekirdeğinin büyümesi için gereken olası süreç adımlarını tek tek tanımlamak gerekir. Bu adımlar



ve bu adımlara karşılık gelen aktivasyon enerji değerleri literatüre dayanılarak aşağıda sıralanmıştır (Şekil 4.22):

- (1) CH<sub>4</sub> moleküllerinin sıvı bakır yüzeyine tutunması ve ayrışması (<1.7-1.9 eV) [95],
- (2) Sıvı bakır yüzeyindeki karbon atomunun yüzey difüzyonu (0.07 eV) [99],
- (3) Yüzeye tutunmuş karbon atomunun Mo<sub>2</sub>C çekirdeğine bağlanması (literatürde belirtilmemiş),
- (4) Mo atomunun sıvı bakır içerisindeki hacimsel yayılımı (0.3-0.5 eV) [100],
- (5) Bakır içerisinde çözünen Mo atomunun bakır yüzeyinde oluşan grafeni aşip grafen yüzeyine difüzyonu (Şekil 4.8a'da gösterilen A yönü) (~20 eV) [7],
- (6) Mo atomunun grafen kaplanmayan bölgelerden (genellikle bakır kenarları) yüzeye çıkıp grafen üzerindeki difüzyonu (2.5-3 eV) [7],
- (7) Yüzeye tutunmuş Mo atomunun Mo<sub>2</sub>C çekirdeğine bağlanması (literatürde belirtilmemiş).



Şekil 4.22: Grafen üzerinde oluşan Mo<sub>2</sub>C kristalin büyümesi için gereken adımlar.

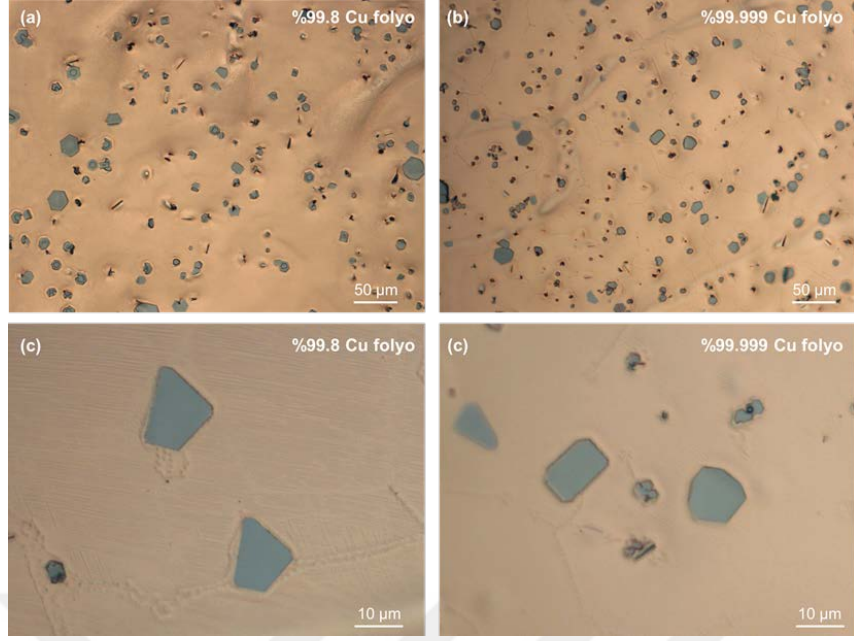
CH<sub>4</sub> molekülünün katı bakır üzerinde ayrışarak tutunması (dissociative adsorption) için gereken aktivasyon enerjisi 1.7-1.9 eV aralığındadır [95] ve sıvı bakırın katalitik aktivitesi katı bakıra oranla daha fazla olacağı için [101] bu değer sıvı bakır üzerinde daha da düşük bir değer alacağından basamak (1) gözardı edilebilir. Ayrıca adım (2)'nin gerçekleşmesi için gereken enerji, hesaplanan aktivasyon enerjisinden (3.76 eV) çok daha düşük bir değer olduğu için, bu da hız kısıtlayıcı basamak olamaz. Buna ek olarak, yığın bakır içerisinde Mo'nun hacimsel yayılım aktivasyon enerjisinin de hesaplanan değerden çok daha düşük olduğu varsayılmıştır. Ejime vd. 5. periyot metal atomlarının birçoğunun (Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Ag, vb.) sıvı bakır içerisindeki hacimsel yayılım aktivasyon enerjilerini hesapladı ve bu değerlerin 0.33-0.54 eV arasında değiştiğini gösterdi [100]. Mo geçiş metalinin de sıvı bakır içerisindeki hacimsel yayılım aktivasyon enerjisi bu değerler civarında olduğu tahmin edilebileceğinden

basamak (4)'ün de hız kısıtlayıcı basamak olması pek mümkün değildir. Ayrıca bakır içerisinde çözünen Mo atomlarının grafen örgüyü aşp grafen üzerine çıkması için gereken aktivasyon enerjisi çok yüksek bir değere sahip olduğundan (~20 eV) bu adım da (5) elimine edilebilir. Bunların yanında, Geng vd. 6. basamağın aktivasyon enerjisini teorik olarak hesaplamışlardır (2.5-3 eV) ve bu çalışma kapsamında hesaplanan aktivasyon enerji değerine nispeten yakındır. Basamak (3) ve (7)'nin aktivasyon enerji verileri bildiğimiz kadarıyla literatürde yer almamaktadır. Bu sebeple tez çalışması kapsamında sentezlenen Mo<sub>2</sub>C kristallerinin büyümesini yavaşlatan hız kısıtlayıcı basamak, Mo atomlarının grafen kaplanmayan bölgelerden (genellikle bakır kenarları) yüzeye çıkıp grafen üzerindeki difüzyonu (6) olarak düşünülebilir.

Benzer bir şekilde Geng vd. bakır yüzeyinde sentezlenen grafen/Mo<sub>2</sub>C heteroyapılarındaki Mo<sub>2</sub>C'nin büyüme aktivasyon enerjisini hesaplamasa da bu kristallerin büyümesini kısıtlayan basamak olarak yukarıda belirtilen adımı (6) önermişlerdir [7]. Yine de, önerilen hız kısıtlayıcı basamak birçok varsayım üzerine kurulduğu için nispeten kaba bir tahmindir. Bu sebeple Mo<sub>2</sub>C büyüme aktivasyon enerjisi hesabını konu alan teorik ve deneysel çalışmaların yapılması gerekmektedir.

#### **4.9 Bakır Alttaş Saflığının Etkisi**

Son olarak, bakır katalizör saflığının heteroyapıların çekirdeklenme ve büyüme mekanizmalarına etkisini araştırmak amacıyla deneyler %99.8 ve %99.999 saflıktaki bakır alttaşlar ile yapıldı. Beklenmedik bir şekilde, bakır katalizör saflığının önemli ölçüde artışı Mo<sub>2</sub>C çekirdeklenme yoğunluğunu değiştirmemiştir (Şekil 4.23). Bu sonuca göre grafen/ Mo<sub>2</sub>C hibrit yapıların sentezi için çok saf ve pahalı bakır alttaşların kullanımının gerekli olmadığı çıkarımı yapılabilir.



Şekil 4.23: %99.8 (a, c) ve %99.999 (b, d) safılıktaki bakır alttaşlar üzerinde sentezlenen heteroyapıların farklı büyütmelerdeki OM görüntüleri.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında KBÇ yöntemi ile bakır yüzeyinde ince Mo<sub>2</sub>C ve grafen/Mo<sub>2</sub>C/grafen sandviç yapıları sentezlenmiş olup süreç parametrelerinin oluşan yapılar üzerindeki etkileri sistematik deneyler ile araştırılmıştır.

Çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Mo<sub>2</sub>C çekirdeklenme ve büyüme mekanizmaları bakır yüzeyindeki kontaminasyondan etkilenmektedir. Kuvars tüpten gelen Si, %99.8 bakır folyodan kaynaklanan Ca ve ortamda eser miktarda bulunan O atomları sıvı bakır yüzeyinde CaSiO<sub>3</sub> olduğunu düşünülen bileşiği oluşturmaktadır. Bakır yüzeyindeki bu kontaminasyon Mo<sub>2</sub>C kristallerin oluşumu için çekirdeklenme noktası olarak davranıp 3 boyutlu büyümeyi tetiklemektedir.
- Kuvars tüpten gelen silisyumu ve sonucunda CaSiO<sub>3</sub> oluşumunu önlemek amacıyla Mo-Cu alttaş fırına yerleştirilmeden önce numunelerin üzeri grafen folyo ile kapatılmıştır. Bu şekilde bakır yüzeyinde kontaminasyondan gelen etki düşürülmüş ve yanal boyutları geniş (~20 µm) Mo<sub>2</sub>C kristaller grafen ile beraber sentezlenmiştir.
- Katalizör bakır kalınlığının Mo<sub>2</sub>C kristallerine olan etkisi detaylı bir biçimde araştırılmıştır. 1 kat bakır folyo üzerinde oluşan Mo<sub>2</sub>C kristallerin morfolojileri çiçeksi, kalınlıkları da yaklaşık 200 nm olmasına rağmen 5 kat bakır folyo yüzeyinde sentezlenen kristallerin yüzey şekilleri ekseriyetle altıgendir ve kalınlıkları 20 nm civarındadır. Buna ek olarak bakır kalınlığının artışı Mo<sub>2</sub>C kristallerinin çekirdeklenme yoğunluğunu da arttırmıştır.
- Mikroskop çalışmaları ile birlikte yapılan Raman Spektroskopi analizleri sonucunda bakır yüzeyinde iki tip yapının büyüdüğü belirlenmiştir: (i) Mo<sub>2</sub>C kristalleri ve (ii) grafen/Mo<sub>2</sub>C/grafen sandviç yapı. KBÇ ile bakır yüzeyinde

sandviç yapının büyütülmesi, yaptığımız literatür araştırmalarımız dahilinde, ilk defa bu tez kapsamında sunulmuştur.

- Katalizör bakır ve grafen üzerinde büyütülen Mo<sub>2</sub>C kristaller morfoloji, kalite ve kalınlık açısından önemli ölçüde değişiklik göstermektedir. Bakır yüzeyinde çökelti-limitli büyüme mekanizması ile oluşan kristaller kalın ve morfolojik olarak düzensiz olmasına rağmen grafen yüzeyinde difüzyon-limitli büyüme mekanizması ile evrilen Mo<sub>2</sub>C kristallerin kalınlıkları az ve yüzey şekilleri genellikle altıgen görünümündedir.
- Düşük (5 Torr) ve atmosferik (750 Torr) reaktör basınçlarında yapılan deneyler sonucunda makroskopik açıdan kusursuz ve kompakt morfolojili grafen/Mo<sub>2</sub>C heteroyapıların KBC ile sentezi için reaktör basıncının çok düşük olmaması esastır. Düşük ortam basıncında sıvı bakırın ölçsüz buharlaşması bakır yüzeyine tutunmuş atomların da (Mo ve C) yüzeyden kopmasına neden olur. Yüzeydeki reaktant konsantrasyonunun az olması sebebiyle Mo<sub>2</sub>C çekirdeklenmesi zorlaşır ve çekirdeklenen kristaller de dendritik yapıda büyür.
- Büyütme aşamasında geçirilen hidrojenin Mo<sub>2</sub>C kristallerinin büyüme hızını arttırdığı ve çekirdeklenme yoğunluğunu düşürdüğü gösterilmiştir. Hidrojen kararsız büyüyen Mo<sub>2</sub>C kristalleri aşındırabileceğinden bunların çekirdeklenme yoğunluğunu azaltmıştır. Bunun yanında, H<sub>2</sub> yüzey empüritelerini de aşındırıp yüzeydeki Mo ve C atomlarının yayılımını hızlandırdığından 20 sccm H<sub>2</sub> akış hızı ile sentezlenen kristallerin yanal büyümesi H<sub>2</sub> geçirilmeden büyüyen kristallere kıyasla daha hızlıdır.
- Büyütme aşamasında geçirilen argonun Mo<sub>2</sub>C kristallerinin morfolojisini kötü yönde etkilediği gösterilmiştir. Hidrojen kısmi basıncının düşük olduğu durumda (100 sccm Ar) Mo<sub>2</sub>C kristallerin kenar bölgeleri bakır alttaş ile pasive olur; bu da kristal yüzeyinin yeniden yapılanmasına engel teşkil eder ve büyüme süreci, kristallerin negatif eğrili yapıda evrimleşmesi ile sonuçlanır. Ayrıca Ar akışının artışıyla beraber H<sub>2</sub> kısmi basıncının düşmesi H<sub>2</sub>'nin kararsız pozisyonlardaki atomları aşındırıcı etkisini azaltır. Bu da gelişigüzel dallanmış kristallerin oluşumunun bir başka sebebi olabilir.

- Sıvı bakırın Mo alttaşı ıslatma şekli Mo<sub>2</sub>C kristallerin alttaş üzerinde kalınlık ve morfoloji açısından homojen olmayan dağılımına sebep olmaktadır. Bakır yüzeyinin orta bölgesinde oluşan kristaller küçük çaplı ve düzenli şekillerde büyümesine rağmen kenarlara gidildikçe kristallerin kalınlıkları artmakta, yanal boyutları büyümekte ve morfolojileri fraktal yapıya doğru evrilmektedir. Bu iki bölgedeki kristallere katılan Mo atomlarının difüzyon yollarının değişkenliği yukarıdaki sonucun ana sebebidir.
- Büyütme sıcaklığının artışı Mo<sub>2</sub>C kristallerin çekirdeklenme yoğunluğunu düşürürken çaplarını genişletmektedir. Sıcaklığın artışıyla yayılım hızları artan yüzey atomları yeni bir çekirdeklenme başlatmak yerine önceden oluşmuş bir kristale bağlanmayı tercih ederler.
- Son olarak, yüzeyde grafen varlığında oluşan Mo<sub>2</sub>C kristallerin büyümesini engelleyen hız kısıtlayıcı basamak Arrhenius-tipi grafik çizilerek hesaplanmıştır. Detaylı bir literatür taraması sonucunda hız kısıtlayıcı basamak Mo atomlarının grafen kaplanmayan bölgelerden (genellikle bakır kenarları) yüzeye çıkıp grafen üzerindeki difüzyonu olarak belirlenmiştir.

KBÇ yöntemi ile bakır alttaş üzerinde Mo<sub>2</sub>C kristalleri ve/veya grafen/Mo<sub>2</sub>C heteroyapılarının sentezi, süreç içerisinde manipüle edilebilecek parametrelerin çokluğundan, anlaşılması güç bir prosestir. Ayrıca KBÇ ile 2B Mo<sub>2</sub>C sentezi ile ilgili yayınların sayısı diğer 2B malzemelerin KBÇ ile büyütülmesini konu alan çalışmalara göre çok daha azdır. Bu sebeple süreçteki her bir değişkenin kendine has etkisini tanımlamak adına daha fazla sistematik deneyler yapılmalıdır. Bu bağlamda gelecekte yapılacak araştırmalarda öncelikle sistem parametreleri modifiye edilerek çeşitli deneyler yapılabilir:

- KBÇ sisteminde geçirilen gazların eser miktarda oksijen içerdiği bilinmektedir. Bu bağlamda yüksek saflıklarda gazlar kullanılarak bakır yüzeyinde oluşan kontaminasyon ve sonucunda çekirdeklenme yoğunluğunu azaltılabilir.
- Tez çalışması kapsamında kullanılan KBÇ sistemindeki fırının çıkabileceği maksimum sıcaklık değeri 1100 °C'dir. Mo<sub>2</sub>C'nin bakır alttaş üzerinde sentezlenebilmesi için bakırın erimesi gerektiğinden (1085 °C) büyütme

sıcaklığı olarak 1085-1100 °C gibi dar bir aralık çalışılmıştır. Dolayısıyla farklı bir fırın kullanılarak daha yüksek büyütme sıcaklıklarının Mo<sub>2</sub>C üzerindeki etkisi araştırılabilir.

- Sistemde geçirilebilen maksimum H<sub>2</sub> akışı 20 sccm'dir. Büyütme sırasında geçirilen H<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C'nin büyüme hızını artırdığından farklı bir kütle akış kontrolörü (MFC) ile daha yüksek H<sub>2</sub> akış hızlarında maliyet açısından uygun prosesler geliştirilebilir.

Bunların yanında, daha farklı prekürsör ve deney parametreleri çalışılabilir:

- Vakum pompa vanası ortam basıncının manipüle edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu şekilde reaktör basıncı optimize edilerek çekirdeklenme yoğunluğu az ve yanal boyutları geniş Mo<sub>2</sub>C kristaller bakır yüzeyinde sentezlenebilir.
- Bakır yerine farklı alttaşlar kullanılarak ve/veya CH<sub>4</sub> yerine dekompozisyon sıcaklığı daha düşük karbon prekürsörleriyle Mo<sub>2</sub>C büyütme sıcaklığı düşürülüp maliyet açısından daha uygun olan prosesler geliştirilebilir.

Bunların dışında, tek katmanlı Mo<sub>2</sub>C'nin (1 nm) KBÇ ile sentezi yayımlanan makalelerde henüz raporlanmamıştır. Bunu başarmak kuvantum etkisiyle Mo<sub>2</sub>C'nin alışılmadık elektronik, manyetik veya optik özelliklerini doğurabileceğinden önem arz etmektedir. Bu bağlamda tek katmanlı Mo<sub>2</sub>C sentezi için önerilebilecek çalışmalar şunlardır:

- Bakır katman sayısı artırılıp Mo'nun alttaş yüzeyine çıkışı yavaşlatıldığı gibi karbon kaynağı olan CH<sub>4</sub> gazı da sisteme kademeli bir şekilde verilip kristal kenarlarında kararsız pozisyonlara yerleşen C atomlarının uygun konumlara yerleşmesi için zaman tanınabilir. Bu şekilde kristal büyümesi termodinamik dengeye ulaşıp kristalin dikey yerine yanal yönde büyümesi teşvik edilebilir.
- Bunun yanında, Mo yüzeyi oksitlenip Mo'nun bakıra ve alttaş yüzeyine difüzyonu yavaşlatılabilir. Böylece Mo atomlarının kristale bağlanması adım adım gerçekleştirilebilir.
- Benzer bir şekilde, büyütme aşamasından önce katı bakır yüzeyinde grafen büyütülüp Mo'nun bakır içerisinden grafen yüzeyine çıkması ve önceden



oluşmuş bir kristale bağlanması için gereken süre artırılabilir ve kısa sürelerde büyütme ile tek katman Mo<sub>2</sub>C sentezlenebilir.

- Grafen yüzeyinde oluşan Mo<sub>2</sub>C kristallerin büyüme mekanizması difüzyon-limitli olmasına rağmen bakır içerisinde çözünen Mo atomları soğutma sırasında (2 saat) bakır yüzeyine çökeceği için büyütülen Mo<sub>2</sub>C'lerin kalınlığı bu aşamada daha da artıyor olabilir. Bu nedenle hızlı soğutma yöntemi ile daha ince kristaller sentezlenebilir.
- Bunların yanında Mo-Cu alttaş yerine MoO<sub>3</sub> tozu ve dekompozisyon sıcaklığı düşük bir karbon kaynağı kullanılarak birçok geçiş metali kalkojenlerinin (MoS<sub>2</sub>, WTe<sub>2</sub>, vb.) sentezinde uygulanan toz buharlaştırma yöntemiyle Mo<sub>2</sub>C, sıcak bölgeye yerleştirilecek SiO<sub>2</sub> alttaş üzerinde büyütülebilir. Bu yöntemde gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar şu şekilde özetlenebilir: 800 °C'nin (MoO<sub>3</sub> erime noktası) üzerine çıkılıp MoO<sub>3</sub>'ün buharlaşması ve taşıyıcı bir gaz (Ar) ile sıcak bölgeye difüzyonu ve vakumda veya SiO<sub>2</sub> alttaş yüzeyinde karbon ile reaksiyonuyla alttaş üzerinde 2B Mo<sub>2</sub>C sentezi. Bu yöntemde Mo çözebilen Cu alttaşın kullanılmaması daha ince Mo<sub>2</sub>C kristallerin büyütülmesine olanak sağlayabilir. Ayrıca bu metot transfer işlemi gerektirmediğinden daha kaliteli ve temiz kristaller elde edilebilir. Buna ek olarak bakırın Mo folyoyu ıslatma biçimi Mo<sub>2</sub>C kristallerin bakır yüzeyinde kalınlık ve morfoloji açısından homojen olmayan dağılımına sebep olduğundan bu yöntemle üretilen kristallerin nispeten özdeş olması beklenir.

Son olarak Mo folyo yerine farklı bir alttaş (Ti, W, Ta, vb.), katalizör bakırın altına konularak çeşitli geçiş metal karbürlerinin (TiC, WC, TaC vb.) 2B sentezi mümkün olabilir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta seçilecek katalizörün, altındaki malzemeyi az çözmesi gerekliliğidir. Molibdenin Cu içerisinde 1090 °C'lerdeki çözünürlüğü çok azdır (%0.06); bu da bakır yığınından gelen Mo'nun adım adım yüzeye çıkmasına ve Mo<sub>2</sub>C kristallerin ince oluşmasına sebep olmaktadır. Bu bağlamda seçilecek katalizörün altına yerleştirilen malzemeyi büyütme sıcaklıklarında az çözmesi esastır.



## KAYNAKLAR

- [1] **K. S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y.Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov,** Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*. 306 (2004) 1-12.
- [2] **M. Alhabeb, K. Maleski, B. Anasori, P. Lelyukh, L. Clark, Y. Gogotsi,** Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide, *Chem. Mater.*, 29 (2017) 7633–7644.
- [3] **M. Naguib, M. Kurtoglu, M. Presser, V. Lu, J. Niu, M. Heon,** Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of  $Ti_3AlC_2$ , *Adv. Mater.*, 23 (2011) 4248–4253.
- [4] **S. Oyama,** *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, 1st ed. Cornwall: Blackie Academic & Professional. 1996.
- [5] **H. Zhang, L. Wang, Q. Chen, P. Li, A. Zhou, X. Cao, Q. Hu,** Preparation, mechanical and anti-friction performance of MXene/polymer composites, *Mater. Des.* 92 (2016) 682–689.
- [6] **C. Xu, L. Wang, Z. Liu, L. Chen, J. Guo,** “Large-area high-quality 2D ultrathin  $Mo_2C$  superconducting crystals, *Nat. Mater.* 14 (2015) 1135–1141.
- [7] **D. C. Geng, X.X. Zhao, Z.X. Chen, W.W. Sun,** Direct synthesis of large-area 2D  $Mo_2C$  on in situ grown graphene,” *Adv. Mater.* 29 (2017) 1–8.
- [8] **J. B. Qiao, Y. Gong, W.J. Zuo, C. Ma, H. Yang, Y.C. Wei,** One-step synthesis of van der Waals heterostructures of graphene and two-dimensional superconducting  $\alpha$ - $Mo_2C$ , *Phys. Rev. B.* 95 (2017) 1–6.
- [9] **C. Xu, S. Song, L. Chen, Z. Liu, L. Wang, D. Fan, W. Ren,** Strongly Coupled High-Quality Graphene/2D Superconducting  $Mo_2C$  Vertical Heterostructures with Aligned Orientation, *ACS Nano.* 11 (2017) 5906–5914.
- [10] **S. Chaitoglou, P. Tsipas, T. Speliotis, G. Kordas, A. Vavouliotis, A. Dimoulas,** “Insight and control of the chemical vapor deposition growth parameters and morphological characteristics of graphene/ $Mo_2C$  heterostructures over liquid catalyst, *J. Cryst. Growth.* 495 (2018) 46–53.
- [11] **D. L. Mafra,** Using inelastic scattering of light to understand the nature of electron-phonon interactions and phonon self-energy renormalizations in graphene materials. August 2012.
- [12] **N. M. R. Peres, A.N. Grigorenko, T.J. Booth, A.K. Geim, K.S. Novoselov, T. Stauber, R.R. Nair,** Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene, *Science*. 320 (2008) 1308–1308.
- [13] **A. A. Balandin, D. Kotchetkov, and S. Ghosh,** Lateral graphene heat spreaders for electronic and optoelectronic devices and circuits,” 10 (2010).
- [14] **C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone,** Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science*, 321 (2008) 385–388.
- [15] **X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen,** Transparent, conductive graphene electrodes

- for dye-sensitized solar cells, *Nano Lett.* 8 (2008) 323–327.
- [16] **X. Wang, Y. Ouyang, X. Li, H. Wang, J. Guo, and H. Dai**, Field-Effect Transistors, 206803 (2008) 100–103.
- [17] **J. Liu and L. Fu**, Controllable Growth of Graphene on Liquid Surfaces, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1–19, 2019.
- [18] **B. Wu, D. Geng, Z. Xu, Y. Guo, L. Huang, Y. Xue**, Self-organized graphene crystal patterns, 12 (2013) 1–7.
- [19] **G. R. Yazdi, T. Iakimov, and R. Yakimova**, Epitaxial Graphene on SiC : A Review of Growth, *Crystals*, (6) 2016 53-57 .
- [20] **Y. L. Zhong, Z. Tian, G. P. Simon, and D. Li**, Scalable production of graphene via wet chemistry: Progress and challenges, *Mater. Today*, 18 (2015) 73–78.
- [21] **K. Parvez, S. Yang, X. Feng, and K. Müllen**, Exfoliation of graphene via wet chemical routes, *Synth. Met.*, 210 (2015) 123–132.
- [22] **Y. Y. Peng, B. Akuzum, N. Kurra, M. Zhao, M. Alhabeab, Y. Gogotsi**, All-MXene (2D titanium carbide) solid-state microsupercapacitors for on-chip energy storage, *Energy Environ. Sci.*, 9 (2016) 2847–2854.
- [23] **R. Li, L. Zhang, L. Shi, and P. Wang**, MXene  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ : An Effective 2D Light-to-Heat Conversion Material, *ACS Nano*. 11 (2017) 3752–3759.
- [24] **Q. Qu, S. Yang, and X. Feng**, 2D sandwich-like sheets of iron oxide grown on graphene as high energy anode material for supercapacitors, *Adv. Mater.* 23 (2011) 5574–5580.
- [25] **Y. Li, Y. Rao, K. F. Mak, Y. You, S. Wang**, Probing symmetry properties of few-layer  $\text{MoS}_2$  and h-BN by optical second-harmonic generation, *Nano Lett.* 13 (2013) 3329–3333.
- [26] **G. R. Bhimanapati, Z. Lin, V. Meunier, Y. Jung, J. Cha, S. Das, J. A. Robinson**, Recent Advances in Two-Dimensional Materials beyond Graphene, 12 (2015) 11509–11539.
- [27] **K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Scheding, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov**, Two-dimensional atomic crystals, 102 (2005) 10451–10453.
- [28] **K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz**, Atomically Thin  $\text{MoS}_2$ : A New Direct-Gap Semiconductor, 136805 (2010) 2–5.
- [29] **X. Li and H. Zhu**, ScienceDirect Two-dimensional  $\text{MoS}_2$ : Properties, preparation, and applications, 1 (2015).
- [30] **K. M. Dani, G. Gupta, S. Talapatra, A. D. Mohite, and S. Kar**, “Chemical Vapor Deposition Synthesized Atomically Thin Molybdenum Disulfide with Optoelectronic-Grade Crystalline Quality, 20 (2015) 8822–8832.
- [31] **S. Li, Y. Lin, W. Zhao, Z. Wang, Q. Xu, Z. Hu**, Vapour–liquid–solid growth of monolayer  $\text{MoS}_2$  nanoribbons, *Nat. Mater.* 17 (2018) 2322–2326.
- [32] **X. Wen, T. J. Cahill, and R. Hoffmann**, “Exploring Group 14 Structures: 1D to 2D to 3D, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 6555–6566.
- [33] **S. Cahangirov, M. Topsakal, and S. Ciraci**, Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 1–5.
- [34] **P. Vogt, P. D. Padova, J. Avila, E. Frantzeskakis, G. Lay, A. Resta**, Silicene: Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon, 155501 (2012) 1–5.
- [35] **L. Meng, Y. Wang, L. Zhang, S. Du, R. Wu, Y. Zhang**, Buckled Silicene

- Formation on Ir(111), ACS Nano Lett. 20 ( 2013) 42-48.
- [36] **B. Aufray, A. Kara, S. Vizzini, H. Oughaddou, G. Lay, G. Le, H. Oughaddou**, Graphene-like silicon nanoribbons on Ag(110): A possible formation of silicene, 183102 (2011) 1–4.
- [37] **A. Morita**, “Semiconducting Black Phosphorus, 242 (1986) 227–242.
- [38] **V. Tran, R. Soklaski, Y. Liang, and L. Yang**, Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus. Phys. Rev. B. 235319 (2014) 1–6.
- [39] **J. Qiao, X. Kong, Z. Hu, F. Yang, and W. Ji**, High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus, Nat. Commun. 5 (2014) 1–7.
- [40] **Yang, T.T. Song, M. Callsen, J. Zhou, J. W. Chai, Y. P. Feng, M. Yang**, Atomically Thin 2D Transition Metal Oxides: Structural Reconstruction, Interaction with Substrates and Potential Applications, Adv. Mat. Interfaces. 1801160 (2019) 1–19.
- [41] **H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, and Y. Tokura**, Emergent phenomena at oxide interfaces, Nat. Publ. Gr. 11 (2012) 103–113.
- [42] **C. Tusche, H. L. Meyerheim, and J. Kirschner**, Observation of Depolarized ZnO (0001) Monolayers: Formation of Unreconstructed Planar Sheets, Phys Rev Lett. 026102 (2007) 2–5.
- [43] **K. Fukuda, I. Nakai, Y. Ebina, R. Ma, and T. Sasaki**, Colloidal Unilamellar Layers of Tantalum Oxide with Open Channels, 46 (2007) 4787–4789.
- [44] **W. Steurer**, Kinetic asymmetry in the growth of two-dimensional Mn oxide nanostripes, Phys. Rev. B. 235410 (2013) 2–6.
- [45] **G. Zhou, L. Luo, L. Li, J. Ciston, E. A. Stach, and J. C. Yang**, Step-Edge-Induced Oxide Growth During the Oxidation of Cu Surfaces, Phys. Rev. Lett. 235502 (2012) 1–5.
- [46] **Y. Sun, M. Zhung**, Pits confined in ultrathin cerium(IV) oxide for studying catalytic centers in carbon monoxide oxidation, Nat. Commun. 4 (2013) 1–8, 2013.
- [47] **R. Summary**, 2D materials and van der Waals heterostructures, 353 (2016) 6298-6302.
- [48] **J. Wang, F. Ma, and M. Sun**, Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications, RSC Adv. 7 (2017) 16801–16822.
- [49] **G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, P. J. Kelly, and J. Van Den Brink**, Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations nitrogen boron carbon, Phys. Rev. B. 13 (2007) 2–5.
- [50] **R. Dean, A.F. Young, U. Meric, C. Lee, L. Wang**, Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics, Nat. Lett. 5 (2010) pp. 0–4.
- [51] **J. Liu, H. Zhang, R. Sun, Y. Liu, Z. Liu, and A. Zhou**, Hydrophobic, Flexible, and Lightweight MXene Foams for High-Performance Electromagnetic- Interference Shielding, Adv. Mat. Comm. 20 (2017) 1–7.
- [52] **D. Er, J. Li, M. Naguib, Y. Gogotsi, and V. B. Shenoy**,  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene as a high capacity electrode material for metal (Li, Na, K, Ca) ion batteries, ACS Appl. Mater. Interfaces, 6 (2014) 11173–11179.

- [53] **B. M. Radovic and M. W. Barsoum**, MAX phases : Bridging the gap between metals and ceramics, 92 (2010) 20–27.
- [54] **B. Anasori, M. R. Lukatskaya, and Y. Gogotsi**, 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage, *Nat. Rev. Mater.* 2 (2017) 16098.
- [55] **O. Mashtalir, Y. Gogotsi**, Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides, *Nat. Comm.* 10 (2013) 1–7.
- [56] **X. Su, J. Zhang, H. Mu, J. Zhao, Z. Wang, Z. Zhao, Z. Ye**, Effects of etching temperature and ball milling on the preparation and capacitance of  $Ti_3C_2$  MXene,” *J. Alloys Compd.* 752 (2018) 32–39.
- [57] **Y. Zhong, X. H. Xia, F. Shi, J. Y. Zhan, J. P. Tu, and H. J. Fan**, Transition metal carbides and nitrides in energy storage and conversion, *Adv. Sci.* 3 (2015).
- [58] **M. Hu, Z. Li, T. Hu, S. Zhu, C. Zhang, and X. Wang**, High-Capacitance Mechanism for  $Ti_3C_2T_x$ , *ACS Nano.* 10 (2016) 6–12.
- [59] **Liu, H. Zhang, R. Sun, Y. Liu, Z. Liu, and A. Zhou**, Hydrophobic, Flexible, and Lightweight MXene Foams for High-Performance Electromagnetic- Interference Shielding, *Adv. Mat. Comm.* 20 (2017) 1–7.
- [60] **R. Meshkian, L. Å. Näslund, J. Halim, J. Lu, M. W. Barsoum, and J. Rosen**, “Synthesis of two-dimensional molybdenum carbide,  $Mo_2C$ , from the gallium based atomic laminate,  $Mo_2Ga_2C$ , *Scr. Mater.* 108 (2015) 147–150.
- [61] **C. Hu, C. Lai, Q. Tao, J. Rosen, M. W. Barsoum**,  $Mo_2Ga_2C$ : a new ternary nanolaminated carbide, *Chem. Comm.* 51 (2015) 6560–6563.
- [62] **M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, M. Estili, and Y. Sakka**, Two-dimensional molybdenum carbides: Potential thermoelectric materials of the MXene family, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 7841–7849.
- [63] **B. Hinnemann**, Biomimetic hydrogen evolution:  $MoS_2$  nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5308–5309.
- [64] **J. Halim, S. Kota, M. Lukatskaya, M. Naguib**, Synthesis and Characterization of 2D Molybdenum Carbide (MXene), *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 3118–3127.
- [65] **D. Geng and G. Yu**, Controlled growth of ultrathin  $Mo_2C$  superconducting crystals on liquid Cu surface, *2D mat.* 4 (2017) 5–9.
- [66] **W. Guo, C. Xu, K. Xu, C. Deng, W. Guo, A. Yurgens, J. Sun**, Rapid chemical vapor deposition of graphene on liquid copper, *Synth. Met.* 216 (2016) 93–97.
- [67] **P. R. Subramanian and D. E. Laughlin**, CuMo phase diagram, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 11 (1990) 169–172.
- [68] **S. Chaitoglou, T. Giannakopoulou, T. Speliotis, A. Vavouliotis, C. Trapalis, and A. Dimoulas**, “ $Mo_2C$ /graphene heterostructures: Low temperature chemical vapor deposition on liquid bimetallic Sn-Cu and hydrogen evolution reaction electrocatalytic properties, *Nanotechnology*, 30 (2019) 12-15.
- [69] **Y. Chen, H. Liang, X. Xia, H. Zhang, and J. Shi**, Growth temperature impact on film quality of hBN grown on  $Al_2O_3$  using non-catalyzed borazane CVD, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 14341–14347.
- [70] **J. Mun**, “Low-temperature growth of layered molybdenum disulphide with controlled clusters, *Nat. Publ. Gr.* 10 (2016) 1–7.

- [71] **B. R. Muñoz and C. Gómez-aleixandre**, “Review of CVD Synthesis of Graphene. *Chemical Vapor Deposition*. 19 (2013) 297–322.
- [72] **Z. Kang, Y. Xu, X. Khang**, 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>S<sub>0.42</sub>Se<sub>2.58</sub>/TiO<sub>2</sub> photodetectors, *Sensors*, 19 (2019) 1–11.
- [73] **R. Deng, H. Zhang, Y. Zhang, Y. Chen**, Graphene/Mo<sub>2</sub>C heterostructure directly grown by chemical vapor deposition, *Chinese Phys. B*. 26 (2017) 1–5.
- [74] **P. K. D. D. Lutzenkirchen-hechr and R. Frahiri**, Investigation of Room Temperature Oxidation of Cu in Air by Yoneda-XAFS, *AIP Conf. Proc.* 490 (2007) 352–357 .
- [75] **H. S. Taylor**, Reduction of cupric oxide by hydrogen, (1921) 2179–2188.
- [76] **W. T. S. Ramos, T. H. R. Cunha, I. D. Barcelos, D.R. Miquita**, The role of hydrogen partial pressure on the annealing of copper substrates for graphene CVD synthesis, *Mater. Res. Express*. 3 (2016) 502- 507.
- [77] **S. Dai et al, I. Vlassiuk, M. Regmi, P. Fulvio, P. Datskos, S. Smirnov, G. Eres**, Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Graphene, *ACS Nano*. 5 (2011) 6069–6076.
- [78] **X. Zhang, M. Zhung, J. Xu**, Hydrogen-induced effects on the CVD growth of high-quality graphene structures, *Nanoscale*. 5 (2013) 8363–8366.
- [79] **C. Mattevi, H. Kim, and M. Chhowalla**, A review of chemical vapour deposition of graphene on copper, *J. Mater. Chem.*, 3 (2011) 3362–3366.
- [80] **D. Senyildiz, O. T. Ogurtani, and G. Cambaz Buke**, The effects of acid pretreatment and surface stresses on the evolution of impurity clusters and graphene formation on Cu foil. *Appl. Surf. Sci.* 425 (2017) 873–878.
- [81] **C. Anandan, L. Mohan, and P. D. Babu**, Electrochemical studies and growth of apatite on molybdenum doped DLC coatings on titanium alloy, *Appl. Surf. Sci.* 296 (2014) 86–94.
- [82] **H. Wei, Q. Xi, X. Chen, D. Guo, F. Ding**, Molybdenum Carbide Nanoparticles Coated into the Graphene Wrapping N-Doped Porous Carbon Microspheres for Highly Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution Both in Acidic and Alkaline Media, *Adv. Sci.* 5 (2018) 1–7.
- [83] **I. Markov**, *Crystal Growth for Beginners Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth, and Epitaxy*, 3rd ed. 2017.
- [84] **Y. Yao, Z. Li, Z. Lin, K. S. Moon, J. Agar, and C. Wong**, Controlled growth of multilayer, few-layer, and single-layer graphene on metal substrates, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 5232–5238.
- [85] **J. Ho, X. Jia, J. Kong, V. Bulovic**, Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition, *Nano Lett.* 9 (2009) 3087–3087.
- [86] **S. Bhaviripudi, X. Jia, M. S. Dresselhaus, and J. Kong**, Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst, *Nano Lett.* 10 (2010) 4128–4133.
- [87] **I. Vlassiuk, P. Fulvio, H. Meyer, N. Lavrik, S. Dai, P. Datskos, S. Smirnov**, Large scale atmospheric pressure chemical vapor deposition of graphene, *Carbon*. 54 (2013) 58–67.
- [88] **S. Chen, H. Ji, H. Chou, J. W. Suk, R. S. Ruoff**, Millimeter-size single-crystal

- graphene by suppressing evaporative loss of Cu during low pressure chemical vapor deposition, *Adv. Mater.* 25 (2013) 2062–2065.
- [89] **A. A. Pakhnevich, S. V. Golod, and V. Y. Prinz**, Surface melting of copper during graphene growth by chemical vapour deposition, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 48 (2015) 435303, 2015.
- [90] **Y. Zhang, L. Zhang, P. Kim, M. Ge, Z. Li, and C. Zhou**, Vapor Trapping Growth of Single-Crystalline Graphene Flowers: Synthesis, Morphology, and Electronic Properties, 30 (2012) 1175–1180.
- [91] **T. Ma, W. Ren, X. Zhang, Z. Liu, Y. Gao, L. C. Yin**, Edge-controlled growth and kinetics of single-crystal graphene domains by chemical vapor deposition, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 110 (2013) 20386–20391.
- [92] **A. Mohsin, L. Liu, P. Liu, W. Deng, I. Ivanov, G. Li**, Synthesis of millimeter-size hexagon-shaped graphene single crystals on resolidified copper, *ACS Nano*. 7 (2013) 8924–8931.
- [93] **Zhang, L. Wang, J. Xin, B. I. Yakobson, and F. Ding**, Role of hydrogen in graphene chemical vapor deposition growth on a copper surface, *J. Am. Chem.* 136 (2014) 3040–3047.
- [94] **L. Colombo, X. Li, B. Han, C. Magnuson, W. Cai, Y. Zhu, R. S. Ruoff**, Growth Kinetics and Defects of CVD Graphene on Cu, *ECS Trans.* 28 (2010) 109–114.
- [95] **R. Calvo**, Activation Energy Paths for Graphene Nucleation and Growth on Cu, *ACS Nano*, 6 (2012) 3614–3623.
- [96] **Chou, R. S. Ruoff, C. Tan, Y. Liu, L. Colombo, B. Fallahzad**, The Role of Surface Oxygen in the Growth of Large Single-Crystal Graphene on Copper, *Science*. 342 (2013) 720–723.
- [97] **S. Xing, W. Wu, Y. Wang, J. Bao, and S. S. Pei**, Kinetic study of graphene growth: Temperature perspective on growth rate and film thickness by chemical vapor deposition, *Chem. Phys. Lett.*, 580 (2013) 62–66.
- [98] **Y. Hao, M. S. Bharathi, L. Wang, Y. Liu, H. Chen, R. S. Ruoff**, The Role of Surface Oxygen in the Growth of Large Single-Crystal Graphene on Copper, 342 (2013) 720–724.
- [99] **O. V. Yazyev and A. Pasquarello**, Effect of metal elements in catalytic growth of carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 1–4.
- [100] **T. Ejima and T. Yamamura**, Impurity Diffusion in Liquid Aluminum and Copper, *Le J. Phys. Colloq.* 41 (1980) 345–348.
- [101] **D. Geng, B. Wu, Y. Guo, B. Luo, Y. Xue**, Fractal Etching of Graphene, *JACS*. 20 (2013) 2–5.
- [102] **X. Li**,  $Ti_3C_2$  MXenes modified with in situ grown carbon nanotubes for enhanced electromagnetic wave, *J. Mater. Chem. C*. 5 (2017) 4068–4074.



## ÖZ GEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : Furkan TÜRKER  
**Uyruğu** : Türkiye Cumhuriyeti  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 20.10.1994 / ANKARA TÜRKİYE  
**E-posta** : [fturker8@gmail.com](mailto:fturker8@gmail.com)

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Yüksek Lisans** : 2019, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mikro ve Nanoteknoloji
- **Lisans** : 2017, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

Yıl	Kurum	Görev
2019-2021	Fulbright	Fulbright Doktora Bursiyeri
2017-2019	TOBB ETÜ	Tam Burslu Yüksek Lisans Öğrencisi
2016	University of Central Florida	Staj

**YABANCI DİL:** İngilizce

### TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Turker F**, Cambaz G, Controlled synthesis of 2D Mo<sub>2</sub>C on liquid Cu via CVD. Oral presented at: 14th Nanoscience & Nanotechnology Conference, 2018 September 22-25; İzmir, Turkey.
- **Turker F**, Cambaz G, Growth of thin Mo<sub>2</sub>C crystals on Cu foil, Poster Presented at: Materials Research Society Conference, 2018 April 2-6; Phoenix, AZ.