



KIZILÖTESİ (IR) HASSAS FOTODEDEKTÖR TASARIMI VE ÜRETİMİ

Esra EFİL KUTLUOĞLU

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MART 2022

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Esra EFİL KUTLUOĞLU

31/03/2022

KIZILÖTESİ (IR) HASSAS FOTODEDEKTÖR TASARIMI VE ÜRETİMİ

(Doktora Tezi)

Esra EFİL KUTLUOĞLU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mart 2022

ÖZET

Bu tez çalışmasında; lazerle desenleme (LP) işleminin hem büyütülen grafen (Gr) nanotabanının kalitesine hem de grafen-silikon (Gr-Si) Schottky fotodiyotun diyot parametreleri üzerine etkisi araştırılmış, bu sayede kızılötesi (IR) hassas fotodiyot geliştirilmesi amaçlanmıştır. Tez çalışmasında ilk olarak; p-tipi silikon (Si) alttaşlar doğrusal olmayan Lazer Litografi (Nonlinear Laser Lithography-NLL) tekniği kullanılarak desenlendi. Ardından Radyo Frekans Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (Radio Frequency-Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition- RF-PECVD) tekniği kullanılarak lazerle desenlendirilmiş p-tipi silikon (LP-Si) alttaşlar üzerine dikey olarak yönlendirilmiş üç boyutlu (3D) Gr nanoyapılar (Vertically Oriented Graphene Nanosheets-VGrN'ler) üretildi. p-Si alttaş üzerinde elde edilen bu VGrN'ler Raman Spektrometresi ile karakterize edildi. 3D Gr yapısının morfolojik özellikleri ise taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM) ile karakterize edildi ve Gr-Si hibrit (Metal-Yarıiletken-MS) yapılar üretildi. Lazerle desenlendirilmemiş doğal oksit tabakalı Gr-Si yapı (Gr-I-Si) ile Gr-Lazer Desenli Silikon (Gr-LP-Si) yapının aygıt özellikleri, lazer desenlemenin etkisini belirlemek için karanlık ve aydınlık ortamda 300 K'de karşılaştırıldı. Cheung, Norde ve termiyonik emisyon (TE) metotları kullanılarak aygıtın Schottky bariyer yüksekliği (SBH- Φ_B), seri direnç (Rs), idealite faktörü (n) gibi diyot parametreleri akım-voltaj (I-V) karakteristikleri kullanılarak hesaplandı. Ayrıca, bu tez çalışması kapsamında, iki tabakalı grafen (BLGr) nanotabakalar bakır (Cu) folyo üzerinde Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition-CVD) yöntemi ile büyütüldü. CVD ile büyütülmüş BLGr film hakkında destekleyici bilgi elde etmek için Raman analizi gerçekleştirildi. Al_2O_3/p -Si yapı üzerine ıslak transfer yöntemi ile BLGr nanotabakalar transfer edildi. Bu yapının I-V karakteristikleri 300 K ve karanlık ortamda incelenerek BLGr nanotabanının diyot parametresi üzerindeki etkisi araştırıldı. Diyotun ileri öngerilim I-V eğrisinin, literatürde "iki paralel diyot" veya "çift üstel" modelleme olarak tanımlanan bir davranış sergilediği görüldü. Özellikle bariyer yüksekliği değerleri birbirleri ile karşılaştırılarak aralarında iyi bir uyum olduğu tespit edildi. Bu analizler kapsamında özellikle lazer desenleme işleminin, 3D Gr nanoyapıların kalitesini artırdığı, SBH'de bir artışa neden olduğunu, ters ön gerilim altında diyotun kaçak akımlarını azalttığı ve nanoküre ve nanogül morfolojisinde yeni yapıların p-Si alttaş üzerinde biçimlendiği görüldü. Bu tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar, üretilen 3D VGrN tabanlı diyotların, kısa dalga IR hassas yarıiletken cihaz uygulamalarında kullanılabileceğini, bant aralığının kontrolünün arzu edildiği elektronik endüstrisindeki uygulamalar için ise üretilen BLGr tabanlı diyotun potansiyel bir malzeme olabileceğini göstermiştir.

Bilim Kodu : 20214

Anahtar Kelimeler : Grafen, Lazerle Desenleme, Nanoşerit, 3D VGrN, Schottky diyot

Sayfa Adedi : 100

Danışman : Prof. Dr. Elif ORHAN

DESIGN AND FABRICATION OF INFRARED (IR) SENSITIVE PHOTODETECTOR

(Ph. D. Thesis)

Esra EFİL KUTLUOĞLU

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

March 2022

ABSTRACT

In this thesis study; the effect of laser patterning (LP) on both the quality of the grown graphene (Gr) nanosheets and the diode parameters of the graphene-silicone (Gr-Si) Schottky photodiode has been investigated and, it is aimed to develop an infrared (IR) sensitive photodiode. In the thesis study, firstly; p-type silicon (Si) substrates were patterned using the nonlinear Laser Lithography (NLL) technique. Next, vertically oriented three-dimensional (3D) Gr nanosheets (VGrNs) on laser-patterned p-type silicon (LP-Si) substrates were synthesized using the Radio Frequency-Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (RF-PECVD) technique. These VGrNs obtained on p-Si substrate were characterized by Raman Spectrometer. The morphologic features of the 3D Gr structure were also characterized by scanning electron microscopy (SEM). Then, Gr-Si hybrid (Metal-Semiconductor-MS) structures were fabricated. To determine the effect of laser patterning, the device properties of the non-laser-patterned natural oxide layered Gr-Si structure (Gr-I-Si) and the Gr-Laser Patterned Silicon (Gr-LP-Si) structure were compared under dark and light conditions at 300 K. By using Cheung, Norde and thermionic emission (TE) methods, diode parameters of the devices such as Schottky barrier height (SBH- Φ_B), series resistance (R_s), ideality factor (n) were extracted from the current-voltage (I-V) characteristics. In addition, within the scope of this thesis, bilayer graphene (BLGr) nanosheets were grown on copper (Cu) foil by chemical vapor deposition (CVD) method. Raman analysis was performed to obtain supporting information about the CVD synthesized BLGr film. BLGr nanosheets were transferred onto Al_2O_3 /p-Si structure by wet transfer method. The effect of BLGr nanosheets on the diode performance was investigated by examining the I-V characteristics of this structure under dark at 300 K. The forward bias I-V curve of the diode exhibited a behavior described in the literature as "two parallel diodes" or "double exponential" modelling. Especially the barrier height values were compared with each other and it was determined that there was a good agreement between them. Within the scope of these analyzes, it was observed that especially laser patterning process increased the quality of 3D nanostructures, caused an increase in SBH, reduced leakage currents of the diode under reverse bias voltage and formed new structures with nanosphere and nanorose morphology on p type Si substrate. The results obtained within the scope of this thesis study showed that the produced 3D VGrN-based diodes can be used in short-wave IR precision semiconductor device applications, and the produced BLGr-based diode can be a potential material for applications in the electronics industry where band gap control is desired.

Science Code : 20214

Key Words : Graphene, Laser patterning, Nano-sheet, 3D VGrN, Schottky diode

Page Number : 100

Supervisor : Prof. Dr. Elif ORHAN

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmamın her aşamasında bana yol gösteren, benden sabrını ve desteğini esirgemeyen ‘Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü’ öğretim üyesi saygıdeğer hocam sayın Prof. Dr. Elif ORHAN’a geniş bilgisi ışığında verdiği teşvik, öneri ve akademik rehberlik için en derin teşekkürlerimi sunarım.

Tezimdeki çalışmalara akademik olarak katkıda bulunan Tez İzleme Komitesi üyelerinden ‘Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü’ öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Şenay YURDAKUL’a ve ‘Ankara Üniversitesi Fizik Bölümü’ öğretim üyesi Prof. Dr. Hüseyin Ünver’e çok teşekkür ederim. Doktora tez çalışmamda kullandığım alttaşıları lazerle desenlenme işleminde yardımcı olan ‘ODTÜ Fizik Bölümü’ Dr. Öğretim Üyesi Ihor PAVLOV’a teşekkür ederim. Ayrıca PECVD ve CVD grafen büyütme cihazının uygulamalı olarak kullanımında bilgi ve deneyimlerini paylaşan 26 Mayıs 2021 tarihinde vefat eden merhum ‘Bayburt Üniversitesi Obdisyenlik Bölümü’ öğretim üyesi Doç. Dr. Özkan BAYRAM’ı çalışmamıza katkılarından dolayı minnetle anıyorum.

Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezindeki laboratuvar imkanlarını sunan ‘Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü’ öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK ve laboratuvar çalışanlarından sayın Doç. Dr. Yunus ÖZEN ile Öğr. Gör. Halil İbrahim EFKERE’ye deneysel çalışmalarındaki yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Bu çalışma kapsamında üretilen cihazların karakterizasyonlarının Gazi Üniversitesi Sensör Cihazları Araştırma Laboratuvarında yapılmasına olanak sağlayan ‘Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü’ öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Selim ACAR’a teşekkür ederim. Numunelerin elektriksel karakterizasyonlarının incelenmesinde bilgi ve tecrübesinden yararlandığım ‘Gazi Üniversitesi İleri Teknolojiler Bölümü’ öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Sema Bilge OCAK’a ve ‘Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü’ öğretim üyesi Prof. Dr. Adem TATAROĞLU’na teşekkür ederim.

05/2020-13 nolu proje aracılığıyla sağlanan finansal destek için Gazi Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Son olarak, eğitim hayatım boyunca beni cesaretlendiren ve uzun yolculukta benimle birlikte yürüyen eşim ve aileme teşekkürlerimi iletiyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE.....	7
2.1. Grafen ve Özellikleri.....	7
2.1.1. Mekanik özellikler	8
2.1.2. Kimyasal özellikler	9
2.1.3. Elektronik özellikler.....	9
2.1.4. Grafenin taşıyıcı mobilitesi/hareketliliği.....	10
2.1.5. Optik özellikler.....	11
2.2. İki Tabakalı (Bilayer) Grafen ve Özellikleri.....	12
2.3. Grafenin Üretim Yöntemleri	14
2.3.1. Mekanik eksfoliasyon	14
2.3.2. Kimyasal eksfoliasyon	15
2.3.3. SiC üzerinde epitaksiyel büyütme.....	16
2.3.4. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)	17
2.3.5. Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD)	20
2.4. Grafen Filmlerin Karakterizasyonu.....	21

	Sayfa
2.4.1. Raman spektroskopisi	21
2.4.2. Taramalı elektron mikroskobu	24
3. FEMTOSANİYE LAZER DARBELERİYLE NANOYAPILARIN İŞLENMESİ	29
3.1. Femtosaniye Lazer	29
3.2. Femtosaniye Lazer ile Madde Etkileşimi	29
3.2.1. Multifoton iyonizasyonu	31
3.2.2. Çığ iyonizasyonu.....	31
3.3. Femtosaniye Lazer ile Nanoyapılandırma	31
4. TEORİK BİLGİLER	33
4.1. Metal-Yarıiletken Kontak	33
4.1.1. MS kontaklarda Schottky- Mott modeli.....	33
4.2. Schottky Kontaklarda Akım İletim Mekanizmaları	36
4.2.1. Difüzyon mekanizması.....	37
4.2.2. Termiyonik emisyon (TE) mekanizması.....	38
4.2.3. Tünelleme mekanizması.....	39
4.2.4. Jenereasyon ve rekombinasyon mekanizmaları	41
4.3. Metal-Yalıtkan-Yarıiletken Kontak	42
4.3.1. Yığılma	43
4.3.2. Tüketime	43
4.3.3. Tersinim.....	44
4.4. Grafen-Yarıiletken Heteroeklem Yapılar	45
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	47
5.1. Al/Üç Boyutlu Grafen/Lazer Desenli p- Silikon Schottky Diyotun Üretimi	47
5.1.1. Kristal temizliği.....	47

Sayfa

5.1.2. Doğrusal olmayan lazer litografi (NLL) tekniği ile silikon alttaşların desenlendirilmesi	48
5.1.3. RF-PECVD ile 3 boyutlu grafen nanoduvvarların büyümesi	49
5.1.4. Omik ve doğrultucu kontakların oluşturulması.....	50
5.2. İki Tabakalı Grafen (BLGr) Tabanlı Schottky Diyotun Üretimi	51
5.2.1. Kristal temizliği ve omik kontak oluşturma.....	52
5.2.2. Al ₂ O ₃ dielektrik tabakasının biriktirilmesi.....	52
5.2.3. CVD yöntemiyle ile iki tabakalı grafenin büyütülmesi	53
5.2.4. İki tabakalı grafenin (BLGr) transferi	54
5.2.5. Doğrultucu kontak oluşturma.....	56
5.3. Elektriksel Karakterizasyon	56
6. ARAŞTIRMA BULGULARI	59
6.1. 3D Grafen Nanoduvvarların SEM Analizleri.....	59
6.2. 3D Grafen Nanoduvvarların Raman Analizleri	61
6.3. İki Tabakalı Grafenin (BLGr) Raman Analizleri.....	63
6.4. Al /3D-Gr/Lazer Desenli p-Si/Al Schottky Diyotun Akım-Gerilim (I-V) Analizleri.....	64
6.5. İki tabakalı Grafen (BLGr) Tabanlı Schottky Diyotunun Çift Üstel Akım-Voltaj (I-V) Davranışı	71
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	79
KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ	99

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Tek tabakalı ve iki tabakalı grafen filmlerin Raman piklerinin pozisyon ve şiddet değerleri.....	24
Çizelge 6.1. Her VGrN için karakteristik Raman pik şiddetleri ve oranları.....	63
Çizelge 6.2. Al/3D-Gr/lazer desenli p-Si/Al ve Al/3D-Gr/p-Si/Al Schottky diyotların elektriksel parametreleri	69
Çizelge 6.3. Al/BLGr/Al ₂ O ₃ /p-Si/Al yapının diyot parametreleri.....	73
Çizelge 6.4. Grafen-Si tabanlı Schottky yapılarının diyot parametrelerinin karşılaştırılması.....	75

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Karbon allotropları; fulleren, karbon nanotüp ve grafen.....	7
Şekil 2.2. a) sp^2 hibritleşmiş karbon atomları b) Gr'de oluşan π ve σ bağları.....	8
Şekil 2.3. a) Gr'nin bant yapısı b) k-uzayında, altı simetrik Dirac noktası Brillouin bölgesindeki altı noktada (Dirac noktaları olarak adlandırılır) temas eden iletim bandı için altı koniyi ve aralarında hiçbir bant aralığı bırakmayan valans bandı için altı ters çevrilmiş koniyi gösteren 3 boyutlu görünüm altı noktanın hepsinin farklı olmadığını vurgular, onları K ve K' olan iki eşdeğer Dirac noktasına indirger.	10
Şekil 2.4. Gr'nin optik absorpsiyon mekanizması. Solda: katkısız Gr. Orta: p katkılı Gr. Sağ: n-katkılı Gr.	12
Şekil 2.5. Tek tabakalı grafen, iki tabakalı grafenin bant yapıları ve elektrik alanın etkisi	13
Şekil 2.6. a) Grafitten kimyasal olarak türetilmiş Gr'ye yükseltgenme ve indirgeme işlemlerini gösteren moleküler modelleme b) GO ve c) kimyasal olarak türetilmiş Gr.....	16
Şekil 2.7. Cu katalizör üzerinde Gr'nin büyüme süreci.	18
Şekil 2.8. Basitleştirilmiş PECVD cihaz şeması	21
Şekil 2.9. a) 514 nm uyarımdaki yığın grafit ve Gr'nin Raman spektrumları; b) Bir Ar lazerin 514.5 nm deki dalga boyu kullanılarak ölçülen MLGNW'lerin tipik Raman spektrumu.....	22
Şekil 2.10. Tabaka sayısının bir fonksiyonu olarak G bant pozisyonu	23
Şekil 2.11. 2D bant pik şekillerinin tabaka sayısına göre değişimi	23
Şekil 2.12. SEM'in şematik görüntüsü	26
Şekil 3.1. Malzeme ile uzun ve ultra kısa darbeli lazerlerin etkileşimi	30
Şekil 4.1. $\Phi_m > \Phi_s$ olan bir metal ile n-tipi yarıiletken arasındaki Schottky bariyeri; a) kontakten önce bant diyagramları; b) kontakten sonra eşdeğer bant diyagramı.....	34
Şekil 4.2. $\Phi_m < \Phi_s$ olan bir metal ile p-tipi yarıiletken arasındaki Schottky bariyeri; a) kontakten önceki bant diyagramları; b) kontakten sonraki eşdeğer bant diyagramı.....	35

Şekil	Sayfa
Şekil 4.3. Bir metal ile n-tipi bir yarıiletken arasındaki $\Phi_m < \Phi_s$ ile omik kontak; a) kontakdan önce bant diyagramları; b) kontakdan sonra eşdeğer bant diyagramı.....	35
Şekil 4.4. $\Phi_m > \Phi_s$ olan bir metal ile p-tipi yarıiletken arasındaki omik kontak; a) kontakdan önce bant diyagramları; b) kontakdan sonra eşdeğer bant diyagramı.....	36
Şekil 4.5. İleri öngerilim koşulu altında yük taşıma mekanizmaları.....	37
Şekil 4.6. n-tipi yarıiletken için ait Schottky bariyeri üzerinden alan emisyonu FE ve termiyonik emisyon TFE mekanizması a) ileri öngerilim ve b) ters öngerilim.....	40
Şekil 4.7. $V = 0$ 'da ideal bir MIS yapısının enerji-bant diyagramı (p-tipi yarıiletken için).....	43
Şekil 4.8. Metal ve yarıiletkenin üzerindeki yüklerin dağılımı a) Yığılma b) tükenim ve c) tersinim	44
Şekil 4.9. İdeal MIS yapının enerji-bant durumu a) yığılma b) tükenim (c) tersinim..	44
Şekil 4.10. İdeal bir (Gr/S) heteroeklemin enerji bant diyagramı a) sıfır öngerilim b) ileri öngerilim c) ters öngerilim durumunda	46
Şekil 5.1. Doğrusal olmayan lazer litografi (NLL) tekniği ile desenlendirme işlemi ..	48
Şekil 5.2. PECVD sisteminin şematik bir temsili (Sistem Nanovak firması tarafından kurulmuştur. Kabaca fırın, vakum odası, vakum pompası, gaz akış ünitesi ve RF güç kaynağından oluşur. Tüm sistem basitçe kontrol edilebilir)	50
Şekil 5.3. Al /3D-Gr/lazer desenli p-Si/Al Schottky diyotun sembolik gösterimi	51
Şekil 5.4. BLGr büyüme mekanizması.....	53
Şekil 5.5. BLGr'in transfer adımları.....	55
Şekil 5.6. Al/BLGr/Al ₂ O ₃ /p-Si/Al Schottky diyotun şematik gösterimi	56
Şekil 6.1. Lazer desenleme işlemine tabi tutulmuş yüzeyler için Raman spektrumları.....	61
Şekil 6.2. 3D büyütülmüş Gr nanoduvvarların Raman spektrumları	62
Şekil 6.3. BLGr filmin Raman spektrumu.....	63
Şekil 6.4. Al/3D-Gr/lazer desenli p-Si/Al ve Al/ 3D-Gr/p-Si/Al Schottky diyotlarının yarı logaritmik düz ve ters öngerilim I-V karakteristikleri.....	65

Şekil	Sayfa
Şekil 6.5. Al/ 3D-Gr /LP- p-Si/Al ve Al/ 3D-Gr/p-Si/Al Schottky diyotlarının $dV/d(\ln I)$ 'nin I 'ya karşı ve $H(I)$ 'in I ya karşı karakteristikleri	67
Şekil 6.6. Norde fonksiyonlardan elde edilen Al/3D-Gr/lazer desenli p-Si/Al ve Al/3D-Gr/p-Si/Al Schottky diyotlarının $F(V, I)$ -V eğrileri.....	69
Şekil 6.7. Al/ 3D-Gr/LP-p-Si/Al Schottky yapının aydınlatma altında ve karanlık ortamda yarı logaritmik ileri ve ters öngerilim I-V grafiği	70
Şekil 6.8. Al/ BLGr/Al ₂ O ₃ /p-Si/Al Schottky diyotun yarı logaritmik düz ve ters öngerilim I-V karakteristikleri.....	71
Şekil 6.9. Al/ BLGr/Al ₂ O ₃ /p-Si/Al Schottky diyotun $F(V, I)$ -V eğrisi	74
Şekil 6.10. a) $dV/d\ln(I) - I$ ve b) $H(I) - I$ eğrileri	75
Şekil 6.11. $\ln(I_F)$ 'e karşı $\ln(V_F)$ eğrisi	76

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. Ultrasonik banyo.....	48
Resim 5.2. Lazer desenleme deney düzeneği	49
Resim 5.3. Doğrusal olmayan lazer litografi (NLL) tekniği ile desenlendirilmiş p-Si ..	49
Resim 5.4. a) Termal buharlaştırma sistemi ve b) Al/3D-Gr/lazer desenli p-Si/Al Schottky diyot.....	51
Resim 5.5. RF-magnetron püskürtme sistemi.....	52
Resim 5.6. CVD-PECVD sistemi.....	54
Resim 5.7. BLGr'nin transferinden görüntüler a) PMMA'nın kaplanması b) Cu/PMMA tavlama işlemi c-d) Cu aşındırma e) BLGr nanotabakanın elde edilmesi [53]	55
Resim 5.8. a) İki nokta prob I-V ölçümü b) Keithley 4200 akım-gerilim kaynağı c) Al/3D -Gr/ LP p-Si/Al Schottky diyot.....	57
Resim 5.9. Solar ölçüm sistemi	57
Resim 6.1. Lazer desenli p-Si alttaşın çeşitli bölgelerinden (R1, R2, R3 ve R4) elde edilen SEM görüntüleri [165].....	59
Resim 6.2. Çeşitli yüzeylerde elde edilen VGrN'lerin SEM görüntüleri [165]	60

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
A	Amper(elektrik akımı birimi)
A	Alan
Å	Angstrom
A*	Etkin Richardson sabiti
cm²	Santimetrekare
χ_{σ}	Yarıiletkenin elektron ilgisi
E	Elektrik alan
E	Enerji
E₀	Tünelleme olasılığı
E₀₀	Tünelleme parametresi
E_C	İletkenlik bant kenarı enerjisi
E_F	Fermi enerji seviyesi
E_g	Yarıiletken yasak enerji aralığı
E_i	Saf durumdaki enerji seviyesi
E_m	Maksimum enerji seviyesi
E_V	Valans bant kenarı enerjisi
eV	Elektron volt
Φ_B	Potansiyel engel yüksekliği
Φ_{B0}	Schottky engel yüksekliği
Φ_{μ}	Metalin iş fonksiyonu
Φ_{σ}	Yarıiletkenin iş fonksiyonu
GPa	Gigapaskal
h	Plank sabiti
Hz	Frekans birimi (Hertz)
I₀	Doyma akımı
I_{rg}	Üretim rekombinasyon akımı

Simgeler**Açıklamalar**

J	Akım yoğunluğu
J₀	Doyma akım yoğunluğu
J_{ms}	Metalden yarıiletkenine doğru akım yoğunluğu
J_{sm}	Yarıiletkenden metale doğru akım yoğunluğu
K	Kelvin cinsinden sıcaklık
k_B	Boltzmann sabiti
m*	Taşıyıcıların etkin kütlesi
m₀	Serbest elektron kütlesi
m²	Metrekare
n	İdealite faktörü
N_D	Donör konsantrasyonu
n_i	Elektron-deşik çiftlerinin sayısı
nm	Nanometre
q	Elektrik yükü
ρ	Öz direnç
R_s	Seri direnç
s	Saniye
sccm	Gaz akış birimi
T	Mutlak sıcaklık
V	Gerilim
V_G	Giriş voltajı
V_i	Yerleşik potansiyel farkı
W	Güç birimi (Vat)
Ω	Ohm
W_D	Tükenme bölgesi
ε_s	Yarıiletkenin geçirgenliği
μ	Mobilite
μm	Mikrometre
v	Frekans
τ_o	Tükenme bölgesindeki taşıyıcı ömrü

Kısaltmalar**Açıklamalar**

2D	İki boyutlu
3D	Üç boyutlu
Al	Alüminyum
BLGr	Bilayer grafen
CNT	Karbon nanotüp
Co	Kobalt
Cu	Bakır
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
DC	Doğru akım
FE	Alan emisyonu
FWHM	Yarı maksimumdaki tam genişlik
GaAs	Galyum-Arsenit
GIC	Grafen ara bileşikleri
GO	Grafit oksit
Gr	Grafen
GrNR	Grafen nanoşerit
hBN	Altıgen bor nitrür
HF	Hidroflorik asit
IR	Kızılötesi
LP	Lazer desenleme
MIS	Metal-yalıtkan-yarıiletken
MLGNW	Çok tabakalı grafen nanoduvvar
MLGr	Çok tabakalı grafen
MS	Metal-yarıiletken
MW	Mikrodalga
Ni	Nikel
NLL	Doğrusal olmayan Lazer Litografi
PDMS	Polidimetilsiloksan
PECVD	Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme
PMMA	Poly metil metakrilat
RCA	Standart temizleme prosedürü
RF	Radyo frekans

Kısaltmalar**Açıklamalar****SBH**

Schottky bariyer yüksekliği

SCLC

Uzay yük sınırlayıcı akımı

SEM

Taramalı elektron mikroskopu

Si

Silikon

SiC

Silisyum karbür

Sn

Kalay

TCLC

Tuzak yük sınırlayıcı akımı

TE

Termiyonik emisyon

TFE

Termiyonik alan emisyonu

Ti

Titanyum

UHV

Ultra yüksek vakum

UV

Ultraviyole

VGrN

Dikey olarak yönlendirilmiş 3D Gr nanoduvur

1. GİRİŞ

Algılama amaçlı kızılötesi ışığın tespiti, toplumumuzun teknolojik gelişimi için vazgeçilmez bir öneme sahiptir. Geniş spektral algılama aralığı; görüntüleme, algılama, gece görüşü, hareket algılama, iletişim ve spektroskopi gibi birçok fotonik uygulama için önemlidir [1, 2]. Robotikten [3] askeri cihazlara [4], optik iletişimden [5] havacılık ve astronomiye [6-8] uzanan çok çeşitli uygulamalar, yeni cihazların üretilmesine yol açmaktadır.

Son yıllarda, Grafen (Gr), ticari olarak temin edilebilen diğer ışığa duyarlı malzemelerle karşılaştırıldığında sayısız avantaj sunduğundan, ultra geniş bant aralığında optoelektronik uygulamalar için ilgi çekici bir malzeme haline gelmiştir. Günümüzde bilim dünyasında Gr, neredeyse üstün özellikleriyle, insanlık tarihinin bir sonraki dönemini yönlendirecek bir süper malzeme olarak da görülmektedir. İki boyutlu (2D) Gr nanotabaka, 2004 yılında Manchester Üniversitesi'nden Andre Geim ve Kostya Novoselov (Nobel Fizik Ödülü sahipleri, 2010) tarafından mekanik eksfoliasyon (ayırıştırma) yöntemiyle üretilmiştir [9]. Bu yöntem, bir külçe (bulk) grafitin selo bant (scotch tape) yardımıyla tek bir atomik tabaka kalana kadar soyulması işlemini kapsar. İlk izolasyonundan bu yana, sentez metodolojileriyle ve ilgili uygulamalarıyla bilimsel gelişmelere ilham veren Gr'nin endüstride devrim yaratacağı öne sürülmektedir [10]. Pek çok yeni kurulmuş ve gelişmekte olan şirket; elektronik, savunma, sağlık hizmetleri ve enerji dahil ticari uygulamalar için Gr'nin endüstriyel üretimini takip etmektedir.

Gr, tek bir düzlemde bal peteği benzeri bir ağ şeklinde düzenlenen sp^2 -hibritleştirilmiş karbon atomu tabakasıdır. Ultraviyolede terahertz'e kadar çok geniş bir spektral algılama aralığına sahip olan Gr; boşluksuz bant yapısı, benzersiz termal [11], elektriksel ve optik özellikleri [12, 13] ile yeni nesil elektronik ve algılama cihazları için mevcut yarıiletken teknolojisine ve malzeme araştırmalarına muazzam bir destek ve yeni bir boyut kazandırmaktadır. Tek tabakalı Gr; 0,34 nm kalınlığa sahiptir, beyaz ışığın %2,3 'ünü absorbe eder [14]. Böyle bir absorpsiyon, optoelektronik uygulamalarda en sık kullanılan iki malzeme olan Silikon (Si) (20 nm kalınlıklı) ve Galyum-Arsenit'te (GaAs) (5 nm kalınlıklı) gözlenmiştir [15]. 1000 nm-3000 nm kalınlığındaki Gr tabakaları bile yaklaşık %70 şeffaflığa sahiptir [16], bu da Gr'yi şeffaf bir elektrot [17] yapar. Ayrıca Gr, ultra hızlı foto algılamayı mümkün kılan son derece yüksek bir yük taşıyıcı

hareketliliği göstermektedir [18-20]. Yüksek taşıyıcı hareketliliği, yüksek termal iletkenlik ve yüksek optik şeffaflık gibi mükemmel özelliklere [21] sahip olan 2D Gr; sensörler, biyomedikal malzemeler, kompozit malzemeler ve mikroelektronik alanında büyük ilgi görmüştür [22-24]. Gr; şeffaf iletken filmler, ultra hassas kimyasal sensörler, ince film transistörler, güneş pilleri, kuantum nokta cihazları, korozyon önleyici kaplamalar, fotodetektörler gibi uygulama alanlarında kullanılmaktadır [21-28].

Tek tabakalı Gr levhaları, düzlemler arası π - π etkileşimi nedeniyle çok tabakalı yapılara yığılma eğilimi gösterir [29, 30]. Bu tür yapıların en basit örneği iki tabakalı grafen (bilayer grafen-BLGr)'dir. Araştırmaların çoğu tek tabakalı Gr üzerinde yoğunlaşmış olsa da, BLGr ile çok tabakalı grafen (MLGr) üzerine güncel araştırmalar da devam etmektedir. BLGr ilgi çekicidir çünkü tek tabakalı Gr'ye göre farklı ve eşsiz özelliklere sahiptir. Tabaka sayısı arttıkça Gr'nin birçok ilginç özellik gösterdiği fark edilmiştir. Örneğin, BLGr elektriksel olarak ayarlanabilen bir bant aralığına sahipken, tek tabakalı Gr sıfır bant aralığına sahiptir. Bu özellik onları, bant aralığının kontrolünün arzu edildiği elektronik endüstrisindeki uygulamalar için potansiyel malzeme haline getirecektir [31-36]. Uzak ve orta kızılötesi bölgede bir bant aralığı, BLGr'nin terahertz ve kızılötesi algılama, ışık emisyonu ve ışığın modülasyonda kullanımını sağlayabilir [14].

Böyle geniş bir uygulanabilirliğe sahip cihazlar tasarlamak için, atomik ölçekte ince bir malzeme kullanılarak oluşturulan Schottky eklemlerin oluşumunun temelini belirlemek önemlidir. Gr bazlı Schottky diyotların yapısında Gr, Schottky elektrotu olarak metal ile yer değiştirmektedir [37-40]. Gr-yarıiletken bağlantıların özellikleri, birçok yönden arayüzde potansiyel bir enerji bariyerinin oluşturulduğu geleneksel metal-yarıiletken (MS) bağlantılara benzer. Her iki durumda da- ister doğrultucu ister omik olsun- bağlantı özellikleri, bant hizalaması veya göreceli iş fonksiyonu tarafından belirlenir. Potansiyel bariyer, Schottky diyotunun I-V özelliklerinde doğrultma davranışına neden olur. Şimdiye kadar bazı araştırmacılar Gr bazlı Schottky yapılarını incelemişlerdir [41, 42]. İdeal olmayan Gr-Si Schottky eklemi incelenerek doğal oksit (SiO_2) tabakasının Gr-Si eklemi özelliklerini üzerinde önemli bir rolünün olduğunu kanıtlanmıştır [43]. Gr-Si ve GaAs plakaları üzerinde CVD ile tek tabakalı Schottky eklemler üretilmiş ve Gr-Si (veya GaAs) yapılarındaki bariyer yüksekliğinin homojenliği araştırılmıştır [44]. Luongo, Giubileo, Lemmo ve Di Bartolomeo (2018) Gr-Si fotodiyotlardaki ince yarıiletken alttaşların önemini araştırarak, alttaşların geometrilerinin Gr/p-Si Schottky diyot performansını etkilediği

sonucuna varmışlardır [45]. Sıcaklık ve ışığın, Gr-n-Si Schottky yapıların I-V / C-V özellikleri üzerindeki etkisi karakterize edilmiştir [46]. Bu araştırmacılar, yüksek bir fotoakım bildirmiş (2,5 A/W) ve Gr-Si yapının fotoyanıtını arttırdığı sonucuna varmışlardır. Son zamanlarda araştırmacılar Gr-Si Schottky fotodiyot yapılarının, fotodeteksiyon ve fotovoltaik uygulamalar için etkili bir platform olduğunu göstermişlerdir [47].

Gr-Si yapının özelliklerinin algılanması ve bu yapının fabrikasyon tekniklerinin anlaşılması, Gr tabanlı elektronikler için kritik öneme sahiptir. Gr-yarıiletken-heteroeklem arasındaki arayüzde meydana gelen fiziği anlamak, elektronik özelliklerini ve taşıma mekanizmalarını belirlemek için önemli bir adımdır. Bu cihaz teknolojisinin olası ticarileştirilmesiyle ilgili birçok zorluk devam etmektedir. Gr-Si bağlantılarının performansı, kaçınılmaz olarak, cihazın yüzey yapısından dolayı arayüz ve alttaş özelliklerine bağlıdır [48]. Bu bağlamda, arayüz ve alttaş özelliklerinin ve bunların fotodiyotların optoelektronik özellikleri üzerindeki etkilerinin derinlemesine araştırılması önemlidir [49].

Gr üretimi için yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya işlemler kullanılarak çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler geliştirilmiştir. Birçok araştırma grubu, yukarıdan aşağıya yaklaşımın kenar kusurları, karmaşık prosedürleri, zaman alıcı ve düşük çıktı gibi dezavantajları olduğunu göstermiştir [50]. Günümüzde daha kaliteli Gr ince film üretmek için aşağıdan yukarıya yaklaşımlardan kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapor Deposition -CVD) ve plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition - PECVD) yöntemleri tercih edilmektedir. Son yıllarda farklı alttaş üzerine CVD yöntemiyle biriktirilmiş Gr tabanlı Schottky bariyer diyotları incelenmiştir [51-54]. Si katmanlarının üzerinde Gr birikmesine ilişkin son ilerlemelere rağmen, şu an literatürde Gr filmler en çok CVD ile Cu ve Ni folyolar üzerinde biriktirilmekte ve alttaşlar üzerine transfer edilmektedirler. CVD tekniğinde Gr filmlerin deneysel çalışmada kullanılacak alttaş üzerine transferinin yapılması gerekli bir zorunluluktur. Bu da CVD işlemini sınırlamaktadır. CVD tekniği ile tek tabakalı Gr üretimindeki, transferindeki ve Gr'nin yarıiletken yüzeye adezyonundaki zorluklar, Gr-Si optoelektronik cihazlardan elde edilen deneysel sonuçları önemli ölçüde etkilemekte ve birbirinden farklı sonuçlar elde edilmesine de yol açmaktadır [55]. Fakat radyo frekanslı plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (RF-PECVD) tekniği, çeşitli alttaşlar üzerine

doğrudan büyütme imkanı tanımaktadır. Plazma ortamı, alttaş yüzeylerinde nano ve mikro boyutta pürüzlülük oluşturarak Gr ince filmlerin, yüzeylere tutunmasını kolaylaştırmaktadır [56]. PECVD yöntemi CVD yöntemiyle kıyaslandığında çok daha geniş yüzey alanlı kaplamalar yapılmasına imkân tanımaktadır. Ayrıca, CVD'nin aksine katalizör ve yüksek sıcaklık gerektirmeyen bir yöntem olduğu için, bu tez çalışmasında Gr filmlerin sentezi için RF-PECVD tekniği kullanılmıştır.

Silikon, elektronik endüstrisinde baskın bir yarıiletkenidir. Aynı zamanda Gr cihaz üretimi için en yaygın kullanılan alttaştır. Silikon yüzey desenlendirilerek lazer desenleme yöntemleri ile farklı işlevler elde edilmiştir. Silikon yüzeyindeki lazer kırınımı, mikro sütun dizileri ve yüzey dalgalanmaları oluşturabilir [57, 58]. Silikon yüzeyinin lazerle işlenmesi ile kızılötesi ışık absorpsiyonunu artırabilir ve bu da onları termal görüntüleme ve fotovoltaiik uygulamalarda arzu edilir hale getirir [59, 60]. Lazer tabanlı modelleme ve nano-yapılandırma için çeşitli teknikler önerilmiştir. Bununla birlikte, bu teknikler ya aşırı maliyetlidir, belirli kalıplarla sınırlıdır ya da düzenli bir kalıp elde etmek için karmaşık adımlar gerektirir [61]. Yeni bir üretim aracı olarak femtosaniye lazer tekniği, yüksek hassasiyet, esneklik, maskesiz işleme ve çok çeşitli malzemeleri işleme yeteneği gibi avantajlar sağlar. Spesifik uygulamaların gereksinimlerini daha iyi karşılayabilen mikrometre (μm) ve altı boyutlarıyla esnek ve verimli 3D yapıların üretimini kolaylaştırabilir ve böylece devam eden işlevselleştirme, minyatürleştirme ve entegrasyon eğilimlerini ilerletir [62]. Bir femtosaniye lazerin ultra kısa darbe süresi ve ultra yüksek tepe gücü (10^{12} ile 10^{15} W/cm^2), bilimsel deneysel araştırmalar için yüksek zamansal çözünürlük, yüksek elektrik ve manyetik alan yoğunluğu, yüksek basınç ve yüksek sıcaklık gibi eşi görülmemiş fiziksel koşullar sağlar [63, 64]. Çoğu katı malzemenin (erimiş silika cam ve silikon dahil) ultra yoğun femtosaniye lazer darbelerine doğrudan maruz kalması, odak noktasında serbest elektron plazmasının hızlı bir şekilde oluşması ile sonuçlanır ve bu da ince malzeme yüzeyinin ablasyonuna yol açar. Son derece yüksek tepe gücüne sahip femtosaniye lazer darbeleri, darbe süresi termal difüzyon süresinden daha kısa olduğu için neredeyse hiç termal hasar oluşturmaz. Böylece malzemede erime olmadan 1-100 μm boyutlarına sahip geniş alan desenlerinin ve yüksek kaliteli mikroyapıların üretilmesine izin verir. Doğrusal Olmayan Lazer Litografi (Nonlinear Laser Lithography-NLL) tekniği, femtosaniye lazer darbelerinin hedef yüzey ile etkileşiminden ve ayrıca lazerle başlatılan kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanan doğrusal olmayan geri besleme mekanizmalarını kullanarak son derece düzenli desenleme sağlayan lazer tabanlı bir tekniktir. NLL,

düzlemsel olmayan, hatta esnek yüzeyler de dahil olmak üzere çeşitli malzemelere uygulanabilir. [65]. Bu tez çalışmasında p ve n tipi silikon alttaşlar, NNL tekniği ile desenlendirilmiş, p ve n tipi silikon alttaşlar üzerine bir oksit tabaka biriktirmeden Gr'nin silikon alttaşlar üzerine iyi bir şekilde tutunabilmesi hedeflenmiştir.

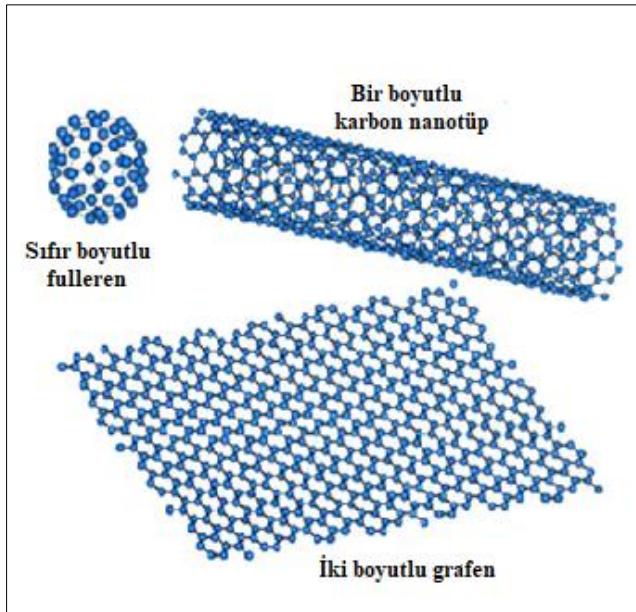
Bu tez çalışmasının motivasyonu, lazer desenleme işleminin Gr-Si hetero-bağlantılarının diyot özellikleri üzerindeki etkisinin araştırılması, hem lazer desenli hem de lazer desensiz p-Si alttaşları üzerinde büyütülen Gr filmlerinin kalitesinin karşılaştırılması üzerine temellenmektedir. Silikon alttaşın lazerle işlenmesi, cihaz performansının iyileştirilmesine katkıda bulunabilecek hiyerarşik nanoyapıları indükleyebilir. Ayrıca lazer işleme yardımıyla 3D şekillendirme gibi Gr özelliklerinin kontrol edilebilir şekilde uyarlanması sağlanabilir. Bu tez çalışmasında NLL tekniği kullanılarak desenlendirilen p-Si alttaş üzerinde literatürde olmayan nanoküre ve nanogül şeklinde grafen nanoduvlar elde edilmiştir.

Ayrıca, bu tez kapsamında CVD yöntemiyle büyütülmüş BLGr, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{p-Si}$ alttaş yüzeyine aktarılmış ve $\text{Al/BLGr/Al}_2\text{O}_3/\text{p-Si/Al}$ yapısının elektriksel karakterizasyonu akım(I)-gerilim (V) ölçümleri alınarak incelenmiştir. Diyotun ileri öngerilim I-V eğrisi, literatürde "iki paralel diyot" veya "çift üstel" modelleme olarak tanımlanan bir davranış sergilemiştir. Diyotun idelaite faktörü (n), bariyer yüksekliği (Φ_{B0}) ve seri direnci (R_s) gibi önemli elektriksel parametreleri, Termiyonik Emisyon, Norde ve Cheung yöntemleri dikkate alınarak ileri öngerilim I-V ölçümlerinden çıkarılmıştır. Bu yöntemlerden elde edilen bariyer yükseklik değerleri (termiyonik emisyon teorisine göre sırasıyla 0,65 ve 0,63 eV; Cheung yöntemine göre 0,67 eV; Norde yöntemine göre 0,65 ve 0,64 eV) birbirleriyle ve literatürle iyi bir uyum göstermiştir.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. Grafen ve Özellikleri

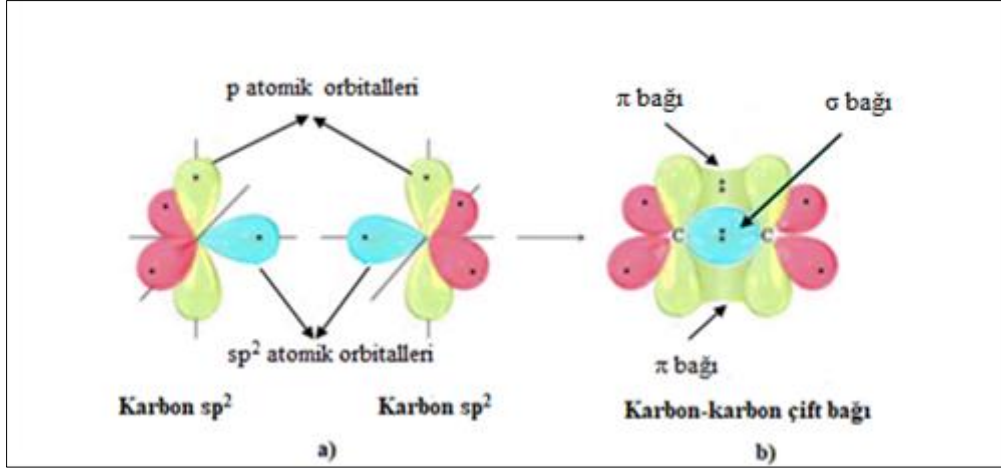
Keşfi ve olağanüstü özellikleriyle hem bilimsel hem de endüstriyel topluluklar için büyük ilgi gören Gr, 2004 yılında selo bant (scotch tape) yöntemi ile elde edilmiş termodinamik olarak kararlı, altıgen örgü (bal peteği) şeklinde düzenlenmiş bir karbon allotropudur [9]. Bu malzemenin atomik yapısı, karbondan oluşan diğer malzemeler için bir platform görevi görebilir. Gr aynı zamanda fullerenlere, nanotüplere bükülebilir ve grafitte istiflenebilir [66]. Ayrıca araştırma ve çeşitli uygulamalar için büyük potansiyel sağlayan fosforen [67, 68], metal dikalkojenitler [68-70] gibi diğer iki boyutlu (2D) elektronik malzemelerin keşfine ilham vermiştir.



Şekil 2.1. Karbon allotropları; fulleren, karbon nanotüp ve grafen [71]

Gr, yalnızca karbon atomlarından oluşur. Gr'de her bir karbon atomu, 2 boyutlu bir düzlemde bitişik σ -bağları arasında 120° açıyla diğer üç atomla kovalent olarak bağlanır ve tümü sp^2 hibritleşir. sp^2 hibridizasyonu, s, p_x ve p_y orbitallerinin [22-24] bir kombinasyonudur. Bu da her karbon atomu için bir serbest elektronla sonuçlanır. Her bir karbon atomunun düzleme dik duran geri kalan dördüncü elektronik yörüngesi (p_z), bu serbest elektronu tutar ve bitişik bir karbon atomuyla π -bağı oluşturur. Gr, elektronların ve deşik(hole)lerin serbestçe hareket edebildiği yarıiletken bir tabaka haline getirilmesinde

kritik rol oynayan π -bağlarındaki bu delokalize elektronlardır. Ortaya çıkan kristal yapı, mükemmel bir altıgen petek örgü oluşturan tek bir atomik tabakadır. En yakın karbon atomları arasındaki mesafe 0,142 nm (1,42 Å)'dır ve ikinci en yakın olan atomlar arasındaki mesafe 0,246 nm (2,46 Å)'dır, bu da Gr'nin örgü sabitidir. Kompakt örgü yapısı, Gr'yi tüm gazlara ve sıvı moleküllere karşı tamamen geçirmez hale getirir.



Şekil 2.2. a) sp^2 hibritleşmiş karbon atomları b) Gr'de oluşan π ve σ bağları

2.1.1. Mekanik özellikler

Komşu karbon atomlarını birleştiren güçlü σ -bağları nedeniyle, Gr olağanüstü özelliklere sahiptir. 130 GPa'lık bilinen en yüksek içsel gerilme mukavemetine ve 1 TPa'lık Young modülüne [72] sahiptir ve bu da onu insanlık tarihinde şimdiye kadar elde edilmiş en güçlü malzeme -çelikten 200 kat daha güçlü bir malzeme [72]- haline getirir.

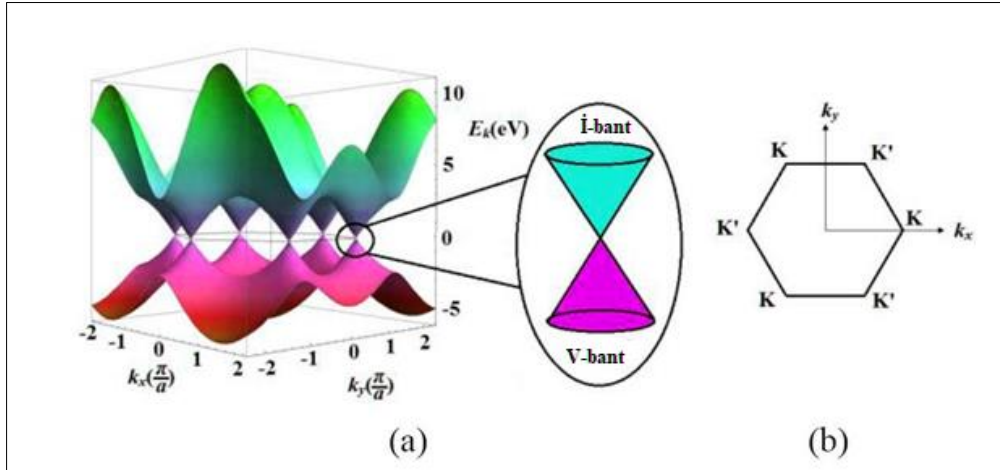
Süper kayganlık, mekanik uygulamalar için büyük potansiyele sahip başka bir özelliktir. Bitişik Gr tabakaları arasındaki etkileşime, grafitte olduğu gibi Van der Waals kuvvetleri hakimdir. Termal özellikler açısından, Gr hala en yüksek performansı vermektedir. Tek tabakalı Gr'nin oda sıcaklığında $\sim 50 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$ ısı iletkenliği vardır [73]. Gr'nin termal iletkenliği, bakırınkinin yaklaşık 130 katı, grafit ve elmasınkinin 5 katı (her ikisi de $\sim 10 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$) ve bir karbon nanotüp (carbon nanotube-CNT)'ün 1,4 katıdır.

2.1.2. Kimyasal özellikler

Gr, ultra yüksek yüzey-hacim oranı nedeniyle yüksek kimyasal reaktiviteye sahiptir. Gr örgüsündeki her karbon atomu, düzlemin her iki tarafında kimyasal reaksiyona maruz kalır. Ayrıca, Gr'nin kenarlarındaki ve örgü kusurlarındaki karbon atomları, bağlanmamış elektronlar nedeniyle kimyasal olarak daha aktiftir. İlave atomlar veya moleküller Gr'ye katıldığında, Gr elektronik yapısı değişir çünkü ya örgü simetrisi bozulur ya da π elektronu artık bağlanma için kullanılır. Kimyasal katılama, Gr'nin elektriksel iletkenlik veya optik absorpsiyon gibi elektriksel ve optik özelliklerini değiştirir ve bu da Gr'yi kimyasal algılama uygulamaları için potansiyel bir malzeme yapar.

2.1.3. Elektronik özellikler

Gr tabakalarının her altıgeninde bulunan iki π -elektronu, Gr'nin olağanüstü iletkenliğinden sorumludur. Gr'nin periyodik petek örgüsü, π -bağ orbitallerinin enerji seviyelerini iki enerji bandına böler. Daha düşük enerjili bağ yapan π -elektronları valans bandını, daha yüksek enerjili anti-bağ yapan π^* elektronları ise iletim bandını oluşturur. Koni şeklindeki iletim ve valans bantları tek bir noktada birbirine temas eder; bu noktaya Dirac noktası, iletim ve valans bantlarına ise Dirac konileri denir. Gr'nin bant yapısı, tipik bir yarıiletkeninkinden farklılık gösterir. İletim bandının ve valans bandının bulunduğu noktanın çevresinde, bant yapısının eğimi doğrusaldır. Bu benzersiz elektronik bant yapısı, grafeni sıfır bant aralıklı bir yarıiletken yapar. Ayrıca, bu mükemmel simetrik koni şeklindeki enerji bant yapısı ilgi çekici elektronik ve optik özelliklerin ortaya çıkmasına sebep olur. Gr'nin bant yapısı Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. a) Gr'nin bant yapısı b) k-uzayında, altı simetrik Dirac noktası Brillouin bölgesindeki altı noktada (Dirac noktaları olarak adlandırılır) temas eden iletim bandı için altı koniyi ve aralarında hiçbir bant aralığı bırakmayan valans bandı için altı ters çevrilmiş koniyi gösteren 3 boyutlu görünüm altı noktanın hepsinin farklı olmadığını vurgular, onları K ve K' olan iki eşdeğer Dirac noktasına indirger [74].

2.1.4. Grafenin taşıyıcı mobilitesi/hareketliliği

Tipik yarıiletkenler için valans bandının üst kısmındaki ve iletim bandının altındaki bant yapısı parabolik bir şekil gösterir ve eğim kademeli olarak değişir. Bandın eğimindeki değişiklik ne kadar büyük olursa, elektronların etkin kütlesi o kadar az olur. Bu nedenle, d^2E/dk^2 'nin dağılım eğrisinin büküldüğü durumda taşıyıcıların etkin kütlesi $m^* = \hbar^2 / (d^2E/dk^2)$, sıfır olmayan bir değer verir. Genel eğilim ters orantılıdır: m^* ne kadar küçükse, taşıyıcı hareketliliği o kadar yüksek olur. Gr'nin Dirac noktası civarında lineer dağılım ilişkisi nedeniyle, grafen içindeki elektronlar kütsüz Dirac fermiyonları ($m^*=0$) gibi davranır [75]. Bu davranış, Gr'nin çok yüksek taşıyıcı hareketliliği ($53 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) gösterdiği anlamına gelir. Oda sıcaklığındaki bu elektronlar ve deşikler, saçılma olmadan mikrometre ölçeğinde hareket edebilir.

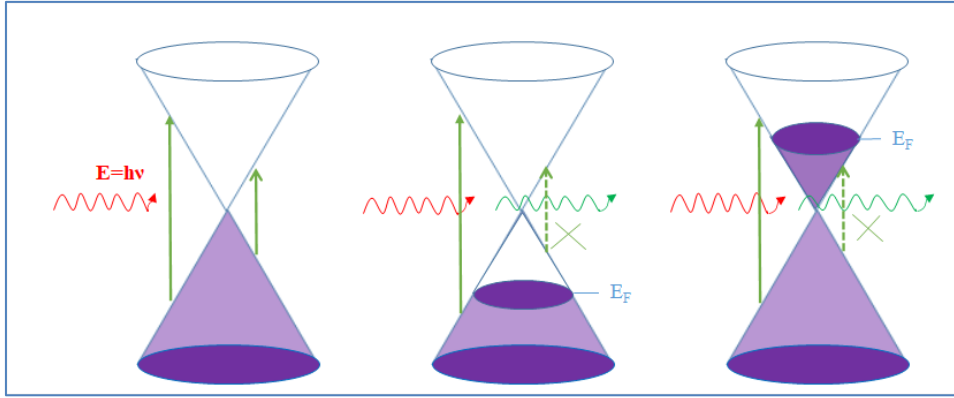
Gr'nin taşıyıcı mobilitesi sıcaklık, temizlik, tane boyutu, taşıyıcı yoğunluğu, kusur yoğunluğu, tabakalardaki dalgalanmalar, katman sayısı, kenarlar, alt tabaka ile etkileşim vb. gibi birçok faktörden etkilenebilir; bu nedenle, maksimum taşıyıcı mobilitesi, en düşük kusur yoğunluğuna sahip ve eksfoliasyon ile biriktirilmiş Gr'de elde edilmiş olup, elektron ve deşik mobilitesi için 15 K'de ve düşük taşıyıcı konsantrasyonunda ($1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) $1 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 'nin üzerinde bir değer kaydedilmiştir [76]. Oda sıcaklığında, Gr'nin taşıyıcı mobilitesinin teorik sınırı, 10^{12} cm^2 mertebesinde olup, taşıyıcı yoğunlukları ise yaklaşık

$2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ mertebesinde [77, 78]. $2,5 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 'lik yüksek mobilite değeri, oda sıcaklığında yaklaşık 10^{11} cm^{-2} 'lik düşük bir taşıyıcı konsantrasyonunda altıgen boron nitrür (h-BN) tabakaları üzerine eksfoliasyon ile biriktirilen Gr'de yapılan Hall ölçümü ile kaydedilmiştir [79]. Grafitten ayrılan Gr en az sayıda kusura sahip olduğundan, daha önce bahsedilen tüm maksimum değerler eksfoliasyon ile biriktirilen numunelerde elde edilmiştir. Bununla birlikte, pratik bir bakış açısından, eksfoliasyon, endüstri ölçeğinde üretim için uygun bir teknoloji değildir. CVD ile üretilen Gr bu nedenle daha fazla ilgi görmektedir.

SiO_2 ve altıgen bor nitrür (hexagonal boron nitride- hBN) yüzeylerine aktarılan CVD ile büyütülmüş Gr için, oda sıcaklığında elde edilen maksimum taşıyıcı hareketlilik değerleri sırasıyla $1,6$ ve $3 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 'dir [80, 81]. Bununla birlikte, SiO_2 üzerinde CVD ile büyütülmüş Gr için elektron mobilitesi ise 2 ila 6'lık bir faktör kadar azalırken,deşik mobilitesi, 1 mertebe daha küçüktür. Bu düşük değer, optimize edilmemiş büyüme ve aktarım süreçlerine bağlanabilir. Altıgen silisyum karbür (SiC) üzerinde büyütülen epitaksiyel Gr, transfer edilen CVD yöntemiyle büyütülen Gr'den farklıdır. SiC alttaşının yüzey polaritesi, yani C- veya Si-yüz, epitaksiyel Gr'nin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. 300 K'de ölçülen çok katmanlı epitaksiyel Gr için kaydedilen maksimum taşıyıcı mobilitesi Si-yüzeyinde $5800 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ve C-yüzeyinde $1,5 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 'dir [82].

2.1.5. Optik özellikler

Gr'nin sıfır bant aralığı ve mükemmel simetrik enerji bandı yapısı, Gr'nin olağanüstü optik özelliklere sahip olmasına neden olur. Teoride, tek bir Gr tabakası dalga boyundan bağımsız olarak $\pi\alpha \approx$ ışığın %2,3'ünü emer, burada α ince yapı sabitidir. Bu absorpsiyon, eksfoliasyon ile biriktirilen Gr'de deneysel olarak elde edilmiştir [14]. Her Gr tabakası, görünür spektrumdaki (400-750 nm) dalga boyundan bağımsız şekilde normal olarak gelen ışığın $\sim$ %2,3'ünü emer. %2,3'lük absorpsiyon, grafenin yalnızca bir atom kalınlığında, yani 0,34 Å kalınlığında olduğu düşünüldüğünde oldukça önemlidir.



Şekil 2.4. Gr'nin optik absorpsiyon mekanizması. Solda: katkısız Gr. Orta: p katkılı Gr. Sağ: n-katkılı Gr.

Gr'nin optik absorpsiyonu, katkılama (doping) durumundan etkilenebilir. Şekil 2.4 üç farklı doping koşulu altında Gr'nin optik absorpsiyon mekanizmasını göstermektedir. İletim ve valans bantları, dolu (boş) elektronik durumları gösteren mor (beyaz) bölgelerle Dirac konileri olarak gösterilir ve yeşil oklar, foton absorpsiyon yollarını temsil eder. Gr'nin katkısız olduğu ilk durumda (E_F , Dirac noktasında kalır), valans bandı tamamen elektronlar tarafından doldurulur ve iletim bandı boştur. Bu durumda hem valans bandındaki elektronun hem de iletim bandındaki boş durumların mevcudiyeti nedeniyle herhangi bir enerjideki foton soğurulacaktır. Uyarılmış elektron, iletim bandında dikey olarak uygun bir duruma atlar. İkinci durum, Gr'nin p-tipi katkılı olduğu durumdur. Bu durumda, düşük enerjili fotonlar Gr'ye karşı şeffaftır çünkü valans bandının üst ucunda hiçbir elektron mevcut değildir, bu da optik absorpsiyona neden olmaz. Son durum ise, Gr'nin n-tipi katkılı olduğu durumu temsil eder. İletim bandının altındaki boş durumların olmaması, düşük enerjili fotonların emilmesini engeller (Pauli blokajı). Bu mekanizmaya dayanarak, düşük enerjili fotonların optik absorpsiyonu, grafenin Fermi seviyesinin kaydırılmasıyla modüle edilebilir ve fiber optik haberleşme dalga boyunda çalışan optik modülatörlerde bu durumdan faydalanılabilir [83].

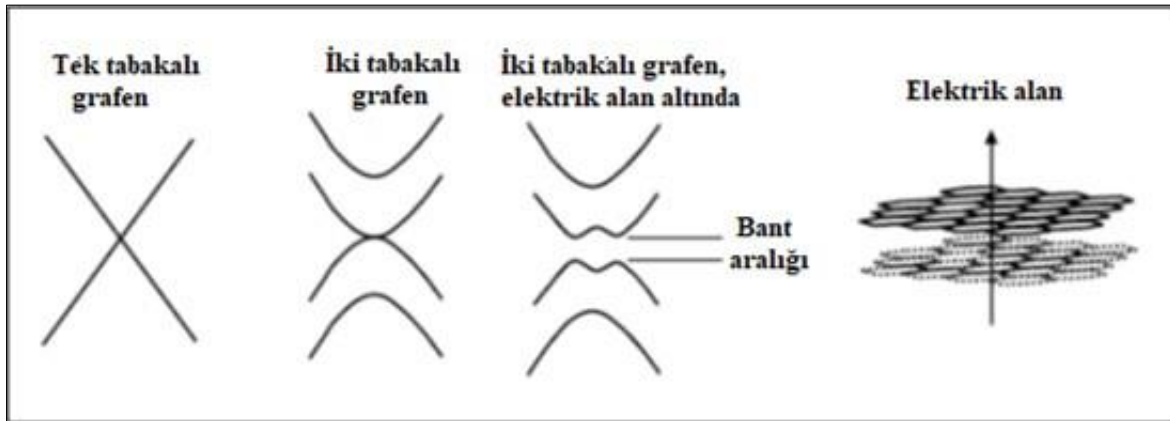
2.2. İki Tabakalı (Bilayer) Grafen ve Özellikleri

Gr terimi geleneksel olarak çok tabakalı bir Gr (MLGr) aksine tek tabakalı bir Gr'yi ifade etmek için kullanılmaktadır. Gr tabaka sayısı arttıkça, elektronik bant yapısı üzerinde değişimler meydana gelir. MLGr'nin en uç örneği “yığın grafit”tir. Grafitte, Gr tabakaları, zayıf Van der Waals kuvveti ile birbirine kenetlenen bir düzende yığılır. Grafit, tabakalar düzlemi boyunca mükemmel elektriksel iletkenliğe sahip metalik olarak kabul edilir. Gr

tabakalarının sayısı birkaç tane (2-5) olduğunda, elektronik özellik grafitten çok farklı hale gelir.

Tek tabakalı bir Gr'de bir bant aralığı oluşturmak için pek çok çalışma yapılmış ve yapılmaya devam etmektedir. Bunun için hibrit yapılar ve Gr nano-şeritler (GrNR'ler) [83] üretilmiş, özel alttaşlar kullanılmış [84, 85] ve katkılama yapılmıştır [86]. Bununla birlikte bu çalışmalar, parametrelerin hassas kontrolünü gerektireceğinden daha uygun bir yol olan bant aralığına sahip BLGr tercih edilebilir.

BLGr, doğal grafitte olduğu gibi dikey olarak yığılmış iki tek tabakadan oluşur. Bu Bernal istifleme (Bernal stacking) olarak adlandırılan, dört elektronik bantla sonuçlanan dört atomlu bir birim hücre verir. Tek tabakalı Gr'de, dik bir elektrik alanının varlığı iletim özellikleri etkilemez. İki tabakalı Gr'de, aksine, uygulanan elektrik alan iki tabaka arasında farklı bir elektrostatik potansiyel ile sonuçlanır, bu da teoriye göre bir bant aralığının açılmasına neden olur [87]. Teorik olarak, Bernal istiflenmiş BLGr'nin harici pertürbasyon altında sıfır bant aralığına sahip parabolik şekilli iletim ve valans bantlarına sahip olduğu gösterilmiştir. BLGr düzlemine dikey olarak bir elektrik alanı uygulandığında, elektrik alanının gücüne bağlı olarak 250 meV'e kadar bir enerji bant aralığı indüklenebilir [33]. Bu, BLGr'yi ayarlanabilir bant aralığına sahip bilinen tek yarıiletken yapar.



Şekil 2.5. Tek tabakalı grafen, iki tabakalı grafenin bant yapıları ve elektrik alanının etkisi [33]

2.3. Grafenin Üretim Yöntemleri

Son yıllarda mükemmel yapıya, şekle ve boyuta sahip yüksek kaliteli Gr'nin kontrol edilebilir şekilde üretilbilmesinin en verimli yolunu bulma, araştırmacıların üzerinde durduğu en önemli konulardan biri olmuştur. Gr teknolojisinde uygulamalar için iki önemli engel bulunmaktadır. Bunlardan biri seri üretim, diğeri ise Gr tabanlı cihaz performanslarının tekrarlanabilirliğidir. Araştırmacılar bu problemlerin üstesinden gelmek için geniş çapta çalışmışlardır [88, 89]. En kolay, hızlı ve ucuz üretim yöntemi Geim ve Novoselov tarafından tanıtılan mekanik eksfoliasyon yöntemidir. Ancak herhangi bir uygulamada Gr kullanmak için büyük ölçekli Gr üretimi gereklidir. Mekanik eksfoliasyon yöntemi basit, hızlı ve ucuz üretim sunar ve yüksek kristal kalitesinde numuneler sağlar. Üretilen Gr olağanüstü elektriksel ve optik özellikler gösterir fakat, uygulamalar için numune boyutu ve miktarı küçüktür. Bu nedenle Gr üretimi için mekanik eksfoliasyon, kimyasal eksfoliasyon, SiC alttaş üzerinde epitaksiyel büyütme, CVD ve PECVD gibi birçok yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yaklaşımlar geliştirilmiştir.

2.3.1. Mekanik eksfoliasyon

Mekanik ekfoliasyon, neredeyse herkesin birkaç tabakalı hatta tek tabakalı Gr örneğini kolayca hazırlayabileceği çok basit bir yöntemdir. Bir karbon allotropu olan grafit, bir yığın halinde istiflenmiş çok sayıda Gr tabakasından oluşur. Gr tabakaları, arasındaki baskın çekim Van der Waals kuvveti olduğu için birbirleriyle zayıf bir şekilde bağlıdır. Külçe grafitin tabakaları arasındaki zayıf Van der Waals kuvvetleri kırılarak tek bir atomik tabaka izole edilebilir ve karakterizasyon için bir alttaş üzerine yerleştirilebilir [9]. Bu prosedürde grafit yapışkan bantlar arasına basitçe yerleştirilir ve tekrar tekrar soyulur. Ortaya çıkan atomik olarak saf ve düz tek tabakalar, bandın yüzeyinde kalır, bunlar aseton içinde çözülebilir ve daha sonra oksitlenmiş Si alttaş üzerinde biriktirilebilir.

Bu yöntemin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Güvenli ve basit süreçtir.
- Birkaç tabakalı Gr kolayca elde edilebilir.
- Bu şekilde elde edilen tek tabakalı Gr'de safsızlık olasılığı daha azdır.
- Numune hazırlama basitleştirilmiştir.

Bu yöntemin dezavantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Geniş alan tek tabakalı Gr oluşumu zordur.
- Benzer yapı elde etme güvenilirliği düşüktür.
- Tabaka sayısı alan boyunca tek tip değildir.

2.3.2. Kimyasal eksfoliasyon

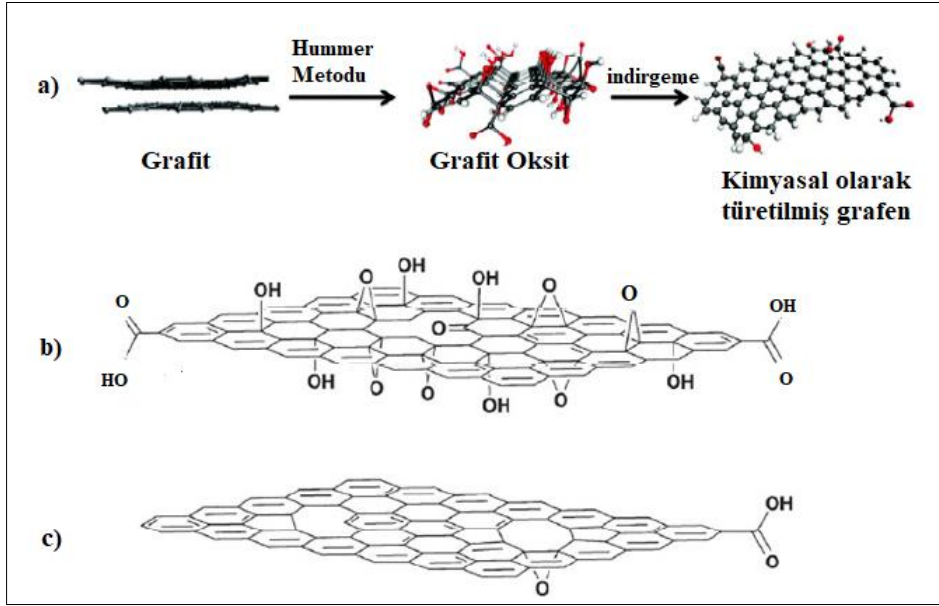
Kimyasal eksfoliasyon, geniş ölçekli Gr üretimi için yüksek potansiyele sahip nispeten basit başka bir yöntemdir. Gr'nin kimyasal sentezi, tıpkı mekanik eksfoliasyon yöntemi gibi grafitten başlar. Genel süreç, Van der Waals bağını zayıflatabilecek grafit tabakaları arasında farklı kimyasal elementlerin araya girmesinden yararlanmaktır. İlk olarak, grafit konsantre sülfürik ve nitrik asit içine daldırıldığında, grafit ara bileşikleri (graphite intercalation compound-GIC) oluşur ve grafit katmanları arasındaki boşluk mesafesi genişler [90]. Daha sonra, bir ultrasonikatör ile GIC'lere mekanik enerji uygulanarak grafit levhalar eksfoliye edilebilir [91]. Bu işlemi kullanarak grafitten tek katmanlı grafen elde etmek için bir GIC olarak grafit oksit (GO) kullanılır. Hummer ve Offeman (1958) sülfürik asit, sodyum nitrat, ve potasyum permanganat ile bir GO sentezlemiştir [92]. Bu GO, araya eklenen hidroksil ve eter grupları tarafından elektrostatik itme nedeniyle suda iyi dağılmıştır. Dağılmış GO'nun spesifik olmayan bir alttaşı üzerine biriktirilmesinden sonra, Gr tabakaları ile sonuçlanan bir indirgeme işlemi takip edilmiştir.

Bu yöntemin *avantajları* aşağıdaki gibidir:

- Daha yüksek üretim çıktısına sahiptir.
- Ekonomik olarak uygundur.

Bu yöntemin *dezavantajı* aşağıdaki gibidir:

- Oksidasyon ve indirgeme süreçleri sırasında oluşan kusurlar nedeniyle elektriksel özellikleri bozulduğundan, bu kimyasal olarak türetilmiş grafeni elektrik uygulamalarında kullanmak zordur.



Şekil 2.6. a) Grafitten kimyasal olarak türetilmiş Gr'ye yükseltgenme ve indirgeme işlemlerini gösteren moleküler modelleme [93] b) GO ve c) kimyasal olarak türetilmiş Gr [94].

2.3.3. SiC üzerinde epitaksiyel büyüme

Gr sentezine yönelik başka bir yol, tek kristalli SiC üzerinde Gr'nin geniş alanlı epitaksiyel büyümesidir. Gr doğrudan bu geniş bant aralıklı yarıiletken malzeme üzerinde hazırlandığından, endüstriyel yarıiletken işlemlerle ideal olarak uyumludur. SiC'nin bir dizi farklı polimorfu, ya AB istiflemeli 6H-SiC veya ABC istiflemeli 4H-SiC, bu tip epitaksiyel Gr büyümesi için kullanılabilir. SiC'nin bu altıgen formlarının her ikisi de, elde edilen Gr'nin morfolojisini ve kalitesini farklı şekilde etkileyen, c eksenini, Si-yüz SiC ve C-yüz SiC boyunca iki farklı en üst katmana sahiptir [95]. Van Bommel ve arkadaşları [96] ilk olarak SiC'nin yüksek sıcaklıkta tavlama yoluyla Gr sentezini geliştirmişlerdir. SiC'nin 1040 Torr'un altında ultra yüksek vakumda (UHV) 1000 °C ile 1500 °C arasında ısıtılmasından sonra ince grafit tabakalarının oluştuğunu bulmuşlardır. Sentez süreci üç adımı içerir: Si atomlarının yüksek sıcaklıklarda SiC yüzeyinden desorbsiyonu, ardından C bakımından zengin bir yüzeye yüzey rekonstrüksiyonu ve adım kenarlarındaki adalardan başlatılan bir konformal Gr tabakasının oluşumu. Sentez sürecindeki kritik adım, Si'nin SiC yüzeyinden desorbsiyon oranını kontrol etmektir. Si-yüzlü SiC'de tipik olarak tek kristalli bir grafit tabakası gözlenirken, bunun aksine, C-yüzlü SiC, alttaki örgüye göre çeşitli düzlem içi oryantasyonlara sahip bir polikristal grafit tabakası gözlenir.

Bu yöntemin *avantajları* aşağıdaki gibidir

- Yüksek kaliteli Gr elde etmek mümkündür.
- Tek tabakalı Gr kristallerini büyütmek için kolay yöntemdir.
- Gr tabakaları rahatlıkla kontrol edilebilir.
- Daha yüksek sıcaklıklar, tekrarlanabilir, temiz ve düzenli Gr sağlar.
- Yalıtkan SiC alttaş kullanılması nedeniyle Gr'nin modellenmesi daha kolaydır.
- Diğer bir avantaj, SiC'nin halihazırda elektronik uygulamalarda kullanılan geniş bant aralıklı bir yarıiletken olmasıdır.

Bu yöntemin *dezavantajları* aşağıdaki gibidir:

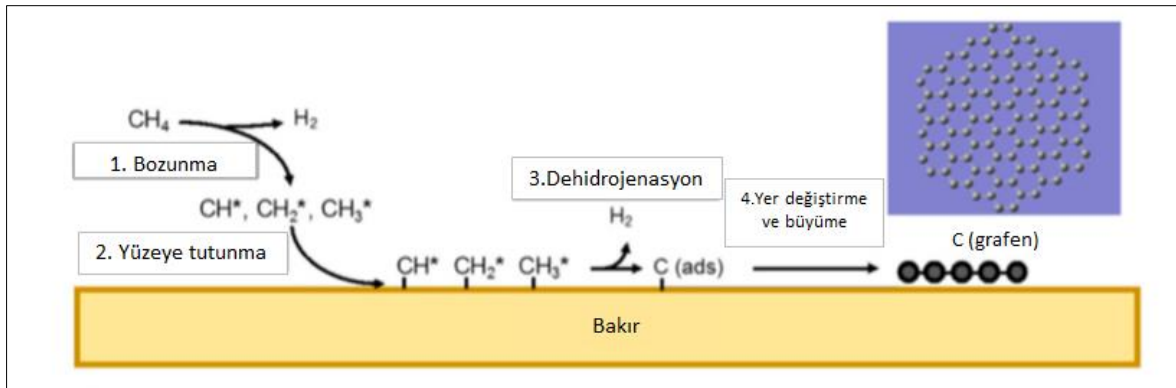
- Tek tabakalı Gr'nin transfer işlemi zordur.
- UHV koşullarında (safsızlık içermeyen koşullar) tek tip tek tabakalı Gr büyütmek zordur.
- Örgü sabiti uyumsuzluğu ve SiC-C'nin termal genleşme katsayısındaki farklılık, çeşitli kusurlara yol açabilir.
- SiC alttaş pahalıdır.

2.3.4. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi, kimyasal olarak en yüksek kalitede ve farklı tabaka sayısında Gr filmler elde etmek için en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Özellikle tek tabakalı Gr elde etmek için CVD yönteminin çok düşük maliyetli bir yöntem olduğu birçok araştırmacı tarafından değerlendirilmektedir. CVD işleminde, bir yüzeydeki Gr büyümesi, metal bir yüzey tarafından katalize edilen bir hidrokarbon gazının (metan, etanol, asetilen, propan vb.) moleküllerin termal ayrışmasından veya karbon atomlarının yığın metalden ayrılması/çökeltilmesinden kaynaklanır [60]. Günümüzde, Gr ve karbon nanotüpler gibi diğer karbon allotroplarının üretimi için yaygın olarak kullanılan katalizörler geçiş metalleridir.

CVD yönteminde, bir alttaş CVD siteminin alttaş bölmesine yerleştirilir. Daha sonra ortama tipik olarak üç gaz verilir. Birincil atmosfer, az miktarda H₂ ile Ar'dan oluşur. Biriktirme aşaması sırasında, filmi büyütmek için gereken malzemeyi sağlamak amacıyla karbon içeren bir gaz verilir. Ar, hidrojenin ve karbon içeren gazın kısmi basınçlarını kontrol etmek için bir taşıyıcı gaz görevi görür. Hidrojen, bu süreçte sp² bağlarının

oluşumunu sağlar ve daha zayıf karbon-karbon bağlarını aşındırarak yüksek kaliteli bağların oluşumuna yardımcı olur. Son olarak, metal katalizör üzerinde kalabilecek herhangi bir oksidi azaltır [97]. Karbon içeren gaz, yüksek sıcaklıkta ($>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) neredeyse tamamen ayrışır. Serbest karbon atomları yüzeye tutunur ve yüzeye yayılır ve birbirleriyle kimyasal bağlar oluştururlar. sp^2 bağları, karbon için en kararlı ve termodinamik olarak uygun olanlardır, ancak sıcaklık, yüksek olmasına rağmen, büyük ölçekli bir sp^2 -hibritleştirilmiş karbon örgüsünün verimli bir şekilde oluşturulması için hala çok düşüktür. Bununla birlikte, alttaş olarak bir metal katalizörün kullanılmasıyla, bu tür bağları oluşturmak için enerji bariyeri azalır ve film verimli bir şekilde büyür. Metal katalizör (örneğin Cu, Ni), karbon atomları arasında yüksek kaliteli bağlar oluşturmak için gereklidir. Birçok ince film biriktirme tekniğinde olduğu gibi, yüksek bir sıcaklık ve düşük bir biriktirme oranı, yüksek kaliteli kristal büyümesini destekler. Bu nedenle, çökeltme sıcaklığı metal katalizörün erime noktasına yakın tutulur ve karbon içeren gazın kısmi basıncı mümkün olduğu kadar düşük tutulur. Şekil 2.7, Cu metal katalizör üzerinde Gr'nin büyüme sürecini [98] göstermektedir.



Şekil 2.7. Cu katalizör üzerinde Gr'nin büyüme süreci [98].

Tek tabakalı Gr üretmek için CVD yönteminin avantajları şunlardır:

- Yüksek kaliteli, geçirimsiz ve daha sert Gr elde edilir.
- Büyük Gr alanlarını üretmek kolaydır.
- Yüksek büyüme oranları mümkündür.
- İyi bir tekrarlanabilirliğe sahiptir.
- Yüksek kaliteli Gr üretimi için nispeten daha ucuz bir yöntemdir.

CVD'nin dezavantajları aşağıdaki gibidir:

- Yüksek sıcaklıklar (900 °C'den yüksek), termal genleşme katsayısı farkı nedeniyle buruşuk Gr'ye yol açar.
- CVD yönteminde büyüme süreci karmaşıktır.
- Patlayıcı ve yanıcı H₂ gazı üretimi.
- Bazı durumlarda kalınlığı kontrol etme zorluğu (tabaka sayısı).
- Filmi başka bir yüzeye aktarmada zorluk (transfer işlemi).
- Karbonun tek tip birikimini sağlamada zorluk.

Cihaz üretimi için CVD yöntemiyle büyütülmüş Gr'nin en büyük dezavantajı, büyüdüğü metal alttaştan ayrılması ve Gr'nin başka bir cihaz alttaştına aktarılmasıdır. CVD yöntemiyle büyütülen Gr, büyüdüğü metal alt tabakaya sıkıca bağlıdır ve bunları mekanik olarak ayırmak zordur. Bugüne kadar CVD yöntemiyle büyütülen Gr ve alttaşlar arasındaki etkileşim hala tam olarak anlaşılmamıştır. Büyük ölçekli üretim için uygulanabilecek en yaygın yöntem, CVD yöntemiyle büyütülen Gr'yi serbest bırakmak için metal alttaşı kimyasal olarak aşındırmaktır. Bu genellikle, serbest bırakılan Gr'nin 2D yapısının korunmasına yardımcı olan ek bir destekleyici katman kullanılarak elde edilir. Ancak ıslak aşındırma ile ilgili sorun, sıvı kimyasal aşındırıcıların CVD yöntemiyle büyütülen Gr'ye ek kusurlar ve katkılar getirmesidir. Cihaz alttaştına Gr transferinden sonra destekleyici katmanın çıkarılması adımı bazen CVD ile büyütülmüş Gr'ye daha fazla zarar verir. Daha iyi transfer teknikleri geliştirmeye yönelik önemli çabalara rağmen, güvenilir ve tutarlı CVD Gr cihaz üretimi için optimize edilmiş bir teknik hala gereklidir ve araştırılmaktadır.

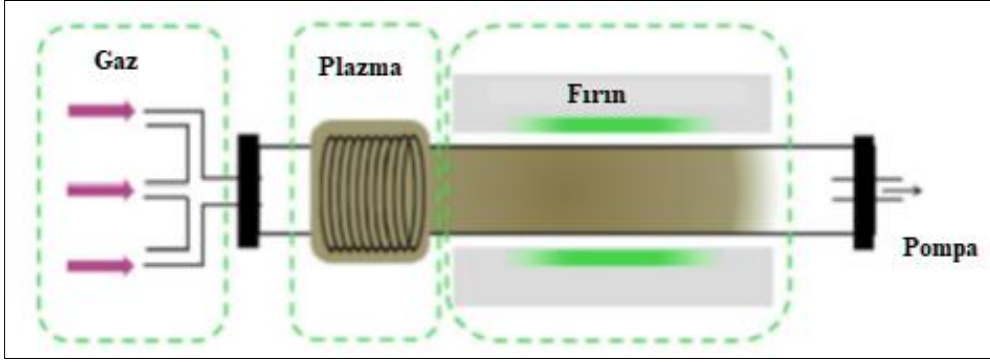
Gr nanoyapıların elektriksel ve optik özelliklerini belirlemek için CVD tekniği kullanılarak Cu folyo üzerinde elde edilen Gr nanoyapıların başka bir yalıtımlı alt tabakaya transferi gerçekleştirilmiştir [99]. Gr'nin bu alttaşlara transfer işlemi sırasında film yüzeylerinde oluşan mekanik stres ve yabancı atomlar, ince film kalitesini etkileyen olumsuz faktörlerdir. Bu olumsuz etkileri en aza indirmek için bazı araştırmacılar tarafından hem üretim teknikleri hem de transfer süreçleri üzerinde çok sayıda araştırma yapılmıştır. Zhang ve diğerleri (2016), geleneksel transfer yöntemine yeni bir alternatif geliştirdiler [100]. Burada transfer işlemi sırasında oluşan yabancı atomların neden olduğu safsızlıkların en aza indirilmesi amaçlanmıştır. Öte yandan, üretim teknikleri açısından yeni yaklaşımlar üzerine çalışmalar devam etmektedir [101]. 2D olarak üretilen Gr

nanoyapılar, son zamanlarda kullanılan üretim tekniğine bağlı olarak dikey yönelimli (3D) olarak da üretilmektedir. Dikey olarak yönlendirilmiş Gr nanoyapılar PECVD yöntemiyle üretilmektedir.

2.3.5. Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD)

PECVD yöntemi, Gr filmlerin, CVD yönteminden daha düşük sıcaklıkta herhangi bir metal katalizör olmadan alt tabakalar üzerinde doğrudan biriktirilebildiği bir işlemdir. Ayrıca PECVD, dikey olarak yönlendirilmiş 3D Gr nanoduvvarların (VGrN)'nın sentezi için anahtar bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır. PECVD, plazmayı geleneksel termal CVD koşullarıyla birleştiren umut verici bir yöntemdir. Bu yöntemde, maddenin dördüncü hali olan plazma çok sayıda yüksek enerjili elektron içerir. Elektronlar ve gaz fazı molekülleri arasındaki çarpışmalar, yüksek aktiviteye sahip kimyasal türler oluşturmak için tepken gaz moleküllerinin kimyasal bağlarının kırılmasını ve yeniden birleşmesini teşvik eder. Yüksek enerjili elektronlar, CVD işlemi için gereken aktivasyon enerjisini sağlar. PECVD yöntemindeki reaksiyon sistemi için enerji tedarik modu, CVD yönteminden farklıdır ve tüm reaksiyonun daha düşük sıcaklıklarda ilerlemesini sağlar. Bu nedenle, PECVD yöntemi düşük sıcaklıkta Gr büyüme için önemli bir yöntemdir. Ayrıca, PECVD yöntemi, metal alttaşın yüzeyinden ziyade yalıtkan alttaş üzerinde Gr büyümesini indükleyerek, Gr'yi transfer işleminde meydana gelebilecek kontaminasyondan ve yapısal kusurlardan korur [102]. Araştırmacılar, nikel (Ni) [103-105] , Cu [106-108], Kobalt (Co) [109], dielektrik alttaşlar [110-112] ve diğer 2 boyutlu malzemeler [113] üzerinde Gr ince filmleri PECVD yöntemiyle düşük sıcaklıkta büyötmüşlerdir.

PECVD işlemi sırasında, termal CVD işleminden daha karmaşık reaksiyonlar meydana gelir. Plazma, son derece yüksek yoğunluklara ve aktivitelere sahip olan ve alttaş yüzeyinde hızla reaksiyona giren çok sayıda serbest radikal ve aktif tür üretmek için hidrokarbonun ayrışmasını destekler, bu da Gr'nin hızlı çekirdeklenmesine ve yavaş büyüme hızına neden olur. CVD yöntemiyle karşılaştırıldığında PECVD yöntemi, plazma bölgesindeki uyarılmış reaktif türler nedeniyle daha düşük bir alttaş sıcaklığı, daha yüksek büyüme seçiciliği ve nanoyapı sıralamasında/modellemede daha iyi kontrol sağlar [114-118]. PECVD sisteminin deney düzeneğinde gaz, plazma jeneratörü ve vakumlu ısıtma odası olmak üzere üç ana bölüm vardır. Basitleştirilmiş PECVD cihaz şeması Şekil 2.8'de sunulmuştur [119].



Şekil 2.8. Basitleştirilmiş PECVD cihaz şeması [119]

Plazma jeneratörleri mikrodalga (MW) (~ 2.45 GHz), radyo frekansı (RF) (~ 13.56 MHz) ve doğru akım (DC) olmak üzere üç tipte sınıflandırılabilir. RF-PECVD işleminde biriktirme, paralel elektrotlar (topraklanmış bir elektrot ve bir RF enerjili elektrot) arasına tepken gazlar sokularak elde edilir. Elektrotlar arasındaki kapasitif bağlantı, tepken gazları bir kimyasal reaksiyonu indükleyen ve reaksiyon ürününün alttaş üzerinde birikmesine neden olan bir plazmaya uyarır. Topraklanmış elektrot üzerine yerleştirilen alttaş, spesifik film gereksinimlerine bağlı olarak tipik olarak 150°C ile 750°C 'ye ısıtılır. CVD yöntemi 750°C ile 950°C arasında büyütme sıcaklığı gerektirir. PECVD yöntemindeki düşük biriktirme sıcaklıkları, CVD yönteminde kullanılan sıcaklıklarından daha düşük sıcaklıklarda büyütme gerçekleşeceği için birçok uygulamada PECVD yöntemi tercih edilmektedir.

2.4. Grafen Filmlerin Karakterizasyonu

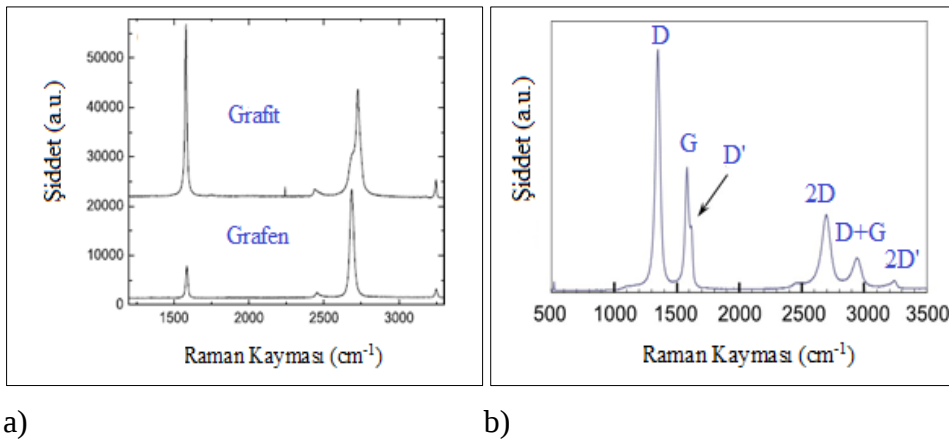
Gr'nin yapısal özellikleri, tabaka sayısı, yapıdaki kusurlar hakkında bilgi edinmek için birçok karakterizasyon yöntemi bulunmakla beraber Raman spektroskopisi grafen araştırmalarının ayrılmaz bir parçasıdır. Bu tez çalışmasında Gr nanotabakaların özelliklerini incelemek için, Raman Spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizlerinden yararlanılmıştır.

2.4.1. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi, nanokarbon malzemelerin tanımlanması ve karakterizasyonu için tahribatsız ve hızlı bir spektroskopik teknik olarak tanımlanır. Sadece Gr veya MLGr değil, aynı zamanda karbon nanotüp, fullerenler gibi diğer nanokarbon malzemeleri de Raman spektroskopisi ile karakterize edilebilir. Malzemenin atomik yapısı, bağ karakteri ve

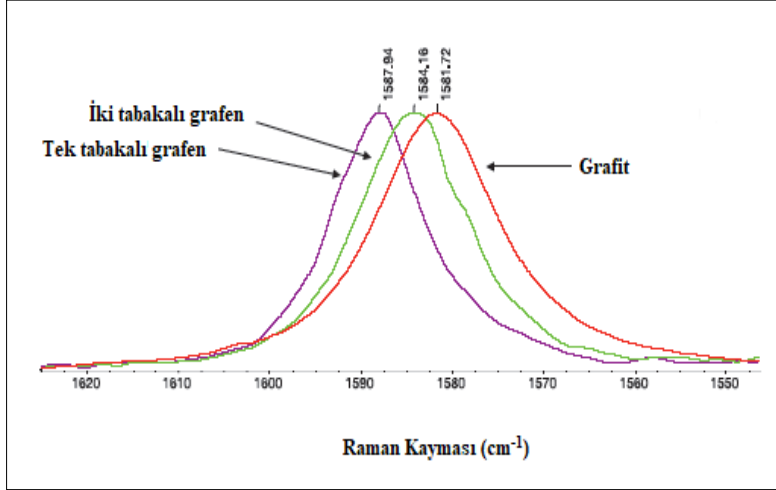
safsızlık konsantrasyonu hakkında karakteristik bilgiler, radyasyonun saçılmasından belirlenebilir. Raman tekniği temel olarak elektron-fonon etkileşimlerinden kaynaklanan esnek olmayan saçılmaya dayanır. Bir molekülün titreşim, dönme veya elektronik enerjisindeki bir değişim, gelen ışık ile saçılan ışığın enerjisindeki kayma miktarına bağlı olarak elde edilebilir. Sayısal olarak, dalga sayılarındaki (cm^{-1}) Raman kayması ile ifade edilir. Işığın madde ile etkileşim sırasında bir fonon yayınlanır ve soğurulur. Saçılan olayların sayısı Raman işleminin derecesini belirler. Birinci dereceden Raman saçılmasında, foton enerji değiş tokuşu nedeniyle kristalde momentumu sıfır olan bir fonon meydana gelir. İkinci ve üçüncü dereceden Raman saçılması, momentumu sıfır olmayan sırasıyla iki ve üç foton içerir [120].

Tek, iki veya çok tabakalı Gr'ye ait spektrumlar, Raman spektroskopi yöntemi ile kolayca ayırt edilebilir. Raman spektrumu, Gr'nin düzensizliği, kenar ve tane sınırları, kalınlığı, dopingi, gerinim ve termal iletkenliği hakkında bilgi verebilir. Şekil 2.9, Gr ve yığın grafitin tipik Raman spektrumlarını göstermektedir. G bandı ve 2D bandı (G' bandı olarak da bilinir) sp^2 hibritleşmiş kristal malzemelerindeki iki farklı Raman pikleridir. G bandı, tüm sp^2 hibritleşmiş karbon atom çiftlerinin bağ gerilmesi nedeniyle meydana gelen ve 1580 cm^{-1} 'de konumlanan birinci dereceden bir saçılma (birincil düzlem içi titreşim modu) iken, G' olarak da adlandırılan 2D bandı 2700 cm^{-1} 'de konumlandırılan ikinci dereceden bir saçılma ve D bandı 1350 cm^{-1} 'de üçüncü bir karakteristik pik noktasıdır ve sp^2 hibritleşmiş atomlardaki düzensizliği gösterir [121, 122]. 2D ve D pik konumu, lazer uyarma enerjisine bağlıdır.



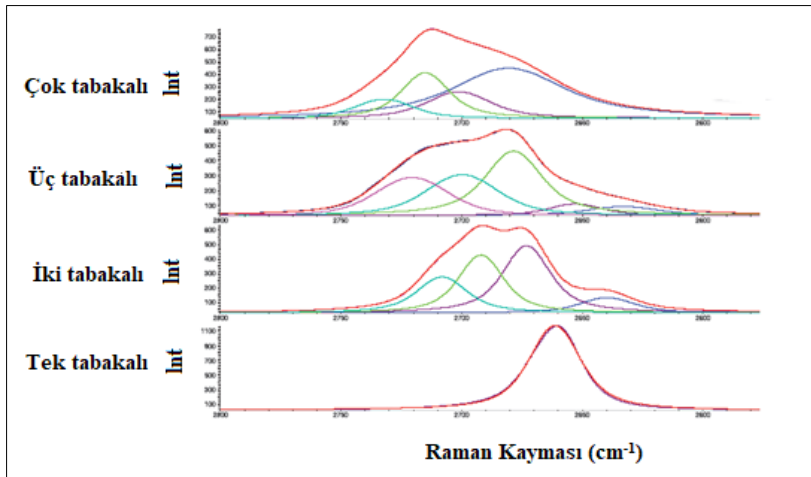
Şekil 2.9. a) 514 nm uyarımdaki yığın grafit ve Gr'nin Raman spektrumları [123]; b) Bir Ar lazerin 514.5 nm deki dalga boyu kullanılarak ölçülen MLGNW'lerin tipik Raman spektrumu [124]

G bandı grafitleşmiş yapının oluşumunu göstermekte ve Gr tabakalarının sayısı hakkında bilgi vermektedir. Tabaka sayısı arttıkça G bandı daha düşük dalga boylarına kayar [125] ve eklenen her bir tabaka ile bağ kuvvetlerinin zayıflamasına atfedilir [120].



Şekil 2.10. Tabaka sayısının bir fonksiyonu olarak G bant pozisyonu [126]

Gr için 2D bant 2700 cm^{-1} 'de görünür ve Gr'nin kalitesini ve Gr tabakalarının belirlenmesi için ana piklerden biridir. Bununla birlikte, 2D pikini belirleme yöntemi, G bandı konum yönteminden daha karmaşıktır, çünkü 2D bant ile tabaka sayısının belirlenmesi yalnızca bant konumuna değil, aynı zamanda bant şekline de bağlıdır [120]. Tek tabakalı Gr, iki tabakalı Gr ve grafit arasındaki farklar Şekil 2.10'da görülebilir. Tek tabakalı Gr için 2D bandının, yarı maksimumdaki tam genişliğe ($\text{FWHM} \sim 30 \text{ cm}^{-1}$) sahip tek simetrik bir pik olduğu gözlemlenir. Gr tabakalarının sayısındaki artışla, 2D bant birkaç moda ayrılır.



Şekil 2.11. 2D bant pik şekillerinin tabaka sayısına göre değişimi [126]

Ayrıca, Gr tabakaların sayısı 2D ve G bantlarının pik şiddet oranından (I_{2D}/I_G) türetilir. Yüksek kaliteli (kusursuz) tek katmanlı Gr için bu bantların I_{2D}/I_G oranının 2'ye eşit olduğu görülecektir [127]. İki tabakalı Gr için I_{2D}/I_G oranının 1,2 ile 2 arasında bir değere sahip olduğu gözlenmiştir. 2D pikinin FWHM değeri BLGr için yaklaşık olarak 35 cm^{-1} 'den büyük ve 65 cm^{-1} 'den küçük değerlere sahiptir.

D bandı, sp^2 -hibritleştirilmiş karbon atomlarının düzlem dışı titreşimlerinin bir sonucudur ve yalnızca kristal örgüde önemli miktarda bozulma varsa (kenarlar, sp^3 -hibritleştirilmiş C atomları, boşluklar vb.) görülür. D bandının yüksekliği, sp^3 -hibritlenmiş karbon atomlarının sayısı ve dolayısıyla bozulmaların sayısı ile orantılıdır. Kusursuz tek katmanlı Gr yapısında D bandı yoktur. D ve G bantlarının şiddet oranı (I_D/I_G), numunedeki bozulmaların sayısının belirlenmesi için de kullanılabilir. Bu oranın küçük olması Gr filmin kaliteli olduğunu ve az kusur içerdiğini gösterir.

Raman Spektroskopisi, yalnızca Gr katmanlarının sayısını belirlemek için değil, aynı zamanda Gr içindeki doping konsantrasyonunu, kristalografik yönelimi ve diğer fiziksel özellikleri belirlemek için de harika bir araçtır. Spektrumdaki piklerin şiddetinin veya pozisyonunun değişimi, yeni piklerin ortaya çıkması ile birlikte, bahsedilen fiziksel özelliklerin modifikasyonunu gösterir [128].

Çizelge 2.1. Tek tabakalı ve iki tabakalı grafen filmlerin Raman piklerinin pozisyon ve şiddet değerleri

Grafenin tabaka sayısı	D piki (cm^{-1})	G piki (cm^{-1})	2D piki (cm^{-1})	I_{2D}/I_G	2D bandına ait FWHM (cm^{-1})
Tek tabaka	-	1580	2700	> 2	30
İki tabaka	1350	1584	2690	1,2-2	35-65

2.4.2. Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope -SEM), optik mikroskoptan daha yüksek büyütme ile çok küçük numunelerin görüntüsünü almak için kullanılır. SEM, odaklanmış bir elektron demeti ile tarayarak bir numunenin görüntülerini üreten bir elektron mikroskobu türüdür. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşerek numunenin yüzey topografyası ve bileşimi hakkında bilgi veren çeşitli sinyaller üretir. Elektron ışını genellikle bir ızgara (raster) tarama modelinde taranır ve bir görüntü üretmek için ışının

konumu algılanan sinyal ile birleştirilir. SEM, 1 nanometreden daha iyi çözünürlüğe ulaşabilir. Numuneler yüksek vakumda, düşük vakumda, ıslak koşullarda (çevresel SEM'de) ve çok çeşitli kriyojenik veya yüksek sıcaklıklarda gözlemlenebilir.

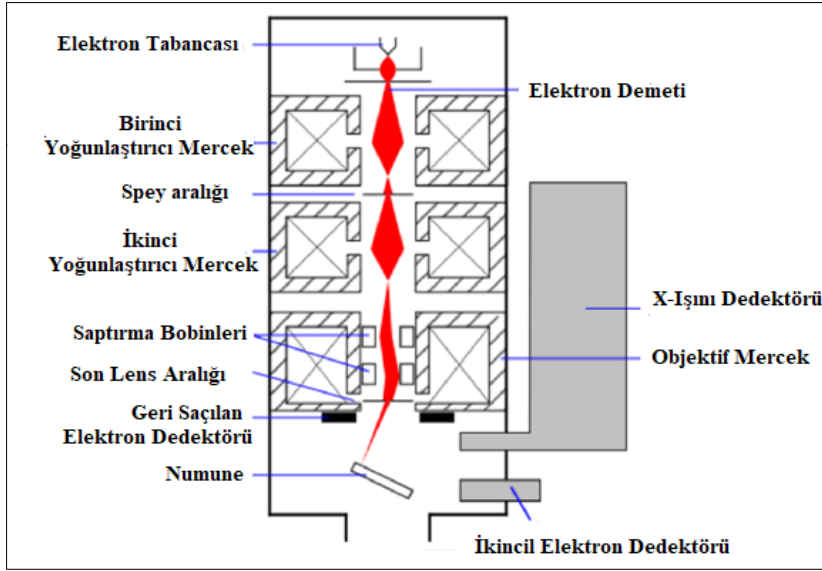
En yaygın SEM modu, elektron demeti ile uyarılan atomlar tarafından yayılan ikincil elektronların tespiti. Tespit edilebilecek ikincil elektronların sayısı, numune topografyasına bağlıdır. Numune taranması ve özel bir dedektör kullanılarak yayılan ikincil elektronların toplanmasıyla yüzeyin topografyasını gösteren bir görüntü oluşturulur.

Tipik bir SEM'de, bir elektron demeti, bir tungsten filaman katodu ile donatılmış bir elektron tabancasından termiyonik olarak yayılır. Tungsten, normalde termiyonik elektron tabancalarında kullanılır bunun sebebi tüm metaller arasında en yüksek erime noktasına ve en düşük buhar basıncına sahiptir ve böylece elektron emisyonu için elektrikle ısıtılır. Diğer bir sebep ise düşük maliyetine sahip olmasıdır.

Tipik olarak 0,2 keV ila 40 keV arasında değişen bir enerjiye sahip olan elektron demeti, bir veya iki yoğunlaştırıcı mercekle tarafından yaklaşık 0,4 nm ila 5 nm çapında bir noktaya odaklanır. Demet, elektron kolonundaki, tipik olarak son mercekte bulunan, ışını x ve y eksenlerinde saptıran, böylece numune yüzeyinin dikdörtgen bir alanı üzerinde z-tarama şeklinde tarama yapan bir çift tarama bobininden veya bir çift saptırıcı plakadan geçer.

Birincil elektron ışını numune ile etkileşime girdiğinde, elektronlar, etkileşim hacmi olarak bilinen ve yüzeye 100 nm'den yaklaşık 5 μ m'ye kadar uzanan bir hacim içinde tekrarlanan rastgele saçılma ve absorpsiyon yoluyla enerji kaybederler [129]. Etkileşim hacminin boyutu, elektronun iniş enerjisine, numunenin atom numarasına ve numunenin yoğunluğuna bağlıdır. Elektron demeti ve numune arasındaki enerji alışverişi, elastik saçılma ile yüksek enerjili elektronların yansıması, esnek olmayan saçılma ile ikincil elektronların emisyonu ve her biri özel dedektörler tarafından tespit edilebilen elektromanyetik radyasyon emisyonu ile sonuçlanır. Şekil 2.12, SEM'in şemasını göstermektedir. Numune tarafından emilen ışın akımı da tespit edilebilir ve numune akımının dağılımının görüntülerini oluşturmak için kullanılabilir. Bir bilgisayar monitöründe (veya eski modeller için bir katot ışın tüpünde) parlaklıktaki değişiklikler olarak görüntülenen sinyalleri yükseltmek için çeşitli tiplerde elektronik amplifikatörler kullanılır. Bilgisayar video belleğinin her pikseli, mikroskopta numune üzerindeki ışının

konumu ile senkronize edilir ve bu nedenle ortaya çıkan görüntü, numunenin taranan alanından yayılan sinyalin yoğunluğunun bir dağılım haritasıdır [130]. Daha eski mikroskoplarda görüntüler, yüksek çözünürlüklü bir katot ışın tüpünden fotoğraflanarak yakalanabilir. Ancak modern makinelerde bunlar sayısallaştırılır ve dijital görüntüler olarak kaydedilir.



Şekil 2.12. SEM'in şematik görüntüsü [130]

SEM, malzeme araştırmalarında ve özellikle Gr karakterizasyonunda en güçlü ve sıklıkla kullanılan görüntüleme tekniklerinden biridir. Gr araştırmalarında, SEM, CVD yöntemi kullanılarak iletken alttaşlar üzerinde büyütülen Gr'yi karakterize etmek için sıklıkla kullanılır. Gr büyüme oranları, örnek kapsamı, çekirdeklenme yoğunluğu, tane boyutu ve morfoloji hakkında değerli bilgiler sağlar. Ancak Gr katmanlarının tam sayısını belirleyemez, yalnızca Gr katmanlarının tekdüzeliğinin bir tahminini sağlar. Bununla birlikte, SEM görüntülerindeki kontrast, koyu kısımların daha fazla sayıda Gr tabakası ile kaplandığı ve daha açık kısımların daha az Gr tabakası ile kaplandığını gösterir ve biriken Gr'nin kalınlığı hakkında nitel bilgi ortaya koyar. Bu nedenle, daha homojen kontrastlı alanlar, daha homojen Gr kalınlığı ve katman sayıları ile daha iyi bir Gr film oluştuğunu gösterir. Bu kontrast, numune yüzeyinin birkaç nanometre üzerinde üretilen ikincil elektronların miktarından kaynaklanmaktadır [131]. Ek olarak, SEM, Gr tabakaları içindeki katlanmalar, boşluklar ve büyütülmüş veya aktarılmış Gr'nin filmin kirlilikleri ve kusurları görüntülemeye avantajlara sahiptir.

Sonuç olarak, SEM görüntülerinden çok sayıda bilgi ıkarılabildiğinden, SEM, Gr karakterizasyonu için güçlü bir araç olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. SEM alışma koşullarının optimize edilmesi, CVD yöntemleri ile büyütülmüş Gr'deki yüzey özelliklerinin verimli bir şekilde görselleştirilmesini sağlar.

3. FEMTOSANİYE LAZER DARBELERİYLE NANOYAPILARIN İŞLENMESİ

3.1. Femtosaniye Lazer

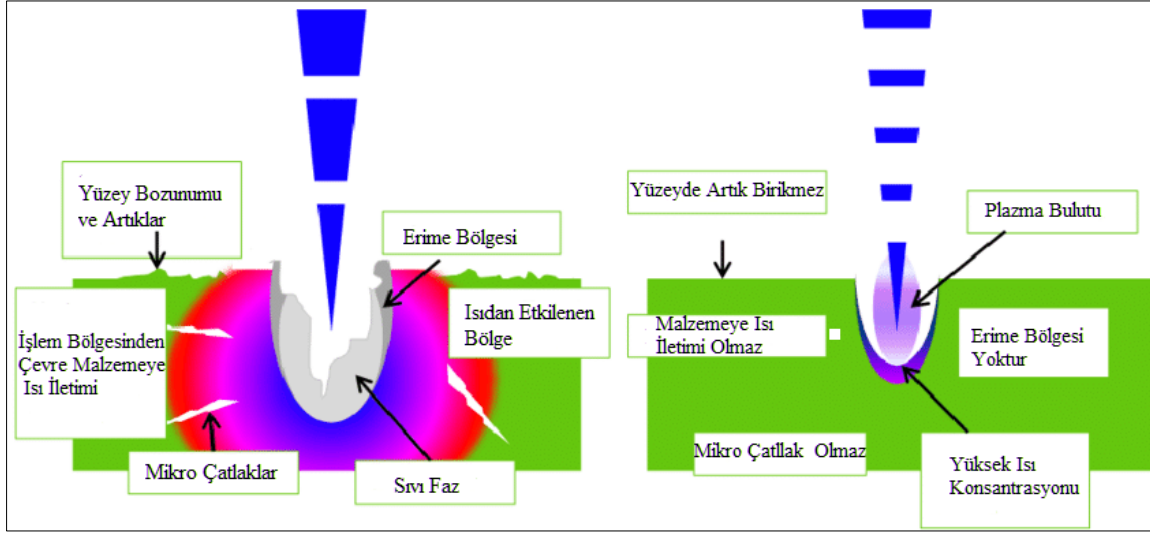
Ultra kısa darbeli lazer ile bir yüzeyin modifiye edilmesi, yüzeyin topolojik, kimyasal ve mekanik özelliklerinde değişiklikler oluşturmak için ilgi çekici bir yaklaşım olmuştur. Yüzeyde nano ve/veya mikro ölçekli desen oluşturma sürecinin kolaylığı, birçok araştırmacıyı farklı uygulamalar için ultra kısa darbeli lazerler kullanmaya teşvik etmiştir. Bu süreçte herhangi bir maske, özel konumlandırma cihazları (örneğin, atomik kuvvet mikroskobu) ve girişim desenleri olmadan, darbeli bir lazer ışması ile ilgili malzemenin yüzeyi modifiye edilir. Mikro yapılar ve nano yapılar olarak adlandırılan desenli yüzeyler imalat, savunma ve havacılıktan medikal endüstrilere kadar birçok uygulamada kullanılmaktadır [132].

Femtosaniye ($1\text{fs} = 10^{-15}\text{s}$) lazer, birkaç femtosaniye ile yüzlerce femtosaniye arasındaki sürelerde lazer darbeleri üretebilme yeteneğine sahiptir ve ultra kısa darbeli lazer kategorisine aittir. Femtosaniye lazerler, son derece kısa süreli çözünürlük ve yüksek foton yoğunluğu ile malzeme araştırmalarında yeni ufuklar açmıştır ve geleneksel lazer sistemleriyle gerçekleştirilemeyen yüksek hassasiyetli malzeme işleme için yeni uygulamalara olanak sağlamıştır. Optik iletişim [133], lazer göz ameliyatları [134], nano parçacıklar [135] ve nano-tümsek dizileri oluşturma femtosaniye lazerlerin uygulama alanlarından bazılarıdır.

3.2. Femtosaniye Lazer ile Madde Etkileşimi

Lazer-malzeme etkileşimlerinde yer alan süreçler karmaşıktır ve etkileşim mekanizmaları, malzemenin tipine (iletken, yarıiletken veya dielektrik) ve lazer özelliklerine (dalga boyu, darbe süresi ve akıcılık) bağlı olarak farklıdır. Etkileşim sürecine termal ve termal olmayan mekanizmalar dahil olabilir. Termal işlemler için lazer dalga boyu önemli bir rol oynar. Daha uzun dalga boyları için, lazer radyasyonunun katı maddelerle etkileşimi, lazer fotonlarının malzemedeki elektronlar tarafından emilmesiyle başlar, ardından emilen lazer enerjisini ısıya dönüştüren elektron örgü etkileşimleri gelir. Hedef malzemenin erimesi ve buharlaşmasıyla sonuçlanır [136]. Daha kısa dalga boylarında lazer enerjisi, hedef

malzemenin komşu atomları arasındaki bağları kırmak için yeterince yüksek olabilir ve ablasyon işlemi büyük ölçüde termal etkiler olmadan gerçekleşir [136].



Şekil 3.1. Malzeme ile uzun ve ultra kısa darbeli lazerlerin etkileşimi [137]

Standart termal işlem modlarının baskın olduğu nanosaniye veya daha uzun lazer darbeleri kullanan malzeme modifikasyonunun aksine, femtosaniye lazer-malzeme etkileşimleri için lazer darbe enerjisinin sadece çok küçük bir kısmı ısı olarak iletilir ve lazer ışınına maruz kalan alanı çevreleyen malzemeye aktarılır. Sonuç olarak, femtosaniye lazer darbeleri, malzeme örgüsü uyarılmış taşıyıcılarla dengelenmeden önce, doğrudan elektronik uyarım ve ilişkili doğrusal olmayan işlemler (çığ iyonizasyonu ve multifoton iyonizasyonu) tarafından yönlendirilen termal olmayan yapısal değişiklikleri indükleyebilir [138]. Yoğun femtosaniye lazer ışıması altında, multifoton, çığ iyonizasyonu gibi doğrusal olmayan süreçler, malzemelerin içinde serbest taşıyıcılar yaratmak için baskın mekanizmalar haline gelir. Doğrusal olmayan lazer litografi (NLL-Nonlinear Laser Lithography) tekniği lazerlerle malzemelerin yüksek hızda, düşük maliyette, büyük hassasiyetle nanoyapılandırılmasını sağlayan bir tekniktir. Bu yöntemin, bilinen yöntemlerden farkı esnek ve düz olmayan, pürüzlü ve pütürlü yüzeylere uygulanabilir olmasıdır. Bu tez çalışmasında alttaşların yüzeyi NLL tekniği kullanılarak desenlemiştir. Bu teknik, paralel nano ölçekli çizgiler biçiminde son derece tek tip, neredeyse mükemmel periyodik olarak kendi kendini organize eden nano yapıların oluşturulmasını mümkün kılmıştır.

3.2.1. Multifoton iyonizasyonu

Lazer kaynaklı bozulmanın üretiminden sorumlu olan doğrusal olmayan süreçlerden biri, multifoton iyonizasyonudur. Geniş bant aralıklı dielektrik malzemeler için, bağlı elektronun iyonlaşma potansiyeli lazer foton enerjisinden daha yüksek olduğundan, tek bir lazer foton absorpsiyonu yoluyla valans bandından iletim bandına bağlı bir elektronu uyarmak mümkün değildir [17]. Son derece kısa lazer darbe süresi nedeniyle lazer yoğunluğunun çok yüksek olduğu femtosaniye lazerler için, bağlı elektronlar multifoton absorpsiyonuyla doğrudan iyonize edilebilir [3, 17]. Daha yüksek lazer frekanslarında, doğrusal olmayan fotoiyonizasyon, bir elektron tarafından çoklu fotonların aynı anda absorpsiyonu ile gerçekleşir. Multifoton iyonizasyonunu sağlamak için soğrulan tüm fotonların enerjisinin toplamı bant aralığı enerjisini (E_g) aşması koşuluyla gerçekleşebilir, $kh\nu \geq E_g$, burada k , emilen fotonların sayısıdır, h , Plank sabitidir ve ν , lazer fotonunun frekansıdır. Multifoton absorpsiyon hızı, lazer radyasyonunun yoğunluğu ile orantılıdır [3].

3.2.2. Çığ iyonizasyonu

Çığ iyonizasyonu, serbest taşıyıcı absorpsiyonunu ve ardından darbe iyonizasyonunu içerir. İletim bandındaki bir elektron birkaç lazer fotonu soğurur ve enerjisi iletim bandı minimumunu bant aralığı enerjisinden daha fazla aştığında, valans bandından başka bir elektronu iyonize edebilir, bu da minimum iletim bandında iki uyarılmış elektronla sonuçlanır [139, 140]. Bu elektronlar, serbest taşıyıcı absorpsiyonu yoluyla lazer elektromanyetik alanı tarafından enerji kazanabilir ve yeterli enerjiye sahip olduklarında, daha fazla valans bandı elektronunu etkileyebilir. Bu süreç, lazer elektromanyetik alanı mevcut ve yeterince yoğun olduğu sürece kendini tekrarlayabilir. Böylece iletim bandındaki elektron yoğunluğu katlanarak büyür [141-143] ve elektronik çığ olarak adlandırılan duruma yol açar.

3.3. Femtosaniye Lazer ile Nanoyapılandırma

Femtosaniye lazerler son yıllarda biyoenerji ve havacılık sektörlerinde umut verici uygulamalar göstermiştir. Açıklandığı gibi, femtosaniye lazer yüzey modifikasyonunun arkasındaki ana mekanizma, multifoton fenomeni ve termal olmayan süreçlerdir. Bu lazer

türü, minimum miktarda eksiklikle nano ve mikro ölçekte son derece homojen periyodik yapılar oluşturabilir. Titanyum, paslanmaz çelik, silikon, alüminyum alaşımları gibi çeşitli malzemelerdeki yüzeyler üzerinde güzel, kendiliğinden monte edilmiş yapılar üretilir. Örneğin, güneş pili verimliliğini artırmak için güneş panellerinin yüzeyleri femtosaniye lazerler tarafından değiştirilmiştir [144].

Mazur ve arkadaşları, nano ve mikro boyut özelliklerine sahip siyah silikon üzerinde periyodik yapılar oluşturmak için femtosaniye lazerler kullanılmaktadır [145]. Carey'in çalışmasında hem görünür hem de yakın kızılötesi spektrum için oldukça hassas/duyarlı silikon bazlı bir fotodiyot femtosaniye lazer ile mikro yapılandırılmış silikon kullanılarak geliştirilmiştir [145]. Bu çalışmada silikon dedektörlerin kullanılabilir dalga boyu bölgesi, iletişim ve algılamada çok sayıda uygulamaya sahip önceden erişilemeyen bir bölgeye genişletilmiştir. Deneysel parametrelerin lazer mikro yapıli fotodiyotların duyarlılığı üzerindeki etkisi analiz edilerek küçük sapmalarda büyük bir kazanç mekanizmasının varlığı belirlenmiştir.

Bir grup araştırmacı [146] tarafından kalay (Sn) yüzeyinde nanoyapıların oluşumunu incelemek için Ti: Safir femtosaniye lazerler kullanılmıştır. Lazer akısının ve darbe süresinin yüzey modifikasyonları üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Süperhidrofobik desenli polidimetilsiloksan (PDMS) yüzeylerini incelemek için bir femtosaniye lazer kullanılmış ve PDMS yüzeyinin ultra düşük ile ultra yüksek su yapışması, femtosaniye lazer kullanılarak ayarlanmıştır [147]. Ayrıca 1027 nm dalga boyunda 450 fs darbeleri bir femtosaniye lazer kullanılarak z-tarama yöntemi olarak isimlendirilen bir odaklama yöntemiyle polimetil-metakrilat yüzeyi ablasyon yapılmıştır [148]. İyon iletkeni olarak ikili Li-silikat camları ve lityum migrasyon mekanizmalarını incelenmiştir. Difüzyon profillerini ve Li dinamiklerini analiz etmek için bir femtosaniye lazer kullanılmıştır [149]. Bir femtosaniye lazer kullanarak silikon, TiO_2 ve Gr'nin bağ gücü ve yapısal modifikasyonları üzerine kapsamlı bir çalışma yapılmıştır. Malzemelerdeki termal gelişmeleri ve yapısal tepkiyi belirlemek için moleküler dinamikler ve lazer kaynaklı atomik hareketler de araştırılmıştır [150].

4. TEORİK BİLGİLER

4.1. Metal-Yarıiletken Kontak

Metal-yarıiletken (Metal-Semiconductor/MS) kontaklar, yarıiletken cihazların yapısındaki en önemli bileşendir. MS kontak, eşit olmayan iş fonksiyonlarına sahip bir metal ve bir yarıiletkenin yakın temasıyla oluşturulan bir bağlantıdır. Bunlar, metal ve yarıiletken arasındaki bağıl iş fonksiyonu farkına ve kullanılan yarıiletkenin tipine (p-tipi veya n-tipi) göre omik veya doğrultucu olarak sınıflandırılabilir. Bir omik kontak, akımın her iki öngerilim yönünde kolay ve eşit şekilde akmasına izin veren tipik bir direnç gibidir. Schottky kontağı olarak bilinen doğrultucu kontak ise, akımın bir polarlama yönünde akmasına izin verir ve zıt polarlama yönünde akımı engeller. Her iki kontak tipinin de nitelikleri, entegre devre cihazlarının performansında önemli rol oynamaktadır [151].

4.1.1. MS kontaklarda Schottky- Mott modeli

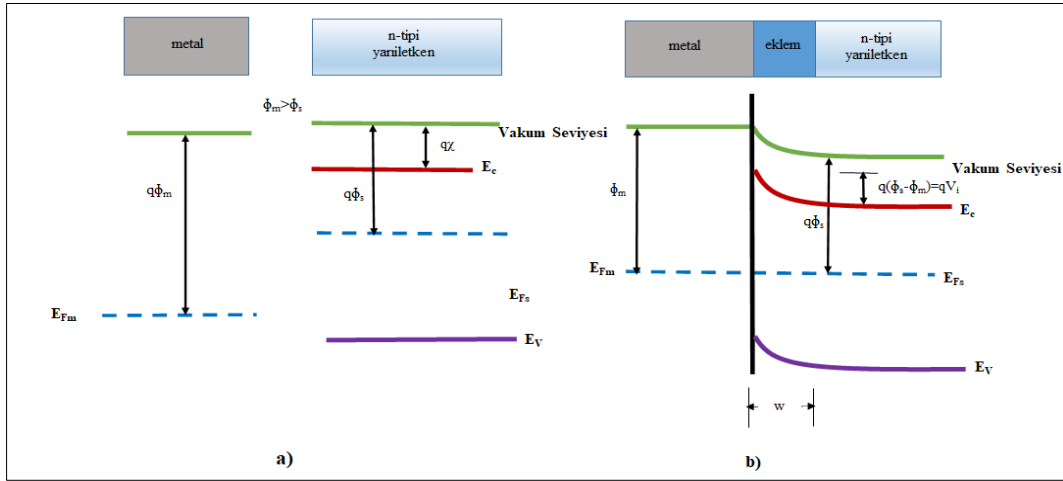
Schottky-Mott modeline göre metal ve yarıiletkenin iş fonksiyonlarındaki farklılık bir elektrostatik potansiyel bariyerine neden olur [152] . Şekil 4.1, izole edilmiş metal/ n-tipi yarıiletken kontağın enerji bant diyagramını göstermektedir. Şekil de E_F Fermi seviyesidir ve bir metalde mutlak sıcaklıkta ($T=0$ K) elektronlar tarafından işgal edilen en yüksek dolu enerji seviyesini temsil eder. Bir malzemede iş fonksiyonu, vakum seviyesi ile Fermi seviyesi arasındaki enerji farkı olarak tanımlanır. Φ_m metalin iş fonksiyonudur ve metalden bir elektronu serbest bırakmak için gereken minimum enerji olarak ifade edilir. ϕ_s ise yarıiletkenin iş fonksiyonudur. Metalin Fermi seviyesinin, n tipi yarıiletkenin Fermi seviyesinden daha düşük olduğu varsayılır ($\Phi_m > \Phi_s$), bu da yarıiletkendeki elektronların metaldeki elektronlardan daha yüksek enerjiye sahip olduğu anlamına gelir. Kontak yapıldıktan sonra elektronlar Fermi seviyeleri hizalanana kadar yarıiletkenden metale doğru hareket eder. Fermi seviyeleri yaklaştıkça metal yüzeyde artan bir negatif yük, yarıiletkende ise eşit ve zıt bir yük (pozitif yük) birikimi meydana gelir. Bu durum bir elektrik alan oluşturur. Bu yerleşik potansiyel, yarıiletken iletim bandından metale daha fazla elektron difüzyonunu önler ve iş fonksiyonu potansiyelleri $\Phi_m - \Phi_s$ arasındaki farka eşittir. Yerleşik potansiyel

$$V_i = (\Phi_m - \Phi_s) \quad (4.1)$$

ile gösterilir. Fermi seviyeleri hizalandığında denge durumu elde edilir. Termal dengede, metal taraftaki elektronlar için "potansiyel bariyer",

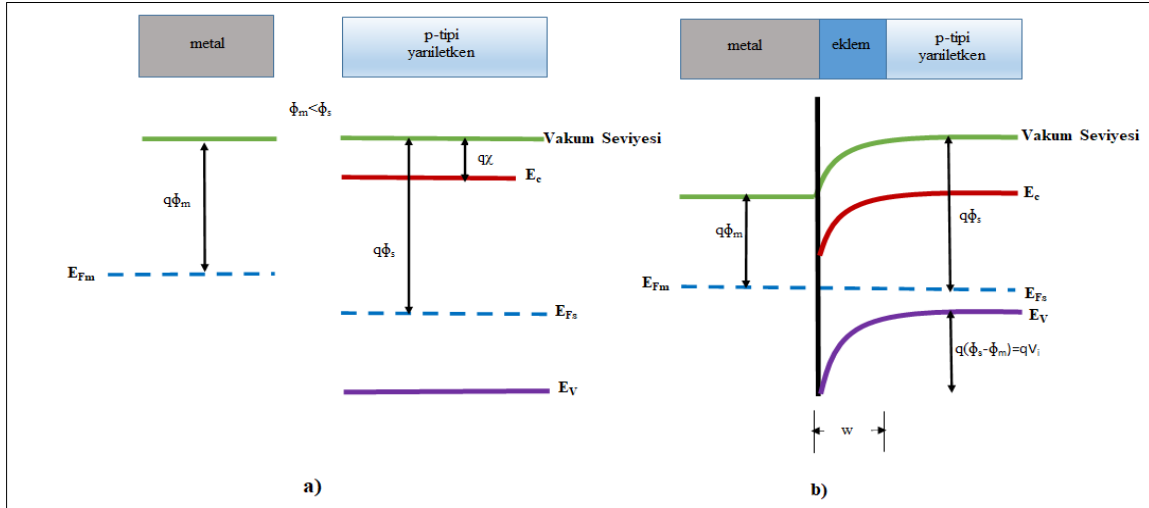
$$q\Phi_B = q(\Phi_m - \chi) \quad (4.2)$$

ile belirlenebilir. Burada q , elektron yükü ve $q\chi$ n tipi yarıiletken için vakum seviyesinden iletim bandının kenarına ölçülen elektron ilgisidir. Bu eşitlik Schottky-Mott yaklaşımı olarak tanımlanır. Yarıiletkendeki taşıyıcı konsantrasyonu metaldeki elektron konsantrasyonundan çok daha az olduğu için yarıiletkendeki pozitif yükler tükenme bölgesi (W) olarak isimlendirilen bir katman oluşturur ve yarıiletkenin arayüzey yakınındaki bantlar yukarı doğru kıvrılır [153].



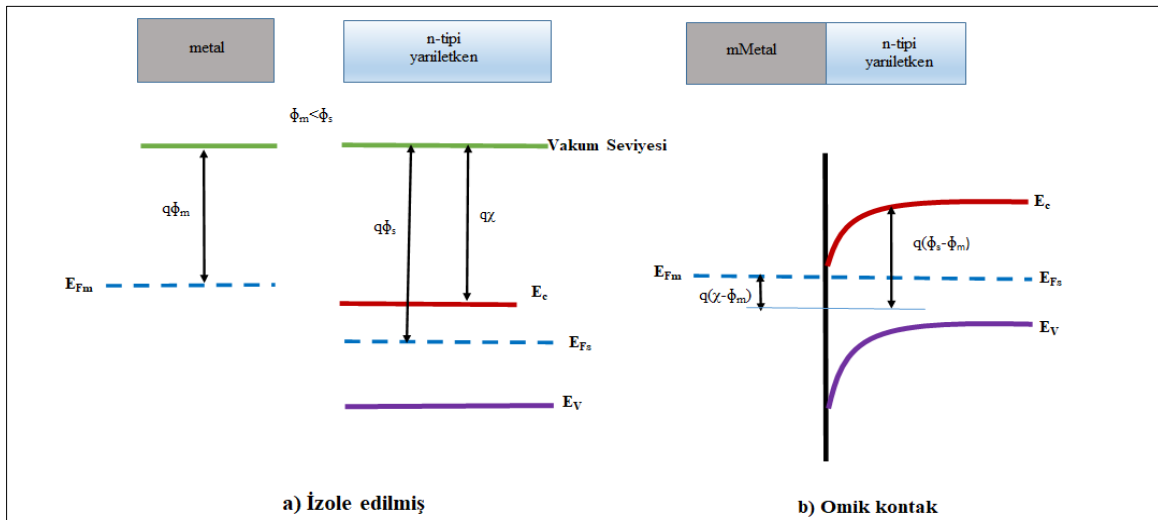
Şekil 4.1. $\Phi_m > \Phi_s$ olan bir metal ile n-tipi yarıiletken arasındaki Schottky bariyeri; a) kontak öncesi bant diyagramları; b) kontak sonrası eşdeğer bant diyagramı

Şekil 4.2, $\Phi_m < \Phi_s$ olan bir metal/p-tipi yarıiletken üzerindeki bir Schottky bariyeri için enerji bant diyagramını tanımlar. Bu durumda metalin fermi seviyesi, kontak yapılmadan önce p-tipi yarıiletkeninkinden daha yüksektir. Fermi seviyelerini dengede hizalamak, bağlantının metal tarafında pozitif bir yük ve p-tipi yarıiletken tarafında bir negatif yük gerektirir. p-tipi yarıiletkende, kontak yapıldıktan sonra bağlantının yakınında bir W tükenme genişliği oluşur. W içindeki iyonize alıcılardan kaynaklanan negatif yük, metal üzerindeki pozitif yük ile eşleşir. Potansiyel bariyer Φ_B , yarıiletkenden metale daha fazla deşik difüzyonunu önler, yarıiletken ve metalin iş fonksiyonundaki farka ($\Phi_s - \Phi_m$) eşittir.

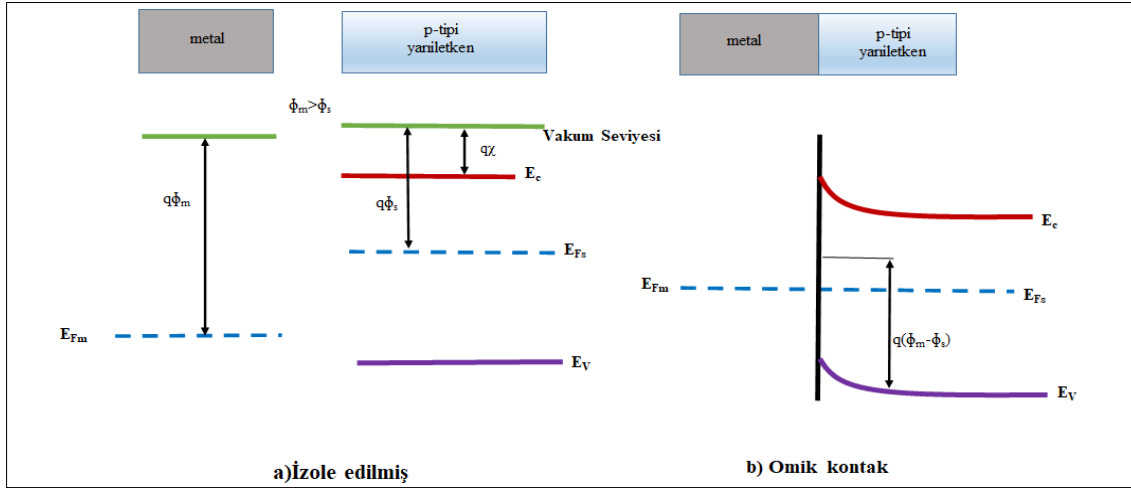


Şekil 4.2. $\Phi_m < \Phi_s$ olan bir metal ile p-tipi yarıiletken arasındaki Schottky bariyeri; a) kontak öncesi bant diyagramları; b) kontak sonrası eşdeğer bant diyagramı

Omik kontak, metal ve yarıiletken arasındaki bağlantıda herhangi bir kayıp olmadan taşıyıcıların yarıiletken içine ve dışına akmasına izin veren bir metal ve bir yarıiletken arasında yapılan kontağı ifade eder. İdeal bir omik kontak, yarıiletken ve metal arasında voltaj kaybı olmadan gerekli akımı iletebilme yeteneğine sahip olmalıdır. Gerçekte, bir omik kontak, mümkün olduğu kadar düşük bir kontak direncine sahip olmalı ve yarıiletkenin toplu direnci ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir olmalıdır.



Şekil 4.3. Bir metal ile n-tipi bir yarıiletken arasındaki $\Phi_m < \Phi_s$ ile omik kontak; a) kontak öncesi bant diyagramları; b) kontak sonrası eşdeğer bant diyagramı.



Şekil 4.4. $\Phi_m > \Phi_s$ olan bir metal ile p-tipi yarıiletken arasındaki omik kontak; a) kontakten önce bant diyagramları; b) kontakten sonra eşdeğer bant diyagramı.

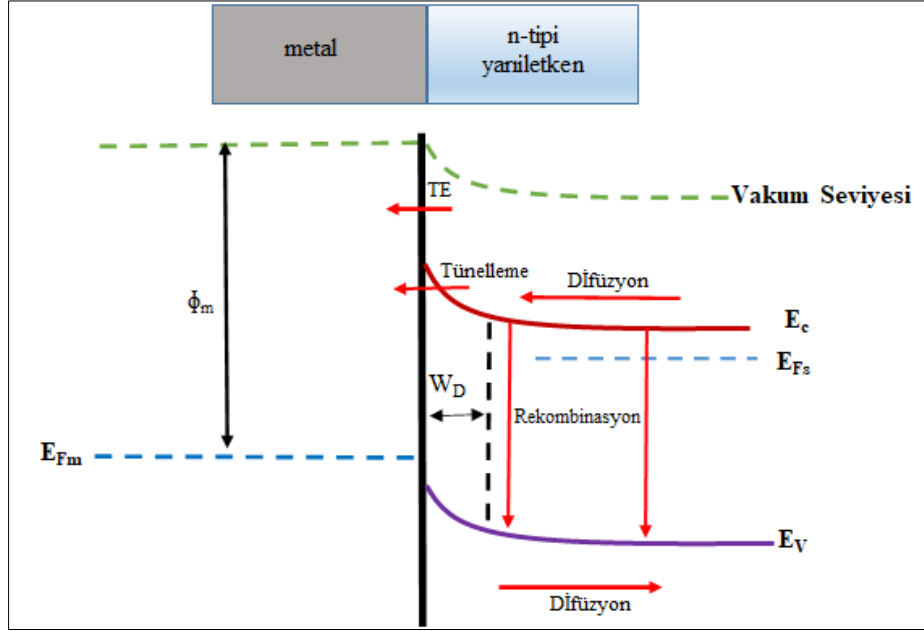
Fermi seviyelerinin hizalanmasında yarıiletkende indüklenen yük çoğunluk taşıyıcılar tarafından sağlandığında, metal-yarıiletken kontaklarının omik olduğu söylenir. Örneğin metal/n-tipi yarıiletken bağlantı durumunda, elektronların metalden yarıiletkene aktarılmasıyla fermi seviyeleri dengede hizalanır. Bu elektron transferi, dengedeki metale göre n tipi yarıiletkendeki elektron enerji seviyelerini yükseltir. $\Phi_m < \Phi_s$ ile metal ve yarıiletken arasındaki elektron akışının önündeki engel çok küçüktür ve küçük bir voltajla kolayca aşılır. Böylece bağlantı, etkin bir şekilde doğrusal bir direnç görevi görür. Tersine, p tipi bir yarıiletken için $\Phi_m > \Phi_s$, bağlantı boyunca kolay deşik akışı ile sonuçlanır. Böyle bir bağlantının enerji bant diyagramı Şekil 4.4'de gösterilmektedir.

4.2. Schottky Kontaklarda Akım İletim Mekanizmaları

Akım iletiminin hem elektronlar hem de deşikler dahil olmak üzere azınlık taşıyıcıları tarafından yönetildiği p-n bağlantısının aksine, bir Schottky bağlantısında çoğunluk taşıyıcıları bağlantı boyunca akım iletimini sağlar. İleri öngerilim koşulları altında akım iletimi Şekil 4.5'de gösterilen dört temel mekanizmada meydana gelebilir:

- Taşıyıcıların tükenme bölgesi boyunca difüzyonu;
- Bariyer üzerinden elektronların termiyonik emisyonu (t_e);
- Bariyer boyunca tünelleme;
- Tükenme bölgesinde taşıyıcı rekombinasyonu ve yarıiletkenin nötr kısmında taşıyıcı rekombinasyonu.

İdeal bir Schottky diyotu durumu, tamamen termiyonik emisyon akımını varsayar. Mevcut diğer mekanizmaların katkısı ideal davranıştan uzaklaşmaya yol açar.



Şekil 4.5. İleri öngerilim koşulu altında yük taşıma mekanizmaları.

Orta derecede katkılı yarıiletkenler için, termiyonik emisyon oda sıcaklığında baskın akım mekanizması iken, kuantum mekanik tünelleme düşük sıcaklıklarda ve ayrıca yoğun katkılı yarıiletkenlerde baskındır. Belirli bir bağlantıda, dört mekanizmanın hepsinin bir kombinasyonu mevcut olabilir, ancak tipik olarak yalnızca bir akım mekanizması baskındır.

4.2.1. Difüzyon mekanizması

Difüzyon mekanizması, tükenme bölgesi genişliğinden daha küçük taşıyıcı difüzyon uzunluğuna sahip hafif katkılı yarıiletkenler için tanımlanmıştır. Bir elektron, bariyer üzerinden metale yayılmadan önce yarıiletkenin tükenme bölgesinden geçmelidir. İki süreç, yani bariyer üzerindeki emisyon ve tükenme bölgesindeki sürüklenme ve difüzyon, diyot akımını sınırlar. Bu mekanizma ilk defa Wagner [154] , Schottky ve Spenke [155] tarafından bağımsız olarak önerilmiştir. Schottky ve Mott başlangıçta bariyerin elektrik alanındaki sürüklenme ve difüzyonun bariyer üzerindeki akımın hız sınırlayıcı mekanizma olduğuna inanıyorlardı. Bununla birlikte, çoğu durumda Bethe tarafından geliştirilen termiyonik emisyon teorisinin baskın süreç olduğu gösterilmiştir [156].

Difüzyon teorisi, arayüzde yarıiletkendeki elektron konsantrasyonunun uygulanan öngerilim tarafından değişmediğini varsayar. Difüzyon teorisinde elektronlar örgü ile termal dengededir, böylece yarı (quasi)-Fermi seviyeleri ara yüzeyde metal Fermi seviyeleri ile çakışır. Yarı-Fermi seviyesi, denge dışı koşullar altında elektron davranışını tanımlayan varsayımsal bir enerji seviyesidir. Termiyonik emisyon durumunda, elektronlar metale metal Fermi seviyesinin üzerindeki enerjilerle yayılır, bu nedenle yarıiletkende yarı-Fermi seviyesi düzdür ve metaldeki çarpışmalar yoluyla yayılan elektronlar enerji kaybederek metal Fermi seviyesi ile dengeye gelir. Termiyonik emisyonda akım iletiminin önündeki ana engel, elektronların metale emisyon süreci iken, difüzyon teorisinde ana engel, tükenme bölgesindeki sürüklenme ve difüzyondur.

4.2.2. Termiyonik emisyon (TE) mekanizması

Orta derecede katkılı yarıiletkenler için, TE'nin Schottky kontakları boyunca baskın akım iletim mekanizması olduğu varsayılır. TE teorisine göre, yalnızca potansiyel bariyerden daha yüksek enerjiye sahip yük taşıyıcıları bariyeri aşabilir ve diyot akımını üretebilir. TE teorisi, metal-yarıiletken ara yüzeyindeki bariyer yüksekliğinin kT/q (25 eV) enerjisinden daha büyük olduğu ve Schottky eklem bölgesindeki taşıyıcı çarpışmalarının çok küçük olduğunu kabul eder. J_{MS} ve J_{SM} sırasıyla metalden yarıiletkene ve yarıiletken metale akan akım yoğunluklarını temsil etmektedir.

$$J_{SM} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right) \exp\left(-\frac{qV}{nkT}\right) \quad (4.3)$$

Burada, n idealite faktörüdür. A^* sembolü Richardson sabiti olarak adlandırılır ve şu şekilde verilir:

$$A^* = \frac{4\pi q k^2 m_n^*}{h^3} \quad (4.4)$$

h Planck sabitidir ve m^* etkin kütledir ve yarıiletkende taşıyıcı iletim yönü ile doğrudan ilişkilidir. Metalden yarıiletkene akım yoğunluğu ise Eş. 4.5 ile verilir.

$$J_{MS} = -A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right) \quad (4.5)$$

Termal dengede toplam akım yoğunluğu, Eş. 4.6 ile yazılabilir.

$$J = J_{SM} - J_{MS} \quad (4.6)$$

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (4.7)$$

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (4.8)$$

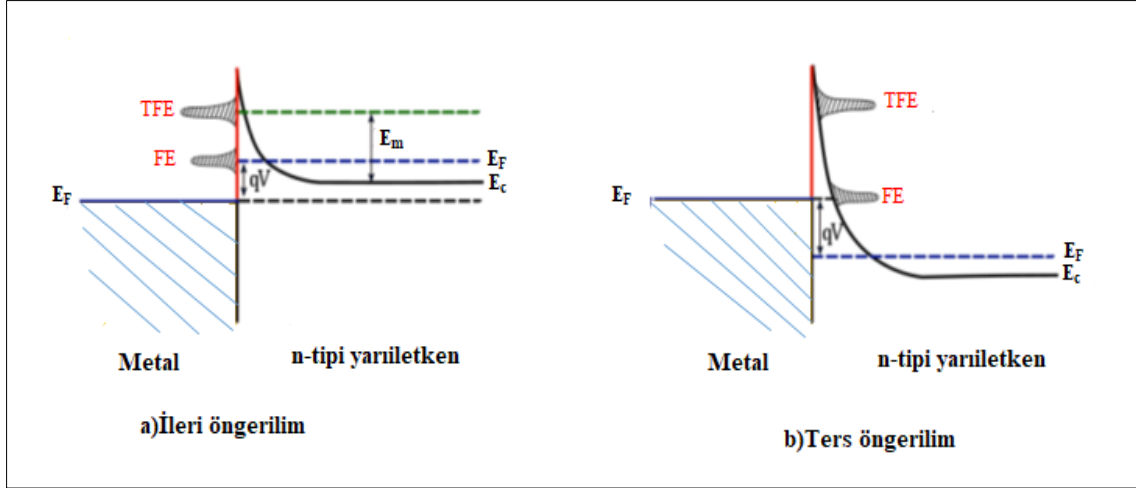
$$J_0 = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right) \quad (4.9)$$

Burada J_0 , doyma akımı yoğunluğudur veya sızıntı akım yoğunluğu olarak isimlendirilir. [157]. J akım yoğunluğu uygulanan gerilime bağlı olarak doğrudan üstel ve sıcaklıkla ters orantılıdır. J_0 doyma akım yoğunluğu ise Schottky engel yüksekliğiyle üstel olarak değişir. Ayrıca, Schottky engel yüksekliği, idealite faktörü ve seri direnç (R_s) gibi ana Schottky diyot parametreleri, akım yoğunluğu ilişkisinin lineer bölgesinin eğiminden (veya kesişiminden) türetilebilir.

4.2.3. Tünelleme mekanizması

Metal-yarıiletken Schottky kontaklarda, bariyer yüksekliğinden daha az enerjiye sahip elektronlar, tünel oluşturarak bariyerden geçebilir [158]. Tünelleme, iletimin bandının tabanının üzerinde olduğu ve sonuç olarak potansiyel bariyerin son derece ince olduğu yoğun katkılı yarıiletkenlerde meydana gelir. Tünel oluşturma, Şekil 4.6'da gösterildiği gibi hem ileri hem de ters öngerilim durumunda gerçekleşebilir. Düşük sıcaklıklarda, ileri öngerilim akımı, yarıiletken Fermi seviyesine yakın enerjilerle yarıiletken iletim bandının tabanındaki elektronların tünellenmesinden kaynaklanır. Böyle bir mekanizma alan emisyonu (FE) olarak bilinir. Sıcaklık yükseltirse, önemli sayıda elektron Fermi seviyesinin üzerinde enerji kazanabilir ve elektronlar daha ince ve daha düşük bir bariyerle karşılaştığı için tünelleme olasılığı artar. Termal olarak uyarılmış elektronlardan kaynaklanan tünelleme mekanizmasına termiyonik alan emisyonu (TFE) denir. Fermi seviyesinin üzerindeki elektron yoğunluğunun hızla azalması ve bariyer kalınlığının azalması nedeniyle belirli bir enerji seviyesinde (E_m) maksimum değere ulaşana kadar artan sıcaklıkla tünelleme olasılığı artar. Sıcaklıktaki herhangi bir artış, TFE'nin ihmal

edilebilir hale gelene kadar kademeli olarak azalmasına yol açarken, bariyeri geçebilen termal olarak uyarılan elektronların sayısının artmasının bir sonucu olarak TE baskın olmaya başlar [159, 160]. Orta derecede katkılı yarıiletkenler için, tünelleme, yalnızca bariyer genişliğinin uygulanan voltajla incelmesi ve incelmesi bariyerin tepesinde TFE mekanizması şeklinde ters öngerilimin olduğu durumda etkindir.



Şekil 4.6. n-tipi yarıiletkene ait Schottky bariyeri üzerinden alan emisyonu FE ve termiyonik emisyon TFE mekanizması a) ileri öngerilim ve b) ters öngerilim [161].

Tünelleme akımının matematiksel ifadesi Crowell ve Rideout [162] tarafından türetilmiştir. I-V karakteristikleri için termiyonik modelini tünelleme akımını da içerecek şekilde eşitliği genişlettiler.

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{E_0}\right) \quad (4.10)$$

Burada tünelleme olasılığının (E_0) ile temsil edilir ve Eş.4.12 ile hesaplanabilir.

$$E_0 = E_{00} \coth\left(\frac{E_{00}}{kT}\right) \quad (4.11)$$

ile verilir. Tünelleme parametresi (E_{00}), malzeme ile ilgili bir enerji sabitidir ve

$$E_{00} = \frac{qh}{4\pi} \left(\frac{N_D}{m^* \epsilon_s} \right) \quad (4.12)$$

Burada ε_s yarıiletkenin geçirgenliği ve N_D , m^{-3} 'te ifade edilen donör konsantrasyonudur. Doyma akımının değeri I_0 , bariyer yüksekliği, sıcaklık ve yarıiletken özellikleri gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Enerji sabiti E_{oo} , termiyonik emisyon ve tünellemenin katkısını belirlemek için kullanılabilir. Düşük sıcaklıkta, enerji sabiti E_{oo} yüksek bir değere sahiptir, bu nedenle $kT/qE_{oo} \ll 1$ ve $E_o \cong E_{oo}$ ve dolayısıyla akımın gerilime karşı yarı-logaritmik grafiğinin eğimi sıcaklıktan bağımsızdır. Yüksek sıcaklıkta, E_{oo} düşük bir değere sahiptir, bu nedenle $kT/qE_{oo} \gg 1$ ve $E_o = kT$. Akım-voltaj eğrisinin yarı-logaritmik grafiğinin eğimi q/kT 'ye eşittir. Bu durumda termoyonik emisyon (TE) mekanizmasının olması beklenir [158].

4.2.4. Jenerasyon ve rekombinasyon mekanizmaları

Tükenme bölgesindeki bir elektron-deşik çiftinin üretilmesi ve yeniden birleştirilmesi, bir Schottky diyotunun ana akım bileşenine katkıda bulunabilir. Termal dengede, üretilen elektron-deşik çiftlerinin oranı, onların yeniden birleşme hızına eşittir. Böylece, üretilen elektron-deşik çiftinin sayısı ni^2 'ye eşit olduğunda net akım sıfırdır. Bariyere voltaj uygulandığında üretim hızı ni^2 değerinden sapar. Öngerilim yönüne bağlı olarak bir net üretim akımı veya bir net rekombinasyon akımı oluşacaktır. Schottky engeline ters bir öngerilim uygulanırsa (n-tipi yarıiletken varsayımıyla), tükenme bölgesinde elektron -deşik çiftinin üretim hızı artar. Bu çiftler, ters akım bileşenini üreten bariyer boyunca elektrik alanının etkisi altında tükenme bölgesinin dışına enjekte edilecektir. Diyot ileri kutuplandığında, elektronlar nötr yığın yarıiletkenden tükenme bölgesine akacak ve deşikler metalden akacaktır. Elektronlar, tükenme bölgesindeki birikimleri nedeniyle bir ileri rekombinasyon akımı bileşeni oluşturan deşiklerle yeniden birleşecektir. Rekombinasyon, bant aralığın ortasına yakın enerjilere sahip olan derin tuzak merkezleri gibi lokalize merkezler tarafından da meydana gelir. Tükenme bölgesindeki üretim rekombinasyon akımı (I_{rg}), Eş. 4.13 bağıntısı ile verilir:

$$I_{rg} = I_{r0} \left[\exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) - 1 \right] \quad (4.13)$$

Burada,

$$I_{r0} = \frac{q W n_i}{2 \tau_0} \quad (4.14)$$

ve (W) tükenme bölgesinin kalınlığı ile ilgilidir ve (τ_o) tükenme bölgesindeki taşıyıcı ömrüdür. Bu nedenle, Schottky diyotundaki toplam akım Eş. 4.15 ile verilebilir.

$$I = I_{TE} + I_{rg} = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] + I_{r0} \left[\exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) - 1 \right] \quad (4.15)$$

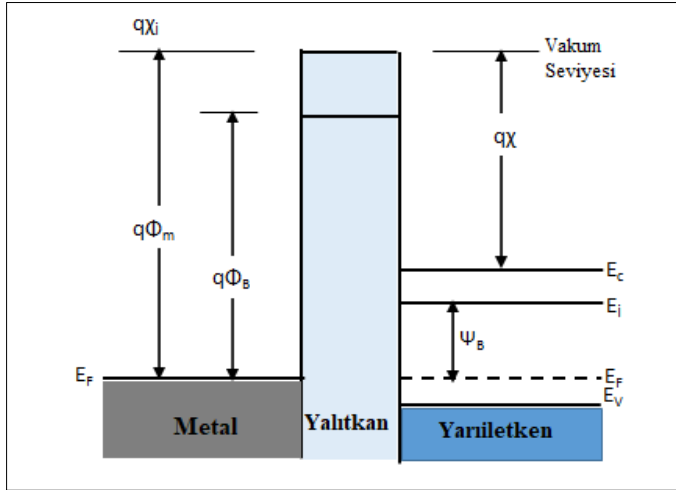
Bazı Schottky diyotlarda, rekombinasyon akımı, ileri öngerilim altındaki ideal olmayan $\eta > 1$ olduğu durumdan sorumludur. Üretim (jenerasyon) akımı, ters öngerilim altında doymamış akımın nedenidir. İki doyma akımı (I_{r0}/I_0) arasındaki oran şu şekilde verilir:

$$\frac{I_{r0}}{I_0} = \frac{q n_i}{A^* T^2} \left(\frac{W}{2 \tau_0} \right) \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \quad (4.16)$$

Bu ilişkiye göre, üretim-rekombinasyon akımı, hafif katkılı yarıiletkenlere dayalı yüksek bariyerli diyotlarda (yani, büyük W değerleri) daha kritiktir ve aktivasyon enerjisinin, TE aktivasyon enerjisinden daha düşük olması nedeniyle düşük sıcaklıklarda daha belirgindir.

4.3. Metal-Yalıtkan-Yarıiletken Kontak

Metal-yalıtkan-yarıiletken (Metal-Insulator-Semiconductor-MIS) kontak, MIS diyot, MIS güneş pili, MIS kondansatör ve MIS alan etkili transistör (Field Effect Transistor-FET) gibi çeşitli elektronik ve optoelektronik cihaz uygulamalarında temel bir bileşen olarak kullanılmaktadır. MIS kontak, bir metal ile bir yarıiletken ara yüzeyinde doğal olarak oluşan veya deneysel olarak oluşturulmuş bir yalıtkan ara yüzey tabakası içerir. Bir metal ve bir yarıiletken arasına ince bir yalıtkan tabakanın eklenmesi, bir MS kontağının özelliklerini birçok yönden etkileyebilir. İdeal bir MIS yapısının yalıtkan arayüzey tabakasında ve yalıtkan-yarıiletken arayüzünde tuzak yükler bulunmaz, bu nedenle yalıtkan her türlü dc akımını bloke eder. Gerçek MIS yapılarında yalıtkan-yarıiletken arayüzünde safsızlar ve kusurlar nedeniyle arayüzey durumları yani tuzak yükler oluşur. Bu arayüzey durumları ve hareketli iyonlar nedeniyle MIS yapı ideal durumdan uzaklaşır. Sıfır öngerilim ($V=0$) durumunda ideal bir MIS yapısının enerji bant diyagramı Şekil 4.7'de gösterilmektedir.



Şekil 4.7. $V = 0$ 'da ideal bir MIS yapısının enerji-bant diyagramı (p-tipi yarıiletken için)

İdeal MIS yapılarına pozitif veya negatif bir giriş gerilimi uygulandığında, yarıiletken malzemede yığılma, tükenim ve tersinim olarak üç durum oluşur.

4.3.1. Yığılma

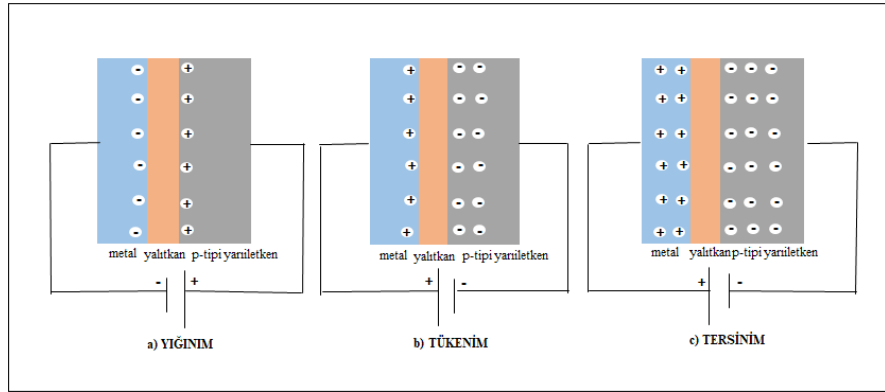
MIS yapılarına negatif giriş voltajı (V_G) uygulandığında, metal kısımlar negatif, yarıiletken kısımlar ise pozitif olarak yüklenir. Daha sonra yarıiletken malzemelerden metallere doğru yukarı yönde iç elektrik alanı oluşur. Bu elektrik alanı, p-tipi yarıiletkendeki çoğunluk taşıyıcısı deşikler yarıiletken-yalıtkan arayüzüne biriktirir. Birikim bölgelerinde deşikler oluşur ve bu durum yığılma olarak adlandırılır. Arayüzlerdeki serbest taşıyıcı konsantrasyonlarındaki değişim bantların yukarı doğru bükülmesine neden olur.

4.3.2. Tükenim

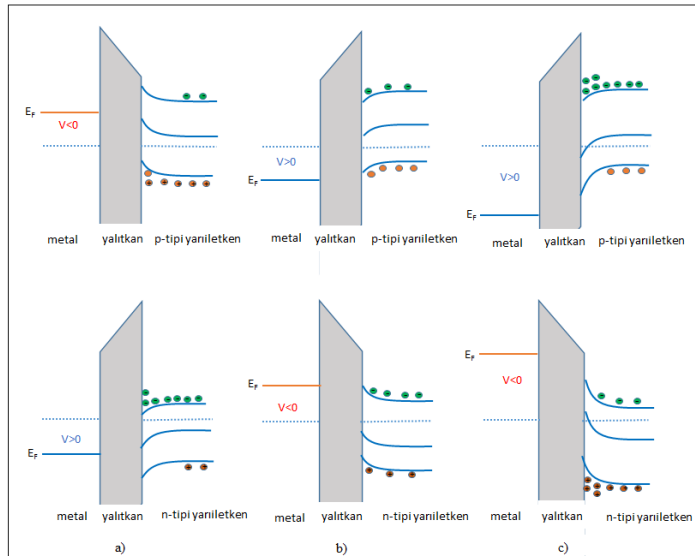
MIS yapılarına pozitif bir giriş voltajı uygulandığında, metal kısım pozitif olarak yüklenir, ancak yarıiletken kısım negatif olarak yüklenir. Bu durumda metalden yarıiletkene doğru aşağı yönde iç elektrik alanı oluşur. Elektrik alanının etkisi altında p tipi yarıiletken arayüzlerindeki deşikler yarıiletkenin iç kısımlarına doğru hareket eder. Yarıiletken-yalıtkan arayüzünde, çoğunluk taşıyıcı deşiklerin yoğunluğunun azaldığı bu bölgeler tükenme bölgesi (W_D) olarak adlandırılır. Tükenme bölgelerinde, iyonize alıcılardan dolayı negatif yükleri oluşur. Deşik konsantrasyonlarındaki azalma enerji bantların yarıiletken-yalıtkan arayüzlerinde aşağı doğru eğilmesine neden olur.

4.3.3. Tersinim

MIS yapılarına daha büyük pozitif giriş voltajı uygulandığında, p-tipi yarıiletkendeki azınlık taşıyıcıları olan elektronlar, güçlü elektrik alanlarıyla yarıiletken yüzey yönünde hızlandırılır. Uygulanan pozitif voltaj artmaya devam ettikçe, tersinim tabakası oluşana kadar tükenme yüzey bölgesi genişlemeye devam eder. Tersinim tabakası oluşturulduğunda, yarıiletken yüzeyine yakın Fermi enerjisi (E_F), iletim bandının (E_i) dibine yakın bir yere geçer. Bu durumda, yüzeylerdeki elektron konsantrasyonları, yığınlardaki deşiklerin konsantrasyonlarından daha büyük hale gelir ve enerji bandı aşağı doğru bükülmeye devam eder. E_i ve E_F arasındaki enerji farkları azalır ve yarıiletken yüzeyi n- tipi yarıiletken görevi görür.



Şekil 4.8. Metal ve yarıiletkenin üzerindeki yüklerin dağılımı a) Yığılma b) tükenim ve c) tersinim



Şekil 4.9. İdeal MIS yapının enerji-bant durumu a) yığılma b) tükenim (c) tersinim

4.4. Grafen-Yarıiletken Heteroeklem Yapılar

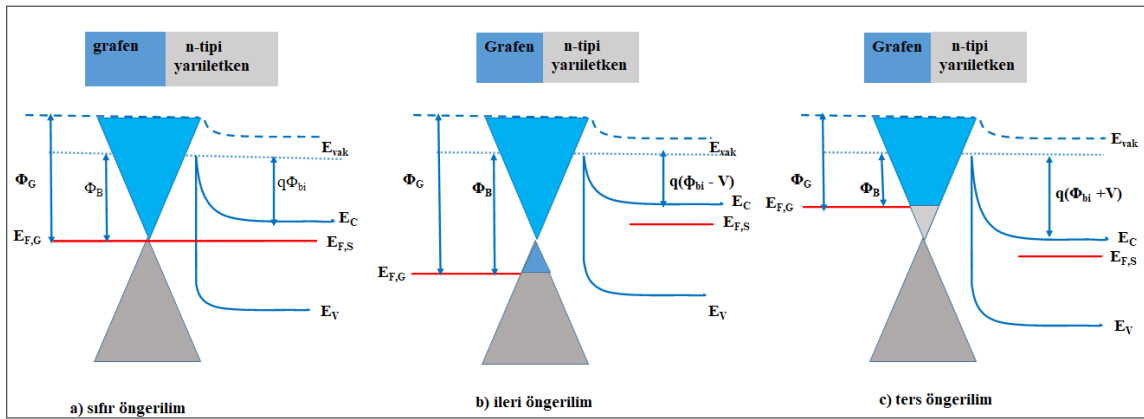
Bir grafen/yarıiletken (Gr/S) heteroeklem, Gr'nin elektronik özelliklerinden dolayı birçok açıdan bir metal/yarıiletken (MS) eklemine benzer. Her iki durumda da arayüz özellikleri, doğrultucu veya omik olsun, bant hizalaması veya görelî iş fonksiyonu konumu tarafından belirlenir. Gr iş fonksiyonu yarıiletkenin iş fonksiyonundan daha büyükse, n veya p-tipi yarıiletken içinde bir tükenme (birikme) bölgesi meydana gelir. Bu durumda, Gr, n-tipi yarıiletken ile Schottky kontak ve p-tipi yarıiletken ile omik kontak yapar. Öte yandan, Gr'nin iş fonksiyonu n veya p-tipi yarıiletkenin iş fonksiyonundan daha küçükse, durum tersine dönerek p-tipi yarıiletken ile bir Schottky kontak ve n-tipi yarıiletken ile bir omik kontak oluşturacaktır. Her durumda, akım iletiminden sorumlu olan taşıyıcı türü, yarıiletkenin çoğunluk taşıyıcısıdır.

Katkısız tek tabakalı Gr'nin iş fonksiyonunun grafitte benzer şekilde 4,57 eV olduğu bulunmuştur [163]. Katkılı Gr'nin iş fonksiyonu bu saf değerden 0 – $\pm 0,2$ eV kadar değişiklik gösterebilir. Katkısız Gr'de Fermi seviyesi, iletim ve valans bantlarının bulunduğu Dirac noktasındadır, bu nedenle Gr'nin elektron ilgisi de 4,57 eV'dir. Bu parametre, bir Gr-yarıiletken ara yüzünün enerji bant diyagramını çizmek için gereken bilgiyi sağlar. Saf Gr'nin 4,57 eV'lik bir iş fonksiyonu [163], silikonun bant aralığı enerjisinin ortası civarındadır böylece Gr/silikon arayüzü hafif ve orta katkılı n ve p-tipi Si için doğrultucu (Schottky) kontak oluşturur.

Gr/S ve MS eklemleri arasındaki temel ayırt edici fark, SBH'nin Gr/S Schottky ekleme sabit olmamasıdır. Gr'nin iş fonksiyonu (ϕ_G) ile yarıiletkenin elektron ilgisi (χ_s) arasındaki enerji farkı olarak tanımlanan SBH, uygulanan öngerilim V'nin bir fonksiyonu olarak değişmektedir. Bu benzersiz olgunun arkasındaki neden, metalinkine kıyasla Gr'nin düşük durum yoğunluğudur. Yük iletimi (veya indüksiyon), Schottky kontağın her iki tarafındaki malzemelerde iş fonksiyonları farklı olduğunda meydana gelir. Yüksek durum yoğunluğu nedeniyle metalin Fermi seviyesinin sabit kaldığı MS arayüzünün aksine, yük taşıyıcı yoğunluğundaki küçük değişiklikler bile Gr'nin Fermi seviyesini (E_F) önemli ölçüde manipüle edebilir. Fermi seviyesinin (iş fonksiyonu) indüklenen yük nedeniyle değişmesi ve indüklenen yükün miktarının öngerilim bağımlılığı nedeniyle, SBH açıkça öngerilimin (ve yarıiletken tipinin) bir fonksiyonudur. Buna göre, uygulanan öngerilim nedeniyle

Fermi seviyesinin değişimini dikkate almak için termiyonik emisyon modeli S. Tongay tarafından modifiye edilmiştir [38].

Gr'nin Fermi seviyesinin öngerilim voltajına bağımlılığı, Gr/n tipi yarıiletken eklemi göz önüne alınarak açıklanmıştır. Şekil 4.10, sıfır öngerilim durumunda Gr ile n-tipi bir yarıiletken arasındaki arayüzde Fermi seviyesinin Dirac noktasında olduğunu göstermektedir. Eklem dengeye geldiğinde, yarıiletkenin içinde uzay yüküyle dolu bir tükenme bölgesi oluşur. Yük nötrlüğünü korumak için, yarıiletken içindeki uzay yükü tarafından Gr'de zıt kutuplu eşit miktarda bir yük indüklenir. İleri öngerilim durumunda Gr'nin Fermi seviyesi, indüklenen yükler nedeniyle aşağı kaydırılır. Bu, tükenme bölgesinin genişliğini ve uzay yükünün miktarını değiştirir. Ters öngerilim durumunda, yarıiletkenin tükenme tabakası önemli ölçüde artar ve Gr'deki negatif yüklerin sayısı artar. Bu, Fermi seviyesini yukarı kaydırır. Gr Fermi seviyesinin (ve dolayısıyla iş fonksiyonunun Φ_G) değişimi SBH'yi değiştirir. Şekilde görüldüğü gibi, Φ_B ileri öngerilimde hafifçe artmış ve ters öngerilimde azalmıştır [21].



Şekil 4.10. İdeal bir (Gr/S) heteroeklemin enerji bant diyagramı a) sıfır öngerilim b) ileri öngerilim c) ters öngerilim durumunda

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez kapsamında deneysel çalışmalar iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, lazerle desenlendirilmiş p-tipi silikon (LP-Si) alttaşlar üzerine dikey olarak yönlendirilmiş 3D Gr nanoduvlar oluşturulmuş ve ardından Al/3D Gr/LP-p-Si/Al Schottky diyot üretilmiştir. İkinci aşamada ise CVD yöntemi ile 2D iki tabakalı Gr nanotabakalar üretilerek $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{p-Si}$ yapı üzerine aktarılmış ve Al/BLGr/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{p-Si}/\text{Al}$ bazlı heteroyapılar oluşturulmuştur.

5.1. Al/Üç Boyutlu Grafen/Lazer Desenli p- Silikon Schottky Diyotun Üretimi

Bu tez çalışmanın birinci aşamasında, lazerle desenlendirilmiş (3D Gr-LP-Si) ve desenlendirilmemiş (3D Gr-I-Si) iki Schottky diyot üretilmiştir. Bu çalışmada kullanılan alttaşlardan biri bor katkılı p-tipi silikon (100) diğeri fosfor katkılı n-tipi silikon (100) alttaştır. İki alttaş da 1-10 $\Omega\cdot\text{cm}$ arasında aynı dirence sahiptir ve kalınlıkları 380 μm civarındadır.

5.1.1. Kristal temizliği

Bu çalışmada, alttaşı işlemeden önce organik atığı p ve n-Si alttaşlardan uzaklaştırmak için, Radio Corporation of America (RCA) temizleme prosedürleri gerçekleştirilmiştir. Standart RCA prosedürü aşağıdaki işlemleri içermektedir.

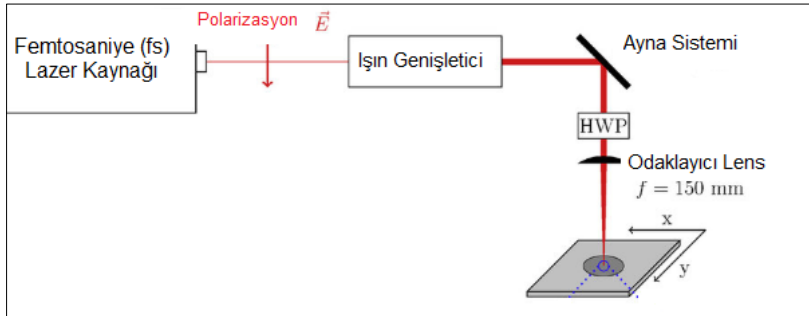
- İlk olarak silikon alttaşlar ultasonik banyo içinde 50 °C de 10 dakika aseton içine daldırılmıştır. Daha sonra deiyonize su ile yıkanmıştır
- 2 dakika metanole bırakıldı ve deiyonize su ile yıkanmıştır.
- 70 °C'de 15 dakika $\text{NaOH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ çözeltisine yerleştirildi. Silikon alttaş yüzeyindeki çözeltiyi çıkarmak için deiyonize suya daldırılmıştır.
- Yüzeydeki serbest oksijeni uzaklaştırmak için 2 dakika boyunca %2 hidroflorik asit (HF) solüsyonunda yıkanmıştır.
- Son olarak, temizleme prosedürünü tamamlamak için deiyonize su kullanılmıştır.



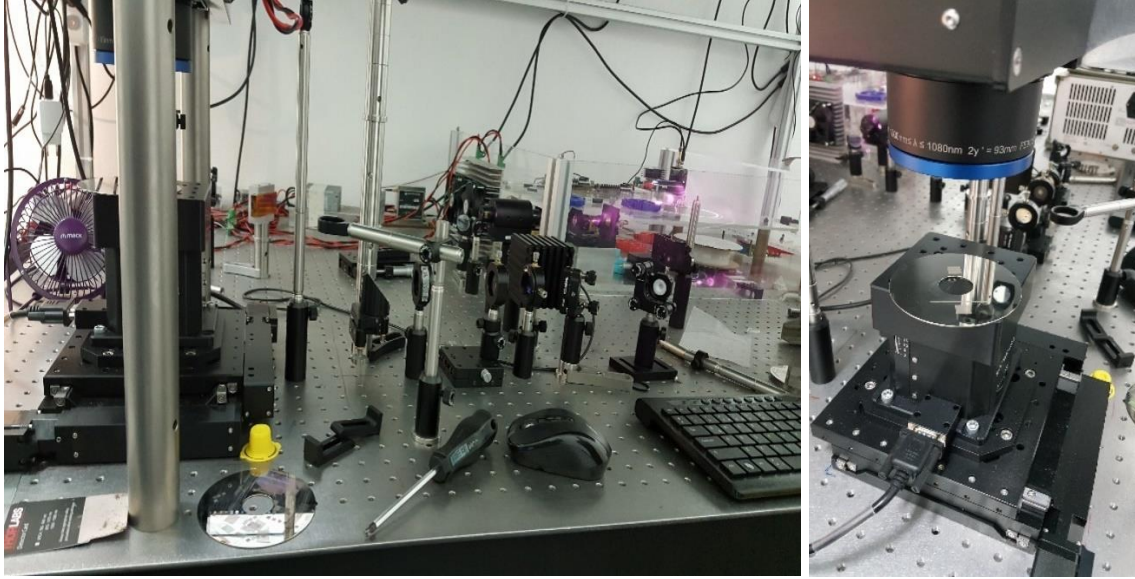
Resim 5.1. Ultrasonik banyo

5.1.2. Doğrusal olmayan lazer litografi (NLL) tekniği ile silikon alttaşların desenlendirilmesi

Bu tez kapsamında, ilk olarak p ve n-Si alttaşların lazer desenleme işlemi (LP) ile desenlendirilebilmesi için izole optik masa üzerine Şekil 5.1'deki sistem kurulmuştur. Lazer desenleme işleminde doğrusal olmayan lazer litografi (NLL) tekniği kullanılmıştır. Lazer kaynağı olarak 1030 nm dalga boyunda 1 MHz femtosaniye fiber lazer ($2 \mu\text{J}$; ~ 300 fs) kullanılmıştır. Lazer, p ve n-Si alttaşların üzerine Şekil 5.1'de görüldüğü gibi odaklanmıştır. Galvo-tarayıcı ile $8 \times 8 \text{ mm}^2$ lik alan taranmıştır. Si alttaş üzerindeki lazer ışını çapı $\sim 9 \mu\text{m}$ dir. Yüzeydeki bireysel darbe enerjisi 400 nJ'e ayarlandı ve overlap faktörü spot başına 5-6 darbe olacak şekilde ayarlama yapılmıştır. Tarama alanı üzerinde $\sim 900 \text{ nm}$ periyot ile düzenli periyodik yapı sağlanmıştır ve oyuklar 200 nm civarında olmuştur. NLL tekniği ile desenlendirme işlemi Şekil 5.1'de gösterilmektedir.



Şekil 5.1. Doğrusal olmayan lazer litografi (NLL) tekniği ile desenlendirme işlemi



Resim 5.2. Lazer desenleme deney düzeneği

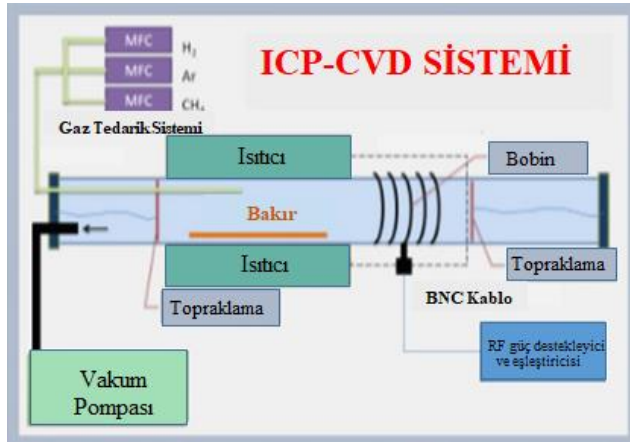


Resim 5.3. Doğrusal olmayan lazer litografi (NLL) tekniği ile desenlendirilmiş p-Si

5.1.3. RF-PECVD ile 3 boyutlu grafen nanoduvvarların büyümesi

Bu tez çalışmasında, RF-PECVD tekniği dikey olarak yönlendirilmiş Gr (VGrN) üretimi için kullanılmıştır. Bu tekniği tercih etmemizdeki en önemli faktör, Gr nanoyapılarını doğrudan bir silikon alttaş üzerinde elde etmenin mümkün olmasıdır. VGrN üretiminde karbon kaynağı olarak CH_4 gazı kullanılmıştır. CH_4 seyreltici olarak H_2 gazı ve nispeten daha düşük sıcaklıklarda Gr elde etmek için yüksek enerjili başlangıç gazı olarak Ar kullanılmıştır. 100 W RF güç değerinde ve 30 dakikalık kaplama süresi kullanılarak lazerle

desenlendirilmiş p-Si, lazerle desenlendirilmemiş n ve p-Si alttaşlar üzerine 3D Gr nanoduvlar üretilmiştir. Her kaplama işleminden önce PECVD sisteminin alt tabakasına yerleştirilen silikon alttaşlar ilk olarak 1000 °C'de tavlama işlemiyle tavlama, 20 sccm H₂ gazı kullanılarak 15 dakika boyunca gerçekleştirildi. Tavlama işlemi tamamlandıktan sonra vakum odasının sıcaklığı 750 °C'ye düşürülmüştür. Kaplamalar bu sıcaklık değerinde sırasıyla 10 sccm CH₄, 20 sccm H₂ ve 15 sccm Ar gazı kullanılarak yapılmıştır. Kaplama işleminden sonra CH₄ gazı akışı kesilmiş ve H₂ ve Ar gazı kullanılarak oda sıcaklığına soğutulmuştur. Soğutma sürecinde her iki gazın da gaz akış hızları büyüme sürecindeki gibidir.

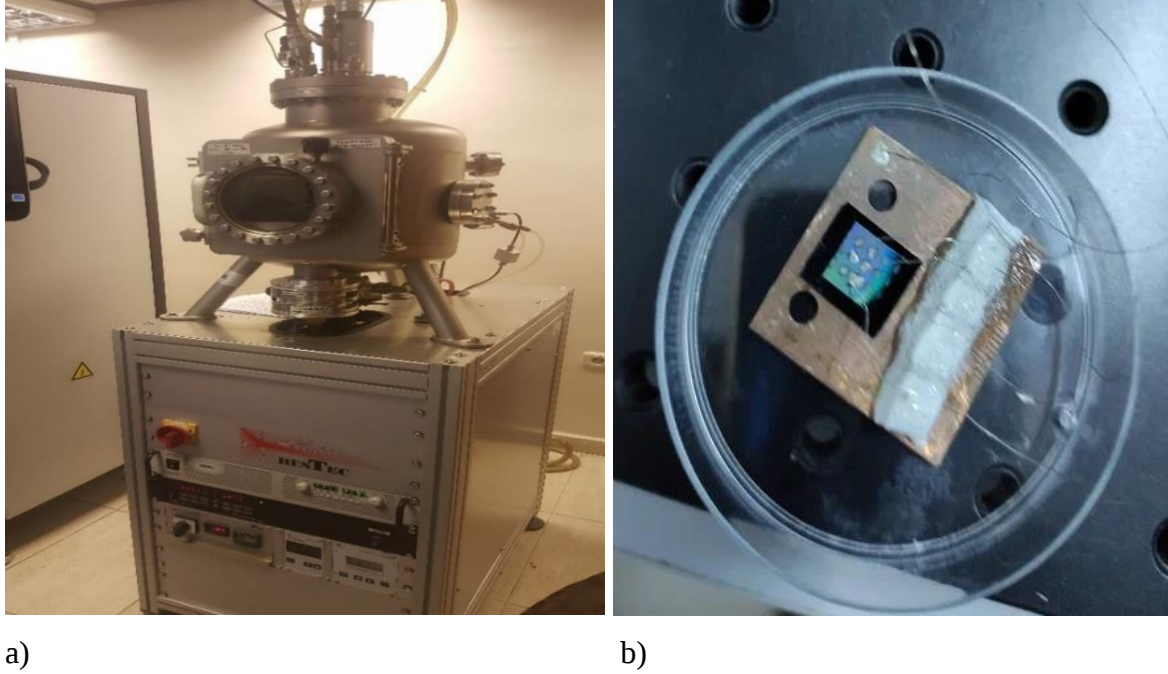


Şekil 5.2. PECVD sisteminin şematik bir temsili (Sistem Nanovak firması tarafından kurulmuştur. Kabaca fırın, vakum odası, vakum pompası, gaz akış ünitesi ve RF güç kaynağından oluşur. Tüm sistem basitçe kontrol edilebilir)[164]

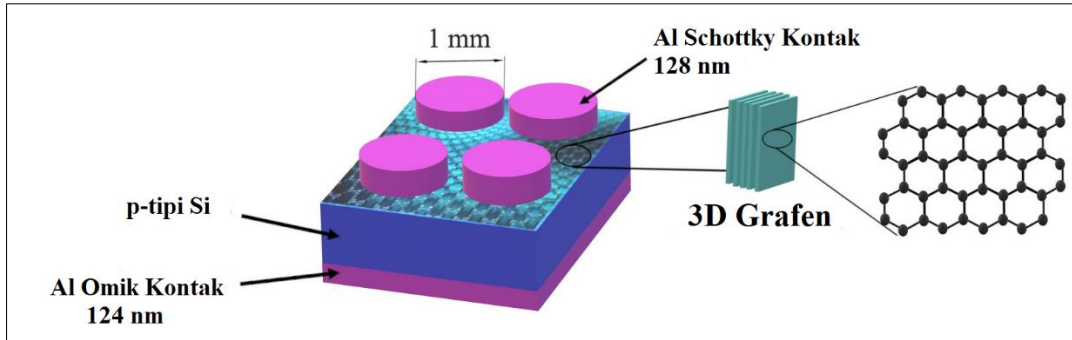
5.1.4. Omik ve doğrultucu kontakların oluşturulması

Omik ve doğrultucu kontaklar Gazi Üniversitesi Fotonik laboratuvarındaki termal buharlaştırma (thermally evaporation) ince film kaplama sistemi kullanılarak oluşturulmuştur. Omik kontağı oluşturmak için, sistemin sıcaklığı 500 °C'de ısıtılmış, sistemin basıncı $4,7 \times 10^{-6}$ Torr olarak ayarlanmıştır. n ve p-Si alttaşların arka yüzeyine ~124 nm kalınlığında oldukça saf (~%99,999) Alüminyum (Al) biriktirilmiştir. Alttaşın cilasız-mat yüzeyine Al katkılanmak için, alttaş numune tavlama sisteminde 500 °C'de vakumda 1 dakika tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada tavlama için harici veya ilave gaz kullanılmamıştır. Son adım olarak, 128 nm kalınlıklı doğrultucu Al kontaklar (~%99,999 saflıkta) termal buharlaştırma tekniği ile VGrN'ler üzerine 1 mm çapında dairesel metal gölge maske kullanılarak oluşturuldu. Resim 5.4'de termal buharlaştırma sistemi ve

üretile Al /3D-Gr/lazer desenli p-Si Schottky/Al diyot görülmektedir. Al/3D-Gr/lazer desenli p-Si/Al Schottky diyotun sembolik gösterimi ise Şekil 5.3’de sunulmuştur.



Resim 5.4. a) Termal buharlaştırma sistemi ve b) Al/3D-Gr/lazer desenli p-Si/Al Schottky diyot



Şekil 5.3. Al /3D-Gr/lazer desenli p-Si/Al Schottky diyotun sembolik gösterimi [165]

5.2. İki Tabakalı Grafen (BLGr) Tabanlı Schottky Diyotun Üretimi

Bu tez çalışmasının ikinci aşamasında, CVD yöntemi ile 2D, iki tabakalı Gr nanotabakalar üretilmiş ve $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{p-Si}$ yapı üzerine aktarılmış ve Al/BLGr/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{p-Si}/\text{Al}$ Schottky yapısı üretilmiştir. 1-10 $\Omega\cdot\text{cm}$ özdirençli ve $280\pm 20\ \mu\text{m}$ kalınlığında yüzeyi parlatılmış p-tipi (Bor katkılı) tek kristal Si alttaş kullanılmıştır.

5.2.1. Kristal temizliği ve omik kontak oluşturma

p-Si alttaşın üzerindeki kirleri temizlemek ve yüzeyindeki pürüzleri ortadan kaldırmak için standart (RCA) temizleme prosedürü kullanılmıştır. Uygulanan RCA prosedürüne ilişkin adımlar 5.1.1'de bahsedilmiştir. 248 nm kalınlığındaki Al omik kontak, p-Si'nin parlatılmamış/cilasız yüzeyi zerine Gazi Üniversitesi Fotonik laboratuvarındaki termal buharlaştırma ince film kaplama sistemi kullanılarak oluşturulmuştur.

5.2.2. Al₂O₃ dielektrik tabakasının biriktirilmesi

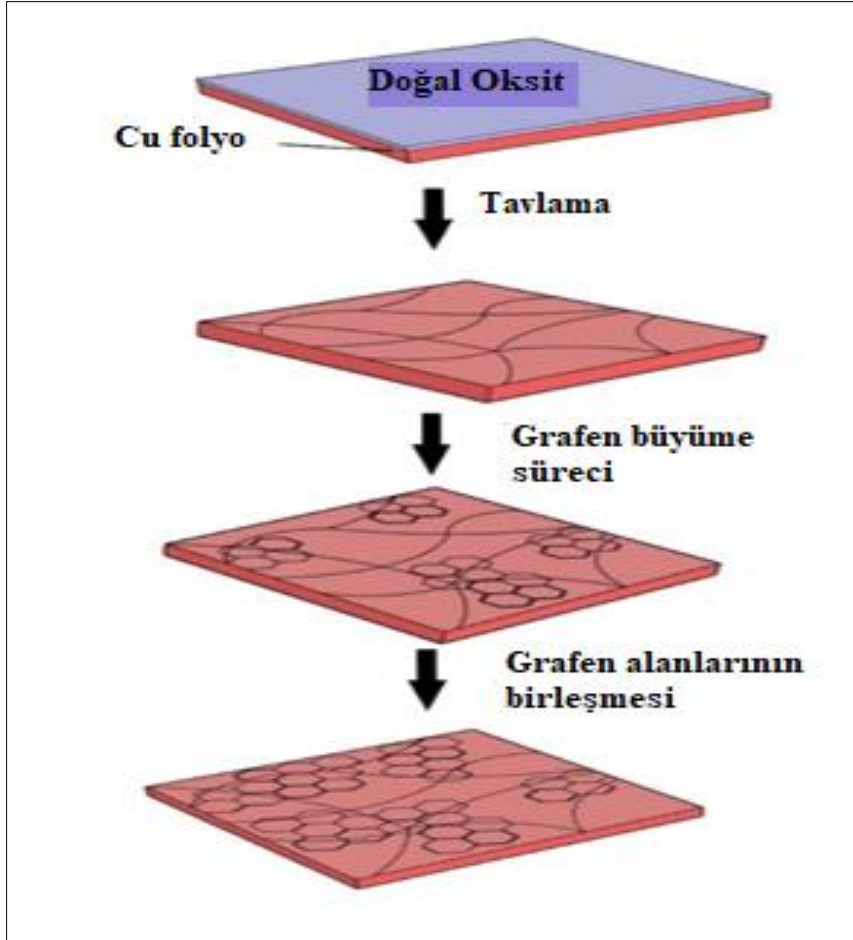
17 nm kalınlığında Al₂O₃ dielektrik tabakası, Gazi Üniversitesi Fotonik laboratuvarındaki RF magnetron püskürtme sistemi kullanılarak p-Si alttaşın parlak yüzeyine biriktirilmiştir. Bunun için $4,2 \times 10^{-3}$ mbar kaplama basıncı altında %99,9 saflıkta Al hedef kullanılmıştır.



Resim 5.5. RF-magnetron püskürtme sistemi

5.2.3. CVD yöntemiyle ile iki tabakalı grafenin büyütülmesi

CVD yöntemi kullanılarak Alpha Easer'dan temin edilen %99,99 saflıkta bakır folyo üzerine BLGr biriktirilmiştir. BLGr'nin büyüme mekanizması Şekil 5.4'de gösterilmiştir. Karbon kaynağı olarak CH_4 gazı, seyreltici gaz ve tavlama işlemi için H_2 gazı ve CH_4 parçalanmasını kolaylaştırmak için Ar gazları kullanılmıştır. İlk olarak, vakum ortamının sıcaklığı ısıtıcı kullanılarak $24\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye 40 dakikada çıkarılmıştır. İşlem, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika süreyle belirli akış hızlarında H_2 (20 sscm) gazı ve Ar (15 sscm) gazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu gazların gaz akış hızlarını 30 dakika boyunca değiştirmeden vakum ortamına 7 sscm akış hızında CH_4 gazı gönderilerek iki tabakalı Gr ince filmler elde edilmiştir.



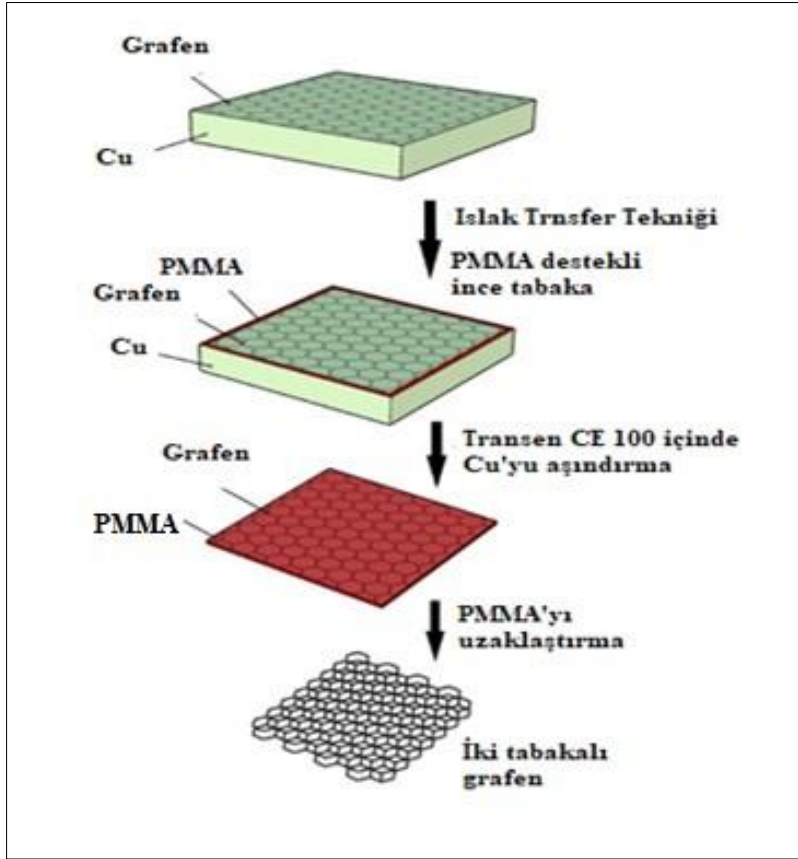
Şekil 5.4. BLGr büyüme mekanizması



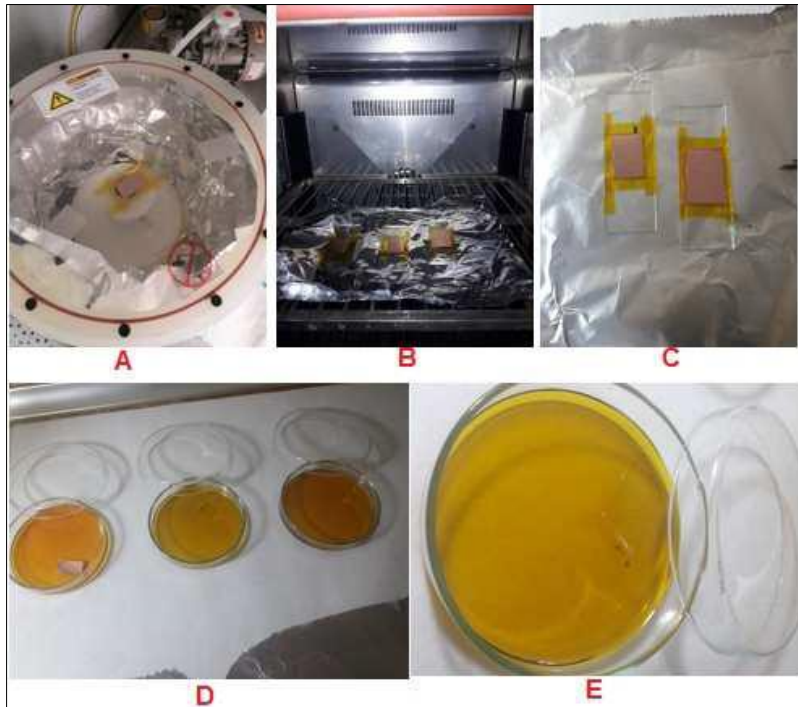
Resim 5.6. CVD-PECVD sistemi

5.2.4. İki tabakalı grafenin (BLGr) transferi

BLGr'nin transfer işlemi, geleneksel Poly (metil metakrilat (PMMA)/Demir (III) Klorür (FeCl_3) ıslak transfer yaklaşımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, Cu/BLGr malzemesinin üst yüzeyi, spin kaplama yöntemi kullanılarak PMMA ile kaplanmıştır. Cu/BLGr/PMMA materyali, metal katalizör olarak kullanılan bakırın aşındırılması için FeCl_3 çözeltisine bırakılmıştır. Daha sonra, iki tabakalı grafen/PMMA materyali aseton içine batırılarak iki tabakalı Gr filmlerin üzerindeki PMMA tabakası uzaklaştırılmıştır. Ardından BLGr ince filmlerin üzerindeki olası yabancı kirleri çıkarmak için materyal saf suya daldırılmıştır. Son olarak, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{p-Si}$ yapısı bu saf suya bırakılarak BLGr, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{p-Si}$ yapı üzerine aktarılmıştır. Şekil 5.5, BLGr'in transfer adımları göstermektedir.



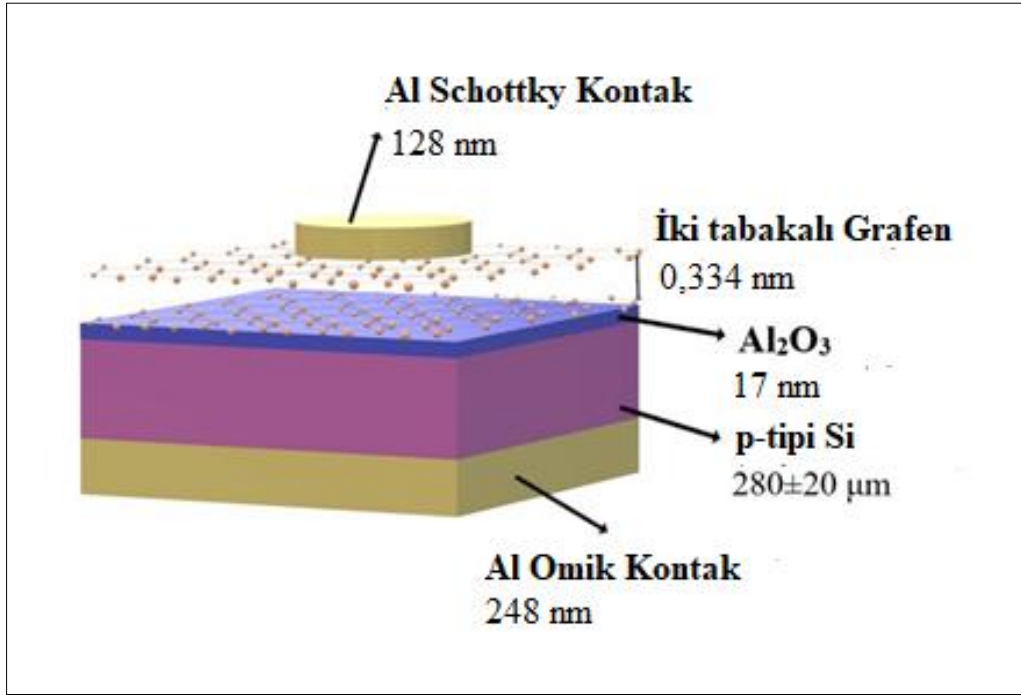
Şekil 5.5. BLGr'in transfer adımları [166]



Resim 5.7. BLGr'nin transferinden görüntüler a) PMMA'nın kaplanması b) Cu/PMMA tavlama işlemi c-d) Cu aşındırma e) BLGr nanotabakanın elde edilmesi [53]

5.2.5. Doğrultucu kontak oluşturma

Son adım olarak, 128 nm kalınlıklı doğrultucu Al kontaklar (~%99,999 saflıkta) termal buharlaştırma tekniği ile BLGr üzerine 1 mm çapında dairesel metal gölge maske kullanılarak oluşturuldu. Al/BLGr/Al₂O₃/p-Si/Al Schottky diyotun şematik gösterimi Şekil 5.6'da sunulmuştur.



Şekil 5.6. Al/BLGr/Al₂O₃/p-Si/Al Schottky diyotun şematik gösterimi [166]

5.3. Elektriksel Karakterizasyon

Elde edilen Schottky yapıların, oda sıcaklığında akım-gerilim ölçümleri iki nokta ölçüm tekniği kullanılarak, Gazi Üniversitesi Fotonik Laboratuvarındaki Keithley 4200-SCS yarıiletken karakterizasyon sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karanlık ortamda -5V ile +5V aralığında I-V ölçümleri alınmıştır.



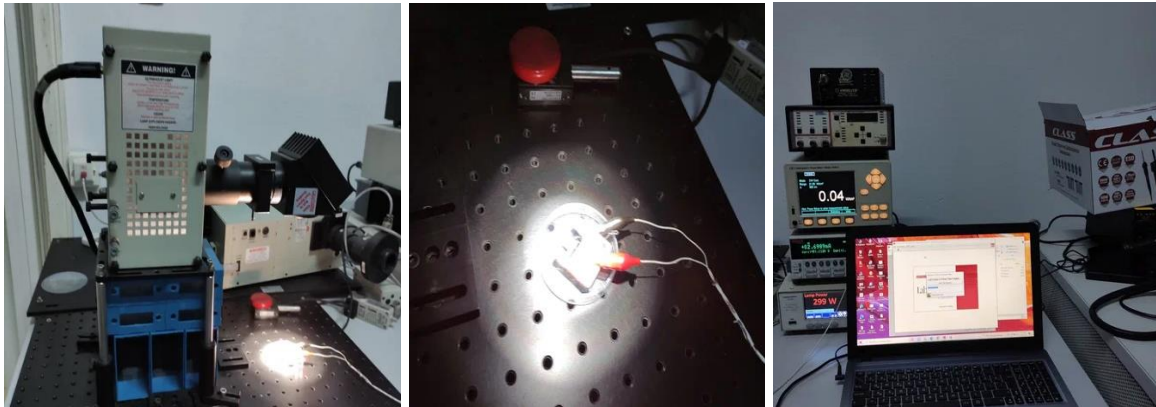
a)

b)

c)

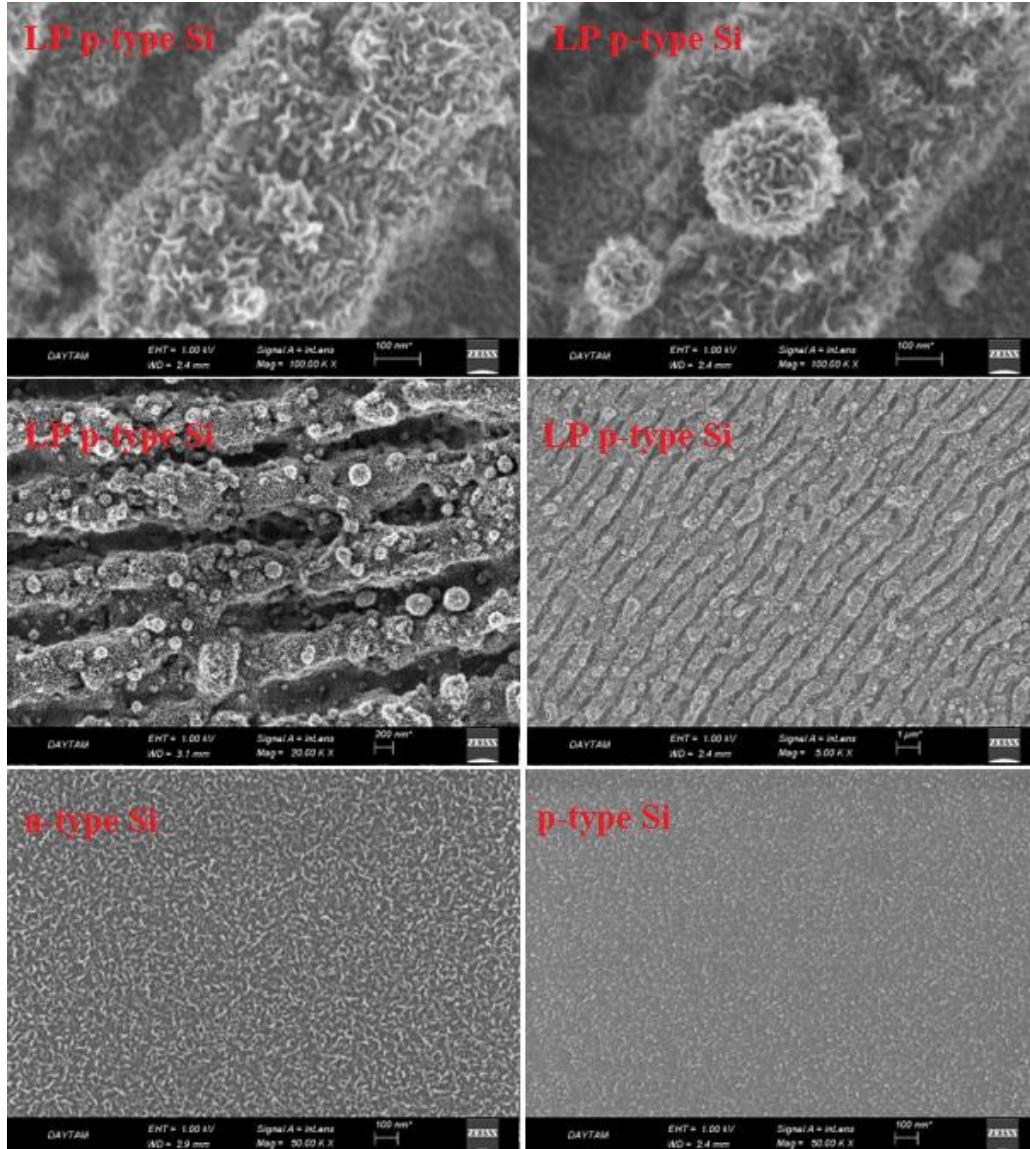
Resim 5.8. a) İki nokta prob I-V ölçümü b) Keithley 4200 akım-gerilim kaynağı c) Al/3D - Gr/ LP p-Si/Al Schottky diyot

Ayrıca elde edilen Schottky yapının oda sıcaklığında fotoakım ölçümleri, Ankara Üniversitesi Optik Malzemeler Araştırma Laboratuvarındaki 100 mW/cm^2 aydınlatma gücünde solar ölçüm sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fotoakım, -6 V ila 6 V arasında değişen voltajla ölçülmüştür.



Resim 5.9. Solar ölçüm sistemi

Lazer desenleme (LP) işlemine tabi tutulmuş p-Si alttaşın SEM görüntüleri, neredeyse tüm bölgeler için benzer morfolojiye sahip periyodik tepe ve çukurlar göstermiştir ve bu iki tepe arasındaki mesafe yaklaşık 900 nm olarak ölçülmüştür. Lazer desenli p-Si, desensiz p-Si ve n-Si üzerinde elde edilen VGrN'lerin SEM görüntüleri Resim 6.2 'de gösterilmiştir.

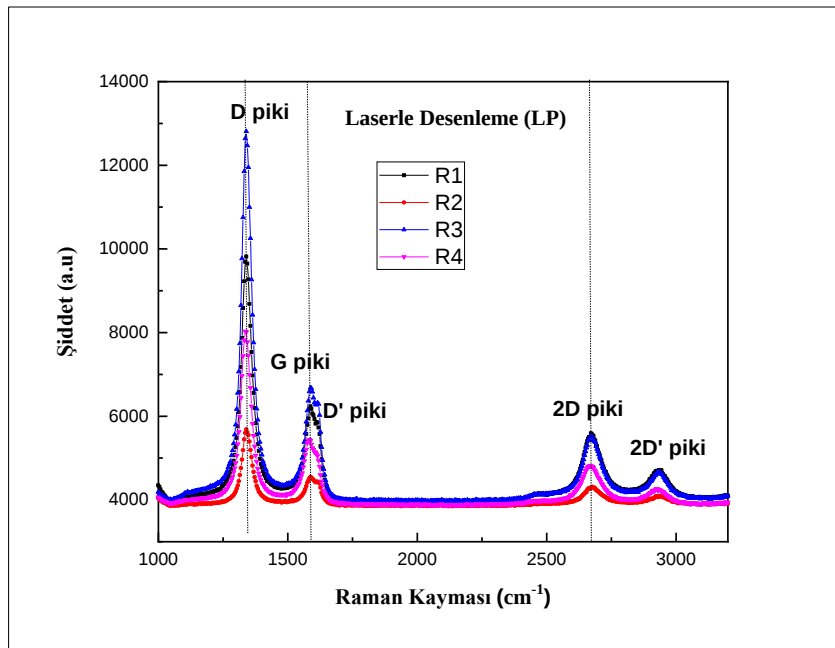


Resim 6.2. Çeşitli yüzeylerde elde edilen VGrN'lerin SEM görüntüleri [165]

Gr kaplı alttaşlar için elde edilen SEM görüntüleri, dikey yönelimli Gr nanoduvarların yüksek derecede homojenliğe sahip olduğunu göstermiştir. SEM analizleri, Raman spektrumunda elde edilen 3D Gr yapısını desteklemiştir ve nanoduvar morfolojisinin varlığını ortaya çıkarmıştır. Ayrıca, LP sürecinin alttaş üzerinde büyük bir etkisi olduğu görülmüştür. Lazerle desenli p-Si alttaşın SEM görüntüsünde, nanoküre ve nanogül morfolojisinde bugüne dek hiçbir çalışmada bulunmayan yeni Gr yapılar gözlenmiştir.

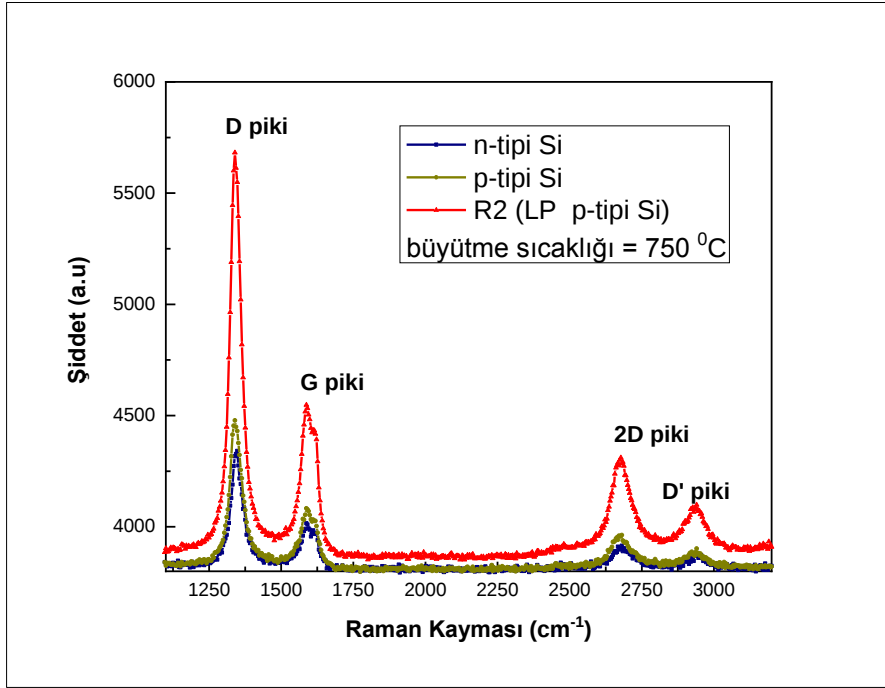
6.2. 3D Grafen Nanoduvularların Raman Analizleri

Bu çalışmada 3D VGrN'lerin karakterizasyonu, 532 nm uyarıcı lazer kaynağı kullanılarak WITech alpha 300R marka Raman spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. LP işlemine tabi tutulan p-Si alttaş üzerinde 750 °C büyüme sıcaklığı ve 100 W RF gücü kullanılarak sentezlenen VGrN'lerin Raman spektrumları Şekil 6.1'de gösterilmiştir. R1, R2, R3 ve R4 olarak kodlanan farklı bölgeler p-Si alttaş üzerinde seçilmiş ve bu bölgeler LP işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 6.1. Lazer desenlenme işlemine tabi tutulmuş yüzeyler için Raman spektrumları [165]

Ayrıca alt tabaka olarak desensiz p ve n-Si alttaşlar kullanılmış ve hem lazer desenli hem de desensiz p veya n-Si alt tabakaların Gr film kalitesine etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Desenli olmayan p ve n-Si alttaşları üzerinde elde edilen VGrN'ler için Raman analizleri de Şekil 6.2'de sunulmuştur.



Şekil 6.2. 3D büyütülmüş Gr nanoduvlarların Raman spektrumları [165]

Şekil 6.2’de görüldüğü üzere, Raman analizlerine göre VGrN’ler için 1350, 1590 ve 2670 cm^{-1} ’de sırasıyla üç pik tespit edilmiştir. Karakteristik piklerin lazer desenlemeden pozitif olarak etkilendiği görülmüştür. Bununla birlikte, D ve 2D’ piklerinin varlığı da bu analizlerde ortaya çıkmıştır [167, 168]. Bu piklerden özellikle D’ olarak adlandırılan zayıf pik grafit /Gr kesiti ile ilişkilidir [169]. Gr tabakalarının sayısını ve bozukluk veya kusur derecesini bulmak için, D pikinin ve G pikine (I_D / I_G) şiddet oranı ve 2D pikinin G pikine göre şiddet oranı (I_{2D} / I_G) detaylı olarak incelenmiştir ve elde edilen sonuçlar Çizelge 6.1’de özetlenmiştir. Yüksek I_D / I_G , grafen yapısındaki kusurları temsil etmektedir. [167]. Yüksek I_{2D} / I_G yüksek kaliteli Gr anlamına gelir [164, 169-172]. Çizelge 6.1’deki bu değerler göz önüne alındığında, lazer desenleme işlemi, yaratılan kusurlar açısından çok etkili görünmemekle birlikte, Gr filmin kalitesini göstermede çok önemli bir rol oynamaktadır. I_D / I_G , LP’den etkilenmese de I_{2D}/I_G oranının arttığı görülmektedir. I_{2D} / I_G , lazer desenli Si alttaş, desensiz p ve n-Si alttaşlar için sırasıyla 0,61, 0,44 ve 0,40 olarak hesaplanmıştır. Değerler göz önüne alındığında, LP işleminin grafen film kalitesi açısından önemli bir rol oynadığı görülmüştür. Sonuçlar literatürle de uyumludur [65, 101, 172].

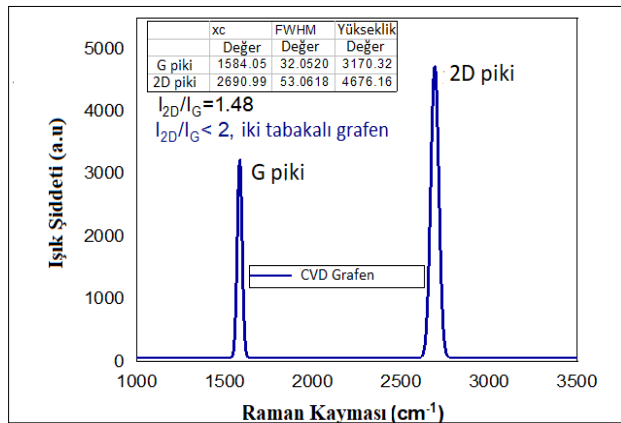
Çizelge 6.1. Her VGrN için karakteristik Raman pik şiddetleri ve oranları [165]

Örnek	I _D (a.u.)	I _G (a.u.)	I _{2D} (a.u.)	I _{2D} /I _G	I _D /I _G
R1	5545	2270	1380	0,61	2,44
R2	1734	683	381	0,56	2,54
R3	8468	2708	1364	0,50	3,13
R4	3906	1541	812	0,53	2,53
n-Si	524	205	81	0,40	2,56
p-Si	657	277	123	0,44	2,37

Metal katalizör gerektirmeyen Gr üretimi genellikle dikey olarak yönlendirilmiş Gr'ye atfedilir. n ve p-Si alttaşlar üzerindeki filmlerin Raman spektrumlarında karbon bazlı yapıların D, G ve 2D gibi karakteristik pikleri tespit edilirse, yapı dikey olarak yönlendirilmiş Gr olacaktır [101, 164]. D piki yüksek kaliteli bir CVD Gr için baskın bir pik değildir. Buna rağmen, Raman spektrumunda görülen D piki, kusurlu yapıya atfedilir ve plazma gücünden kaynaklandığı iyi bilinmektedir [103, 173, 174]. Plazma gücünün varlığı, karbon türü konsantrasyonunu önemli ölçüde artıran CH_x ve C₂Hy gibi çeşitli türlerin oluşumunu tetiklemektedir [175, 176]. Karbon konsantrasyonu daha sonra dikey yönelimli büyümeyi tetiklemektedir. Ayrıca, bu karakteristik piklerin birbirine oranı, yapının dikey mi yoksa yatay mı olduğu hakkında bilgi sağlamaz, sadece Gr katmanlarının sayısını göstermektedir.

6.3. İki Tabakalı Grafenin (BLGr) Raman Analizleri

CVD yöntemiyle ile sentezlenmiş BLGr film hakkında destekleyici bilgiler elde etmek için Raman analizi yapılmıştır. BLGr filmin Raman spektrumu Şekil 6.3'de gösterilmiştir.



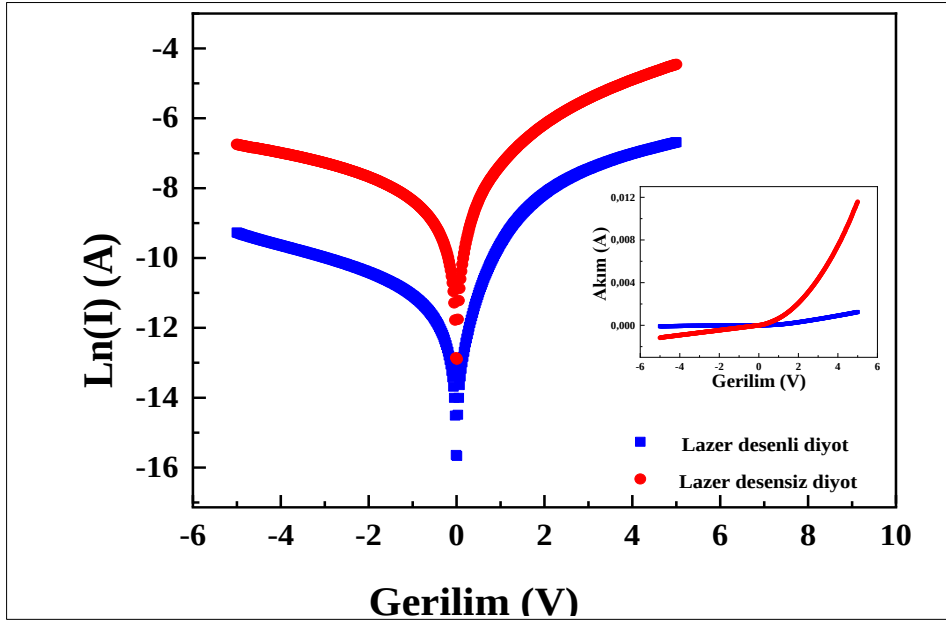
Şekil 6.3. BLGr filmin Raman spektrumu [166]

BLGr'nin Raman spektrumu, G ve 2D bandı olarak adlandırılan iki temel titreşim bandı ile karakterize edilen nispeten basit bir yapı sergilemektedir. Bantların konumu, numunede bulunan tabakaların sayısına oldukça duyarlı olduğundan, tabaka kalınlığının doğru bir şekilde belirlenmesine imkân tanımaktadır. Literatür çalışmalarında belirtildiği gibi [177-180], 2D bandı, Gr yapısının karakteristik pikidir. 2D ve G bantlarının I_{2D} ve I_G şiddet oranının (I_{2D}/I_G), Gr tabakalarının sayısına bağlı olduğu bilinmektedir. 1,2 'den 2'ye kadar olan I_{2D} / I_G oranı BLGr'ye atfedilir. 2D pikinin yarı maksimum (FWHM) değerindeki tam genişliği $\sim 35 \text{ cm}^{-1}$ 'den büyük ve 65 cm^{-1} 'den küçük ise de bu yapı BLGr'ye atfedilir. Raman spektrumu, 2690 cm^{-1} 'de 2D pik noktasının ve 1584 cm^{-1} 'de G pik noktasının varlığını desteklemektedir. Çalışmamızda sentezlenen BLGr için I_{2D}/I_G oranı 1,48, FWHM değeri $53,1 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

6.4. Al /3D-Gr/Lazer Desenli p-Si/Al Schottky Diyotun Akım-Gerilim (I-V) Analizleri

Bu çalışmada, RF-PECVD ile 3D-Gr filmleri büyütmek için iki farklı p-Si alttaş kullanılmıştır. p-Si alttaşlardan biri lazer desenleme işlemine tabi tutulmuş ve aynı özelliğe sahip diğeri alttaş için ise LP işlemi uygulanmamıştır. LP desensiz p-Si, MS arayüzünde 2 nm kalınlığında bir oksit katmanına sahiptir. 3D-Gr filmler, transfer işlemi olmaksızın RF-PECVD ile bu alttaşlar üzerinde doğrudan büyütülmüştür.

Al/3D-Gr/lazer desenli p-Si/Al ve Al/3D-Gr/p-Si/Al Schottky yapıların oda sıcaklığında akım-gerilim ölçümleri, Gazi Üniversitesi Fotonik Laboratuvarında Keithley 4200-SCS yarıiletken karakterizasyon sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karanlık ortamda -5V ile +5V aralığında I-V ölçümleri alınmıştır. Şekil 6.4'de, Schottky diyotlara ait düz ve ters öngerilim akım-gerilim $\ln(I)$ -V karakteristikleri verilmiştir. Diyotların (I – V) özellikleri, düşük sızıntıyla oldukça iyi bir doğrultma davranışı göstermiştir.



Şekil 6.4. Al/3D-Gr/lazer desenli p-Si/Al ve Al/ 3D-Gr/p-Si/Al Schottky diyotlarının yarı logaritmik düz ve ters öngerilim I-V karakteristikleri [165]

Elektriksel karakteristikleri analiz etmek için termoiyonik emisyon (TE-standart) teorisi kullanılmıştır. Bu teoriye göre, ($V > 3kT/q$) yapı için ileri beslem gerilimi ve akım arasındaki ilişki [159],

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{q(V-IR_s)}{nkT}\right) \quad (6.1)$$

şeklindedir. Eş. 6.1’de q elektron yükünü, V diyot gerilimini, k Boltzman sabitini ve T Kelvin cinsinden sıcaklığı ifade etmektedir. IR_s seri direnç boyunca voltaj düşmesini temsil etmektedir. I_0 çoğunluk taşıyıcıları için ters doyum akımıdır. I_0 değeri, $\ln(I) - V$ grafiğinin lineer kısmının $V = 0$ V’deki akım eksenine ile kesişiminden hesaplanır ve aşağıdaki gibi verilir.

$$I_0 = AA^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right) \quad (6.2)$$

Bu formülde A , A^* , Φ_b ve n sırasıyla diyotun alanı, Richardson sabiti, engel yüksekliği ve idealite faktörüdür. A^* , p-silikon için $32 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$ ’dir. İdealite faktörü (n) ara yüzey durumlarına, uygulanan gerilime ve sıcaklığa bağlıdır, değeri 1’den büyüktür. Elde edilen yapıların ideallik faktörü yarı logaritmik I-V eğrisinin eğiminden aşağıda belirtilen formül ile hesaplanmıştır.

$$n = \left(\frac{q}{kT} \right) \frac{dV}{d(\ln I)} \quad (6.3)$$

Bu tez çalışmasında TE yöntemi kullanılarak ileri öngerilim I-V özelliklerinden Al/3D-Gr/lazer desenli p-Si/Al ve Al/3D-Gr/p-Si/Al Schottky diyotları için ideallik faktörü (n) sırasıyla 6,67 ve 6,94 ve engel yüksekliği (Φ_b) ise 0,61 eV ve 0,54 eV olarak bulunmuştur. Gr-Si diyotları, MS cihazlarına göre daha büyük $n > 2$ ile tanımlanır. İki set Schottky diyotlarının idealite faktörleri birbirine yakındır. Yüksek ideallik değerleri, termiyonik olmayan etkiler ve kusurlar nedeniyle termiyonik emisyonundan sapmayı gösterir. Bu tür etkiler SBH homojenliğini, eşik sızıntısını, SBH'nin ön gerilim bağımlılığını kapsar [21, 28, 181]. Sonuçlar, lazer işleminin SBH'de bir artışa neden olduğunu ve diyotun ters öngerilim voltajı altında kaçak akımları azalttığını göstermektedir. Ayrıca, oksit tabakaları genel olarak Gr-Si arayüzünde metal kirlenme ve arayüz tuzak durumları oluşturur, bu da yüksek n değeri ile sonuçlanır. Yapının idealliği, alttaşı modifikasyonu ve arayüz kusurlarının azaltılmasıyla da geliştirilebilir [47, 49].

Al/3D-Gr/p-Si/Al Schottky diyotunun Φ_b değerinin (0,54 eV) literatürdeki değerden (0,6 eV) farklı olduğu görülmektedir [9, 21]. Literatürdeki yapı CVD ile büyütülmüş Gr tabanlı G-I-S cihazıyken çalışmamızda Gr, RF-PECVD tekniği kullanılarak doğrudan p-Si üzerinde büyütülmüştür. Φ_b değerindeki bu fark, Gr'nin büyüme mekanizmalarından kaynaklanabilir, ancak nedenini anlamak için daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir. Literatürde görüldüğü gibi, An ve çalışma grubu tarafından Gr /p-Si Schottky bağlantılarına dayalı metal-yarıiletken fotodedektörleri üretilmiş ve karakterize edilmiştir [182]. Bu çalışmada bir Gr/p-Si cihazı oluşturmak için Cu üzerinde CVD yöntemiyle büyütülmüş Gr kullanılmış ve Gr, Si/SiO₂ alttaşı üzerine taşınmıştır. SBH'nin $T > 260$ K için 2V'lık ters bir öngerilimde $\Phi_b = 0,46$ eV olarak bulunmuştur. Gr-Si'nin fabrikasyon tekniklerinin ve elektrik özelliklerinin anlaşılması, Gr tabanlı elektronikler için kritiktir [27, 28]. Gr-Si heteroeklemi arasındaki arayüzdeki fenomenin arkasındaki fiziği anlamak, elektronik özelliklerini ve taşıma mekanizmalarını belirlemek için önemli bir adımdır. Genel olarak, Gr-Si heteroeklemleri, CVD yöntemiyle büyütülmüş Gr'nin yarıiletken üzerine aktarılmasıyla inşa edilmiştir, ancak üretim gibi süreçlerde ve tekniklerde yaygın olarak öngörülen bir metodoloji yoktur. Yarıiletken yüzey ve yapışma ile başa çıkmak için, bir Gr-Si heteroeklemin imalatının iyi anlaşılması gerekir, ancak şimdilik standardizasyondan uzaktır.

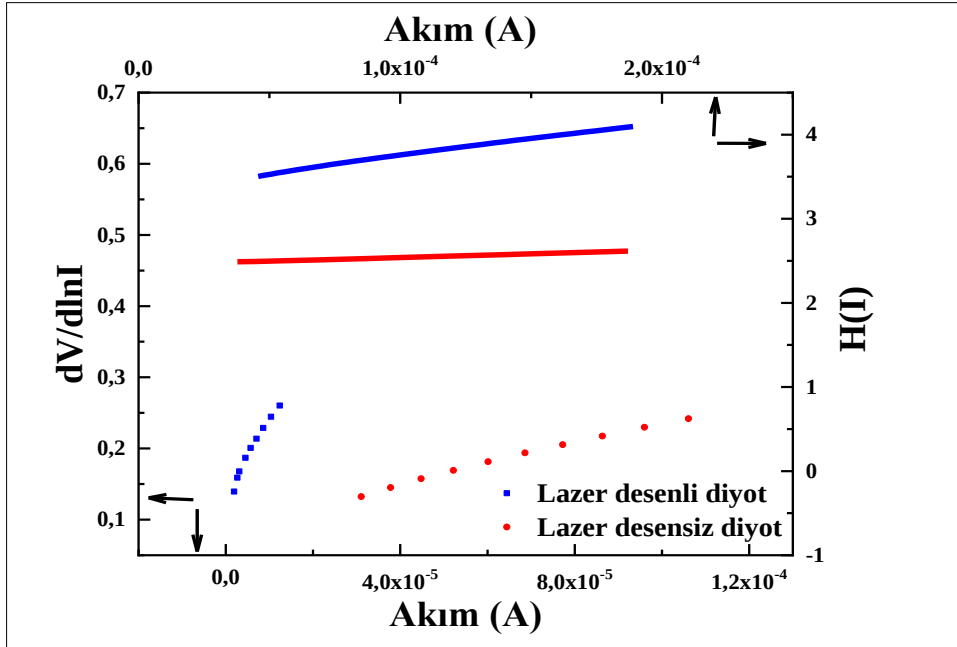
Yapıların seri dirençleri sıfırdan farklı olduğu için, gerilim arttıkça $\ln I$ - V eğrilerinin yüksek gerilim değerlerinde büküldüğü görülmektedir. Bu değişim seri direncin (R_s) etkin olduğu bölgeye karşılık gelir. Seri direnç, Al/3D-Gr/p-Si/Al yapısının elektriksel özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. N.W Cheung's ve S.K. Cheung's diyotun n , Φ_b ve R_s değerlerini hesaplamak için bir yöntem geliştirmiştir. Bu yöntemle göre bu parametreler aşağıda verilmiştir [183].

$$\frac{dV}{d\ln(I)} = \frac{knT}{q} + IR_s \quad (6.4)$$

$$H(I) = -\frac{knT}{q} \ln \left(\frac{I}{T^2 A A^*} \right) + V \quad (6.5)$$

$$H(I) = n\Phi_b + IR_s \quad (6.6)$$

Yukarıdaki eşitlikler kullanılarak $dV/d(\ln I)$ - I ve $H(I)$ - I eğrileri elde edilmiştir ve Şekil 6.5'de gösterilmiştir.



Şekil 6.5. Al/3D-Gr /LP-p-Si/Al ve Al/3D-Gr/p-Si/Al Schottky diyotlarının $dV/d(\ln I)$ 'nın I 'ya karşı ve $H(I)$ 'ın I ya karşı karakteristikleri [165]

Cheung yöntemine göre, Eş. 6.4 ve 6.6 ileri öngerilim $I - V$ ölçümü için düz bir çizgi verir. Eş. 6.4 kullanılarak, $dV/d(\ln I)$ - I eğrisinin düşey ekseni kestiği noktadan ideallik faktörleri

(n), doğruların eğiminden ise seri direnç (R_s) değerleri elde edilmiştir. Al/3D-Grafen/LP-p-Si/Al diyotunun R_s ve n değerleri sırasıyla 10,90 k Ω ve 5,16 olarak bulunmuştur. Al/3D-Gr/p-Si/Al Schottky diyotunun R_s ve n değerleri ise sırasıyla 1,28 k Ω ve 3,96 olarak elde edilmiştir. Eş. 6.6 kullanılarak, $H(I)$ - I eğrilerinin düşey eksenini kestiği noktadan bariyer yüksekliği (ϕ_b), doğruların eğiminden ise seri direnç (R_s) değerleri elde edilmiştir. Al/3D-Grafen/LP-p-Si/Al diyotu için sırasıyla R_s ve ϕ_b değerleri 8,62 k Ω ve 0,62 eV olarak hesaplanmıştır. R_s ve ϕ_b için 0,89 k Ω ve 0,62 eV değerleri de Al/3D-Gr/p-Si/Al Schottky diyot için elde edilmiştir. Bu diyotlar için R_s değerlerinin birbirinden oldukça farklı (yaklaşık %90) olduğu bulunmuştur. Her iki diyot için de ϕ_b değerleri aynıdır. Sonuçlar, lazer işleminin Al/3D-Grafen/lazer desenli p-Si/Al diyotu için R_s değerinde bir artışa yol açtığını göstermektedir. Yüksek R_s , lazer işlemi nedeniyle p-Si alttaşıda tuzakların/kusurların oluştuğu anlamına gelir.

Bariyer yüksekliği ve seri direnç değerlerini belirlemek için kullanılan diğer bir yöntem de Norde tarafından önerilen Norde fonksiyon metodudur [184]. Bu metoda göre, TE metoduna benzer olarak uygulanan gerilim $3kT/q$ dan daha büyük olmalıdır. Norde fonksiyonu aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir.

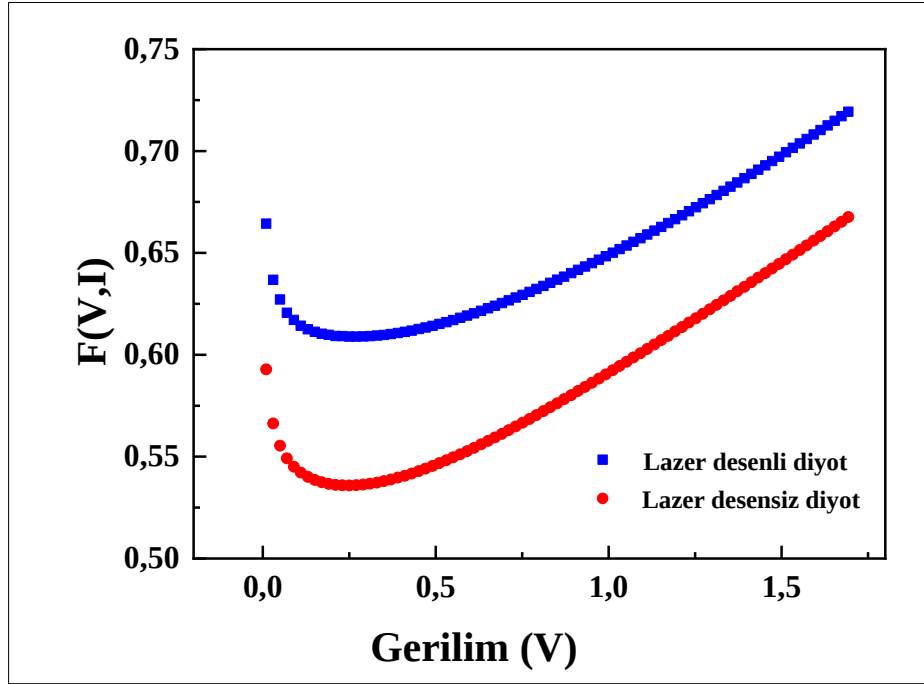
$$F(V, I) = \frac{V}{2} - \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I(V)}{AA^*T^2} \right) \quad (6.7)$$

$I(V)$, $I(V)$ - (V) eğrisinden elde edilen akımdır. $F(V)$ 'ye karşı V eğrisi kullanılarak, $F(V_0)$ minimum değer elde edilmiştir. Schottky diyotun bariyer yüksekliği Eş. 6.8 ile verilebilir.

$$\phi_b = \frac{V_0}{2} - \frac{kT}{q} + F(V_0) \quad (6.8)$$

Burada V_0 , $F(V_0)$ minimum değerine karşılık gelen uygulanan voltaj olarak tanımlanır. Al/3D-Gr/lazer desenli p-Si/Al ve Al/3D-Gr/p-Si/Al Schottky diyotlarının $F(V)$ - V eğrileri Şekil 6.6'da verilmiştir. Seri direnç değeri (R_s) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R_s = \frac{Tk}{Iq} \quad (6.9)$$



Şekil 6.6. Norde fonksiyonlardan elde edilen Al/3D-Gr/lazer desenli p-Si/Al ve Al/3D-Gr/p-Si/Al Schottky diyetlerinin $F(V, I)$ -V eğrileri [165]

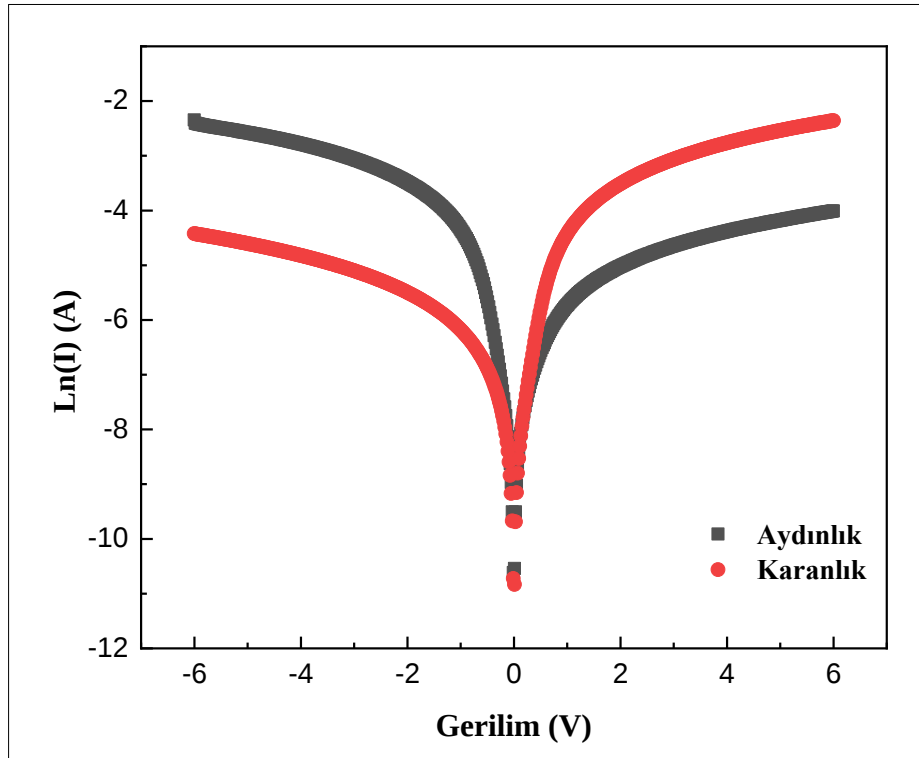
Eş. 6.8 ve 6.9 kullanılarak Φ_b ve R_s değerleri Al/3D-Gr/lazer desenli p-Si/Al ve Al/3D-Gr/p-Si/Al Schottky diyetleri için hesaplanmıştır. Her iki diyet sırasıyla 30, 40 k Ω ve 2,26 k Ω civarında bir R_s direncine ve sırasıyla 0,71 eV ve 0,62 eV bariyer yüksekliğine sahiptir. Bu değerlerin I-V yöntemiyle elde edilenlerden daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun nedeni Norde yönteminin TE teorisinden farklı oluşudur. Al/3D-Gr/lazer desenli p-Si/Al ve Al/3D-Gr/p-Si/Al Schottky diyetleri için I-V ölçümleri aracılığıyla üç farklı yöntem kullanılarak edilen bariyer yüksekliği, idealite faktörü ve seri direnç değerleri Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Al/3D-Gr/lazer desenli p-Si/Al ve Al/3D-Gr/p-Si/Al Schottky diyetlerinin elektriksel parametreleri [165]

Metotlar	Diyotlar					
	Lazer Desenli Diyet			Lazer Desensiz Diyet		
	n	Φ_b (eV)	R_s (k Ω)	n	Φ_b (eV)	R_s (k Ω)
Geleneksel termiyonik emisyon (TE)	6,67	0,61	-	6,94	0,54	-
Norde	-	0,71	30,4	-	0,62	2,26
Cheung	dV/dlnI - I	5,16	-	10,9	3,96	-
	H(I) - I	-	0,62	8,62	-	0,62

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında üç farklı yaklaşım denenmiştir, MIS, MOS ve MS yapılarında R_s , SBH ve n dahil olmak üzere Schottky diyet özelliklerini bulmak için, TE teorisi, Norde ve Cheung olmak üzere tüm yöntemler kullanılabilir. Bu nedenle, bu üç farklı yolla hesaplanan Schottky diyet parametreleri birbirine benzemektedir. Farklı yöntemlerden elde edilen bu parametreler arasındaki benzer farklılıklar genellikle daha önceki araştırmalarda bildirilmiştir [21, 27, 28, 45, 48]. I–V grafiğinin farklı bölgelerinden çıkarımlar SBH değerlerinde farklılıklara neden olmuştur. Norde fonksiyonu, $\ln I$ –V özelliklerinin tüm ileri öngerilim alanına uygulanırken, Cheung fonksiyonu ileri öngerilim $\ln I$ –V özelliklerinin yüksek voltaj bölümündeki doğrusal olmayan alanlara uygulanır.

Şekil 6.7, yarı logaritmik ölçekte karanlıkta ve aydınlatma altında Al/3D-Gr/lazer desenli p-Si/Al Schottky diyetlerin düz ve ters öngerilim I–V grafiğini göstermektedir. Karanlık akım ve fotoakım, -6 V ile 6 V arasında değişen voltajla ölçülmüştür. Işık altındaki Al/3D-Gr/lazer desenli p-Si/Al fotodiyotun fotoakım ölçümleri, 100 mW/cm^2 ışık şiddetinde AM 1,5G güneş simülatörü (Newport) altında gerçekleştirilmiştir.

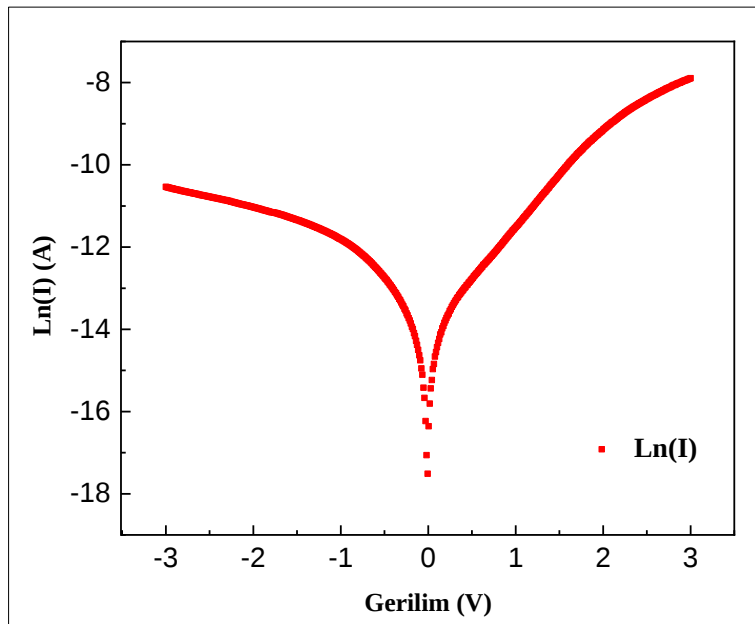


Şekil 6.7. Al/ 3D-Gr/LP-p-Si/Al Schottky yapının aydınlatma altında ve karanlık ortamda yarı logaritmik ileri ve ters öngerilim I–V grafiği

Karanlık ve aydınlık altında yapılan I-V ölçümleri, cihazların karanlık ve fotoakım farkını ortaya koymaktadır. Işık aydınlatması, grafen tabakasının altındaki p-Si alttaşın tükenme bölgesinde elektron-deşik çifti oluşumuna yol açar. Deşikler, Si tarafından Gr içine enjekte edilir ve bu, Al/ 3D-Gr /lazer desenli p-Si/Al cihazı için ölçülebilir bir foto akıma yol açar. Böyle bir fotoakım yalnızca ters polarmada görünür, böylece bağlantının Schottky davranışını doğrular [28].

6.5. İki tabakalı Grafen (BLGr) Tabanlı Schottky Diyotunun Çift Üstel Akım-Voltaj (I-V) Davranışı

Al/BLGr/Al₂O₃/p-Si/Al yapının oda sıcaklığında, karanlık ortamda (I-V) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. (I-V) değerleri kullanılarak iki tabakalı Gr-silikon Schottky diyotun elektriksel özellikleri belirlenmiştir. Bu yapının elektriksel özelliklerini analiz etmek için TE teorisi kullanılmıştır. İleri öngerilim bölgesinde, akım-gerilim ilişkisi ($V > 3kT/q$) yukarıda da belirtildiği gibi elde edilmiştir. Al/BLGr/Al₂O₃/p-Si/Al Schottky diyotun yarı logaritmik düz ve ters öngerilim I-V karakteristikleri Şekil 6.8’de görülmektedir. TE teorisine göre, Şekil 6.8’de verilen yarı logaritmik grafikte diyotun lineer bir davranışa sahip olması beklenmektedir. Bu lineerlik, daha yüksek pozitif voltajlarda kontak ve toplu dirençten kaynaklanan seri direnç nedeniyle önemli ölçüde sapmaktadır.



Şekil 6.8. Al/ BLGr/Al₂O₃/p-Si/Al Schottky diyotun yarı logaritmik düz ve ters öngerilim I-V karakteristikleri [166]

Şekil 6.8'de görüldüğü gibi $\ln(I) - V$ eğrisi, Bölge 1 (0,08-0,19 V) ve Bölge 2 (0,21-0,40 V) olarak adlandırılan iki doğrusal parça içermektedir. Literatürde ileri sapma I-V eğrisinin bu davranışı "iki paralel diyot" veya "çift üstel" modelleme olarak tanımlanmıştır ve I-V ilişkisi bu model kullanılarak aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmiştir [185-187].

$$I = I_{o1} \exp\left(-\frac{q(V-IR_s)}{n_1 kT} - 1\right) + I_{o2} \exp\left(-\frac{q(V-IR_s)}{n_2 kT} - 1\right) + \frac{V-IR_s}{R_{sh}} \quad (6.10)$$

n_1 ve n_2 'nin idealite faktörünü temsil etmektedir, ters öngerilim-doyma akımları, R_1 ve R_2 için sırasıyla I_{o1} ve I_{o2} olarak sembolize edilmektedir. I ölçülen toplam akımı ifade etmektedir. Bu eşitlikte R_1 bölgesinde birinci üstel terim kullanılırken, R_2 bölgesinde ikinci üstel terim kullanılmaktadır. Ayrıca, kaçak akımı ifade eden üçüncü terim, düşük ileri sapma bölgesinde ($V \leq 3kT/q$) geçerli olabilir. Al/BLGr/Al₂O₃/p-Si/Al yapısının diyot parametreleri Çizelge 6.3'te belirtilmiştir. Çizelge 6.3'ten görüldüğü gibi n_1 ve n_2 değerleri 5,13 ve 10,92 olarak, Φ_{B0} değerleri R_1 ve R_2 için sırasıyla 0,65 ve 0,63 eV olarak elde edilmiştir. Elde edilen değerler birbirinden oldukça farklıdır ve uygulanan voltajın bir fonksiyonu olarak değişiklik göstermektedir.

Çift üstel modele göre, R_s ve Φ_{B0} önemli ölçüde farklıdır. Böylece uygulanan ön gerilim, R_s ve Φ_{B0} değerlerine bağlı olarak iki diyot tarafından paylaşılacaktır. Çizelge 6.3'te iki lineer bölge için her iki n değeri de birden oldukça yüksektir. TE teorisi oda sıcaklığında ve üzerinde baskın olabilir. İdealite faktörü yaklaşık 1 ise, yani orta gerilim bölgesindeki ileri öngerilim $\ln I - V$ eğrilerinin eğimleri termal enerjiye ($k_B T/q$) eşit ise bu duruma ideal veya saf TE teorisi denir. Diğer bir deyişle, diyot hem R_s seri direncine hem de doğal veya birikmiş bir ara yüzey tabakası oluşumuna sahipse, ideal durumdan bir sapma vardır ve diyotun n değeri 1'den büyüktür. Ayrıca, n 'nin daha yüksek değeri bariyer yüksekliğinin homojen olmaması, arayüzey yüklerinin düzensizliği, metal/yarıiletken arasında bir yalıtkan tabaka, uzay-yük bölgesindeki jenerasyon-rekombinasyon akımları ve seri direnç gibi etkilere atfedilebilir.

Çizelge 6.3. Al/BLGr/Al₂O₃/p-Si/Al yapının diyot parametreleri [166]

	TE Metodu		Cheung Metodu		Norde Metodu	
Aygıt Parametreleri	Bölge 1	Bölge 2	dV/d(lnI) karşı I	H(I) Karşı I	n=5,13 için	n=10,92 için
n	5,13	10,92	12,75	-	-	-
I ₀ (A)	2,4 x 10 ⁻⁷	5,4 x 10 ⁻⁷	-	-	7,33 x 10 ⁻⁷	1,78 x 10 ⁻⁶
Φ _{B0} (eV)	0,65	0,63	-	0,67	0,65	0,64
R _s (kΩ)	-	-	2,635	2,053	30,72	1380,92

Modifiye Norde yöntemi, I-V ölçümü kullanılarak R_s ve Φ_B'yi belirlemek için kullanılmıştır. Norde fonksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanır [183].

$$F(V, I) = \left(\frac{V}{\gamma}\right) + \frac{kT}{q} \left(\ln \frac{I(V)}{AA^*T^2}\right) \quad (6.11)$$

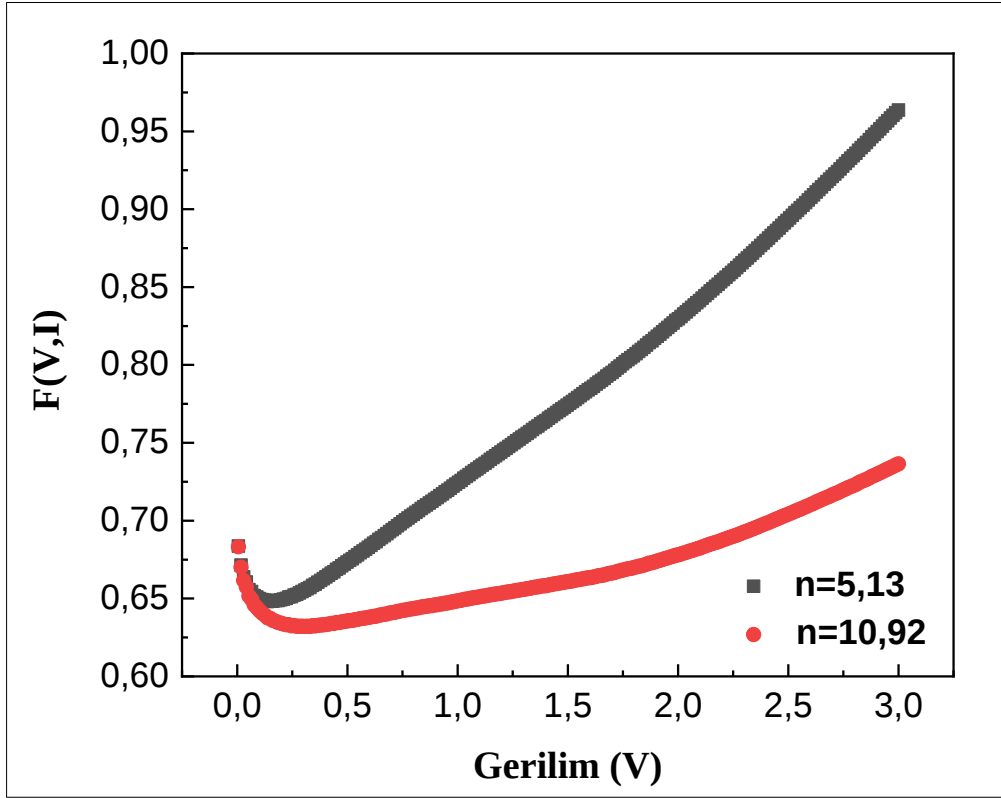
Burada I(V), I-V grafiğinden elde edilen akımdır, γ idealite faktöründen (γ > n) daha büyük bir tamsayı değeridir. Φ_B Eş. 6.12'de tanımlanır.

$$\Phi_B = F(V_{min}) + \frac{V_{min}}{\gamma} + \frac{kT}{q} \quad (6.12)$$

Seri direnç (R_s) aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplanır,

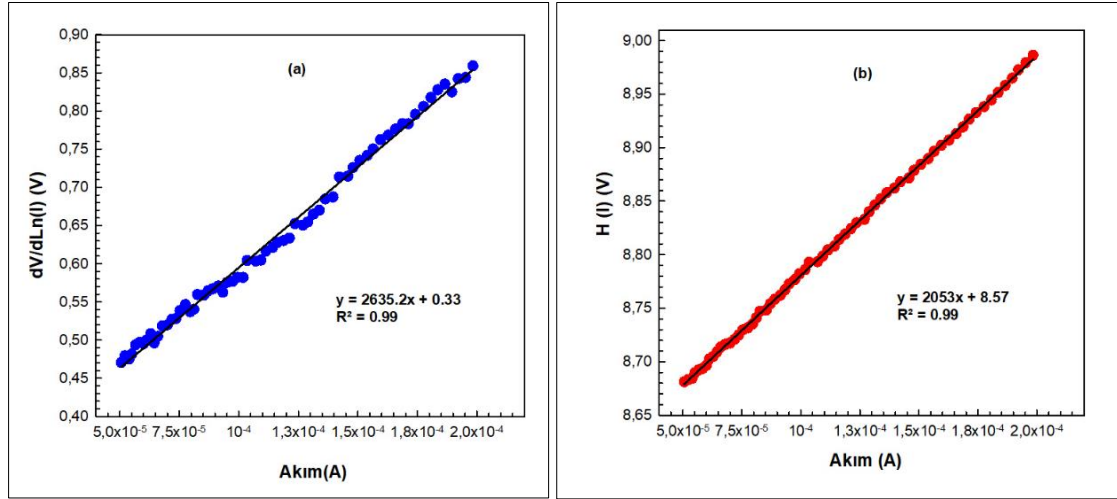
$$R_s = \frac{kT(\gamma - n)}{qI_{min}} \quad (6.13)$$

Yukarıda belirtilen Modifiye Norde yöntemi, I-V ölçümünden yararlanılarak R_s ve Φ_B'yi belirlemek için kullanılmıştır. Şekil 6.9, n=5,13 ve n=10,92 için Al/BLGr/Al₂O₃/p-Si/Al yapısının F (V, I)-I grafiklerini göstermektedir. n=5,13 ve n=10,92 için Φ_B değerleri sırasıyla 0,65 ve 0,64 eV olarak bulunmuştur. Çizelge 6.3'de belirtildiği gibi, R_s değerleri oldukça farklıdır. Bu farklılığın nedeni, birinci ve ikinci lineer bölgeler için idealite faktörlerinin farklı olmasıdır. Ayrıca Norde yöntemi kullanılarak belirlenen Φ_B değerleri, TE yönteminden elde edilen değerlerle iyi bir uyum içindedir.



Şekil 6.9. Al/ BLGr/Al₂O₃/p-Si/Al Schottky diyotun F(V,I)-V eğrisi [166]

Ayrıca idealite faktörü, bariyer yüksekliği ve seri direnç değerleri Cheung [183] tarafından önerilen fonksiyonlar kullanılarak elde edilmiştir. Diyot için $dV/d(\ln I)$ -I ve $H(I)$ -I grafikleri çizilmiş ve sırasıyla Şekil 6.10 a) ve b)'de gösterilmiştir. İlk olarak, $dV/d(\ln I)$ -I grafiğinden eğimden n ve R_s değerleri elde edilmiştir ve sırasıyla 12,75 ve 2635,2 Ω olduğu bulunmuştur. Daha sonra, $H(I)$ -I grafiğinden eğimden Φ_B ve R_s değeri elde edilmiş ve sırasıyla 0,67 eV ve 2053 Ω olarak bulunmuştur. Elde edilen R_s değerleri hemen hemen birbirine yakındır. Ayrıca elde edilen n değeri, I-V yönteminden elde edilen değerden biraz farklıdır. Bu durum, bir arayüzey tabakasının, arayüzey durumlarının ve seri direncin varlığına bağlı olabilir [188, 189]. Öte yandan elde edilen Φ_B değeri yaklaşık olarak I-V, Cheung ve Norde yöntemlerinden belirlenenlere eşittir.

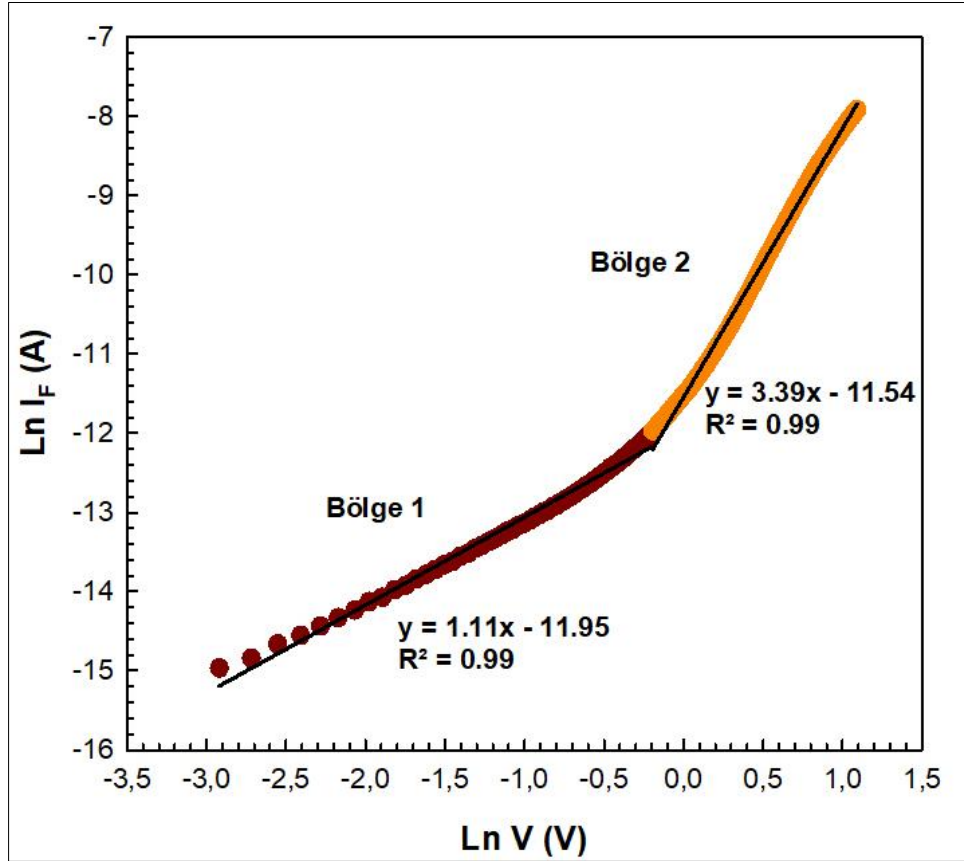


Şekil 6.10. a) $dV/d\ln(I)$ - I ve b) $H(I)$ - I eğrileri [166]

Çizelge 6.4, Gr-Si tabanlı Schottky yapılarının diyot parametrelerinin karşılaştırmasını sunmaktadır. Chen, yalıtkan katman olmadan n-Si ve p-Si alttaş üzerinde büyütülen BLGr'nin akım-voltaj Schottky diyotlarını karşılaştırmalı olarak göstermiş ve Φ_{B0} 'ı Gr/n-Si için 0,41 eV ve Gr/p-Si için 0,44 eV olarak elde etmiştir [42]. Bu değerlerin daha önce çalışılan Gr/Gr oksit arayüzeyleri için Φ_{B0} (0,70 eV) değerlerinden daha küçük olduğu da belirtilmektedir [21]. Daha önceki çalışmamızda [53], Al/tek tabakalı Gr/ Al_2O_3 /p-Si/Al Schottky diyot için Φ_{B0} değeri 0,69 eV olup, literatürde belirtilen değerlerle [21] uyumludur. Bu çalışmada R1 ve R2 için n_1 ve n_2 değerleri 5,13 ve 10,92, Φ_{B0} değerleri ise 0,65 ve 0,63 eV olarak elde edilmiştir.

Çizelge 6.4. Grafen-Si tabanlı Schottky yapılarının diyot parametrelerinin karşılaştırılması [166]

	BLGr/ Al_2O_3 /p-Si Schottky diyot		Gr/ Al_2O_3 /p-Si Schottky Diyot [53]	BLGr/n-Si Schottky Diyot [42]	BLGr/p-Si Schottky Diyot [42]
Aygıt Parametreleri	Bölge 1	Bölge 2			
n	5,13	10,92	3,89	5,39	29,7
Φ_{B0} (eV)	0,65	0,63	0,69	0,41	0,44



Şekil 6.11. $\ln(I_F)$ 'e karşı $\ln(V_F)$ eğrisi [166]

Diyotun omik davranışını, uzay yükü sınırlı akımı (Space Charge Limited Current-SCLC) ve tuzak yükü sınırlı akımı (Trapped Space Charge-Limited Current-TCLC) gibi akım iletim mekanizmalarını belirlemek için, uygulanan ileri öngerilim altında $\ln(I_F)$ - $\ln(V_F)$ grafiği çizilmiştir. Şekil 6.11'de verilen bu çizim, Bölge 1 ($-3,00 \leq \ln V_F \leq 0,21$) ve Bölge 2 ($-0,19 \leq \ln V_F \leq 1,09$) olarak adlandırılan iki doğrusal bölgeyi göstermektedir. Bir diyotun ileri öngerilim I-V özellikleri, $I \sim V^m$ tarafından verilen bir güç yasasına uymaktadır [187, 189-193]. m değeri baskın iletim mekanizmasını göstermektedir ve $\ln(I_F)$ - $\ln(V_F)$ grafiğinin eğiminden elde edilmektedir. Bölge 1 ve Bölge 2 için m değerleri 1,11 ve 3,39 olarak bulunmuştur. Bölge 1'den elde edilen m değeri 1'e yakındır. Bu, baskın iletim mekanizmasının omik benzeri davranış olduğunu göstermektedir. Bu davranış elektrottan yarıiletken serbest yük taşıyıcılarının azalan enjeksiyonuna bağlanabilir. Bölge 2'den elde edilen m değeri 2'den büyüktür. Bu, baskın iletim mekanizmasının SCLC'den ziyade üs tuzak dağılımına sahip TCLC mekanizması olduğunu göstermektedir. Bu sonuç enjekte edilen elektron sayısındaki artışın, tuzakların dolmasına ve uzay yüklerinin ortaya çıkmasına neden olduğunu göstermektedir [187, 189-191]. Diyotların yük taşıma davranışı üzerinde güçlü bir etkiye sahip olan bu tuzaklar metal-yarıiletken arayüzünde

bulunmaktadır. Bu tuzaklar donör tipi, alıcı tipi veya nötr olabilir. Donör tipi arayüz tuzakları, yakalanmış elektronlara sahiptir ve nispeten düşük uygulanan öngerilim voltajı altında yayılabilir. Dolayısıyla bunlar metal /yarıiletken arayüzünde bulunan elektronlardır. [192]. Arayüz tuzaklarının varlığı, Schottky bariyerinin homojen olmamasına neden olur ve bu idealite faktörünü düşürür ve böylece Schottky bariyer yüksekliğini değiştirir [193].

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, lazer desenleme işleminin Gr-Si hetero-bağlantılarının diyot özellikleri üzerindeki etkisinin araştırılması, hem lazer desenli hem de lazer desensiz p-Si alttaşları üzerinde büyütülen Gr filmlerinin kalitesinin karşılaştırılması üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmada femtosaniye darbeli lazer ile NLL tekniği kullanılarak p ve n-Si alttaşlar üzerine yüksek hassasiyetle, maskesiz desenleme gerçekleştirilmiştir. LP işlemine tabi tutulan p ve n-Si alttaşların SEM görüntülerinde, neredeyse tüm yüzey için benzer periyodik morfolojiye sahip tepe veya çukurlar görülmüştür. Bu iki tepe arasındaki mesafe yaklaşık 900 nm olarak ölçülmüştür. Alttaş yüzeyinin modifikasyonu, istenilen özellikte yapıların elde edilmesine imkân tanımıştır. Ardından dikey yönlendirilmiş 3D Gr nanoduvurları elde etmek için PECVD yöntemi tercih edilmiş ve dikey yönlendirilmiş 3D Gr nanoduvurlar başarılı bir şekilde üretilmiştir. Raman analizlerinden, dikey yönlendirilmiş 3D Gr nanoduvurların film kalitesini göstermede çok önemli bir rol oynayan I_{2D} / I_G oranı desensiz n-Si ve p-Si alttaşlar üzerindeki 3D VGrN'ler için sırasıyla 0,40 ve 0,44 iken LP-Si alttaş üzerindeki 3D VGrN'ler için 0,61 olarak bulunmuştur. Değerler göz önüne alındığında, LP işleminin grafen nanoduvurlar üretilirken film kalitesini artırdığı görülmüştür. Ayrıca, NLL tekniği kullanılarak desenlendirilen alttaş üzerindeki literatürde olmayan nanoküre ve nanogül şeklinde grafen nanoduvurlar elde edilmiştir. LP işleminin Gr-Si heteroyapının diyot özellikleri üzerindeki etkisi de araştırılmış, hem lazer desenli hem de lazer desensiz p-Si alttaşları üzerinde büyütülen Gr filmlerinin kalitesi karşılaştırılmıştır. LP işleminin Gr-Si arayüzündeki etkisi, karanlıkta 300 K'de Gr-LP Si ve Gr-I-Si aygıtları için karşılaştırılmalı olarak değerlendirilmiştir. Lazer desensiz Gr tabanlı (Al/3D-Gr/p-Si/Al) aygıt için TE yöntemi kullanılarak hesaplanan n ve Φ_b değerleri sırasıyla 6,94 ve 0,54 eV iken, LP-Si-Gr (Al/ 3D-Gr/lazer desenli p-Si/Al) yapıda n ve Φ_b değerleri sırasıyla 6,67 ve 0,61 eV olarak bulunmuştur. Cheung yöntemine göre ise, $dV/d(\ln I)-I$ eğrisinden yararlanılarak lazer desensiz Gr tabanlı diyotunun R_s ve n değerleri ise sırasıyla 1,28 k Ω ve 3,96 iken, LP-Si-Gr yapının R_s ve n değerleri sırasıyla 10,90 k Ω ve 5,16 olarak elde edilmiştir. $H(I)-I$ eğrilerinden yararlanılarak lazer desensiz Gr tabanlı diyotunun R_s ve Φ_b değerleri sırasıyla 0,89 k Ω ve 0,62 eV iken, LP-Si-Gr diyotun R_s ve Φ_b değerleri 8,62 k Ω ve 0,62 eV olarak bulunmuştur. LP işlemi, hem R_s hem de Φ_b değerlerinde bir atışa neden olmuştur. Yüksek R_s değeri, lazer işlemi nedeniyle p-Si alttaşta tuzakların/kusurların oluştuğu anlamına gelir.

Bu diyotun ışık altındaki tepkisini incelemek için fotoakım ölçümleri 100 mW/cm^2 aydınlatma gücüne sahip solar ölçüm sisteminde gerçekleştirilmiştir. Karanlık ve aydınlık altında yapılan I-V ölçümleri, cihazların karanlık ve fotoakım farkını ortaya koymuştur. Silikon alttaşın lazerle işlenmesi, cihaz performansının iyileştirilmesine katkıda bulunabilecek hiyerarşik düzenli ve periyodik nanoyapıları indüklemiştir. Lazer işleme yardımıyla 3D şekillendirme gibi Gr özelliklerinin kontrolü sağlanmıştır.

Araştırmaların çoğu tek tabakalı Gr üzerinde yoğunlaşmış olsa da, sıfır bant aralığına sahip tek tabakalı Gr'nin aksine ayarlanabilen bir bant aralığına sahip BLGr üzerine araştırmalara da bu tez çalışmasında yer verilmiştir. Bu bağlamda, BLGr-Si hibrit yapının aygıt özellikleri araştırmak üzere, CVD yöntemi ile Cu metal katalizör üzerine BLGr nano tabakalar büyütülmüş ve ıslak transfer yöntemi ile Si alttaş üzerine transfer edilmiştir. Üretilen $\text{Al/BLGr/Al}_2\text{O}_3/\text{p-Si/Al}$ diyotun yapısal ve elektriksel özellikleri Raman spektroskopisi ve I-V ölçümü kullanılarak incelenmiştir. Sentezlenen BLGr filminin Raman analizi, G pikinin ve 2D pikinin varlığını doğrulamıştır. Bu tez çalışmasında büyütülen BLGr için I_{2D}/I_G oranı 1,48, FWHM değeri $53,1 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Diyotun ileri öngerilim I-V eğrisi, literatürde "iki paralel diyot" veya "çift üstel" modelleme olarak tanımlanan bir davranış sergilemiştir. Bariyer yükseklik değerleri (TE teorisine göre sırasıyla 0,65 ve 0,63 eV; Cheung yöntemine göre 0,67 eV; Norde yöntemine göre 0,65 ve 0,64 eV) birbirleriyle ve literatürle iyi bir uyum göstermiştir [21, 42, 53]. Ek olarak, $\ln(I_F)-\ln(V_F)$ grafiği, farklı akım iletim mekanizmalarını gösteren iki doğrusal bölge ile karakterize edilmiştir. Diyotun I-V grafiği, Bölge 1 (0.08-0.19 V) ve Bölge 2 (0.21-0.40 V) olarak adlandırılan iki doğrusal (çift üstel I-V davranışı) bölge sergilemiştir. Baskın iletim mekanizmaları omik davranış ve TCLC mekanizması olarak belirlenmiştir. Bu tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar, üretilen 3D VGrN tabanlı diyotların, kısa dalga IR hassas yarıiletken cihaz uygulamalarında kullanılabileceğini, bant aralığının kontrolünün arzu edildiği elektronik endüstrisindeki uygulamalar için ise üretilen BLGr tabanlı diyotun potansiyel bir malzeme olabileceğini göstermiştir.

Sonuç olarak, Gr-Si yapının özelliklerinin algılanması ve bu yapının fabrikasyon tekniklerinin anlaşılması, Gr tabanlı elektronikler için kritik öneme sahiptir. Gr-yarıiletken-heteroeklem arasındaki arayüzde meydana gelen fiziği anlamak, elektronik özelliklerini ve taşıma mekanizmalarını belirlemek için önemli bir adımdır. Gr-Si cihazın performansı, kaçınılmaz olarak, cihazın yüzey yapısından dolayı arayüz ve alttaş özelliklerine bağlıdır

[48]. Bu bağlamda, arayüz ve alttaş özelliklerinin ve bunların fotodiyotların özellikleri üzerindeki etkilerinin derinlemesine araştırılmasına ihtiyaç vardır ve bu ihtiyaçları karşılamak üzere yeni araştırmaların yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

1. Rogalski, A. (2003). Infrared detectors: status and trends. *Progress in quantum electronics*, 27(2-3), 59-210.
2. Clark, J. and Lanzani, G. (2010). Organic photonics for communications. *Nature photonics*, 4(7), 438-446.
3. Benet, G., Blanes, F., Simó, J.E. and Pérez, P. (2002). Using infrared sensors for distance measurement in mobile robots. *Robotics and autonomous systems*, 40(4), 255-266.
4. Tidrow, M. and Dyer, W. (2001). Infrared sensors for ballistic missile defense. *Infrared Physics & Technology*, 42(3-5), 333-336.
5. Nagao, Y., Hariu, T. and Shibata, Y. (1981). GaSb Schottky diodes for infrared detectors. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 28(4), 407-411.
6. Haller, E. (1994). Advanced far-infrared detectors. *Infrared Physics & Technology*, 35(2-3), 127-146.
7. Beletic, J.W., Blank, R., Gulbransen, D., Lee, D., Loose, M., Piquette, E.C., Sprafke, T., Tennant, W.E., Zandian, M. and Zino, J. (2008). *Teledyne Imaging Sensors: infrared imaging technologies for astronomy and civil space*. in High Energy, Optical, and Infrared Detectors for Astronomy III, International Society for Optics and Photonics.
8. Rogalski, A. (2008). New material systems for third generation infrared photodetectors. *Opto-Electronics Review*, 16(4), 458-482.
9. Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D.-e., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. and Firsov, A.A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666-669.
10. Ren, W. and Cheng, H.-M. (2014). The global growth of graphene. *Nature nanotechnology*, 9(10), 726-730.
11. Pop, E., Varshney, V. and Roy, A.K. (2012). Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *MRS bulletin*, 37(12), 1273-1281.
12. Neto, A.C., Guinea, F., Peres, N.M., Novoselov, K.S. and Geim, A.K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1), 109.
13. Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T. and Ferrari, A. (2010). Graphene photonics and optoelectronics. *Nature photonics*, 4(9), 611-622.
14. Nair, R.R., Blake, P., Grigorenko, A.N., Novoselov, K.S., Booth, T.J., Stauber, T., Peres, N.M. and Geim, A.K. (2008). Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881), 1308-1308.

15. Palik, E.D. (1998). *Handbook of optical constants of solids*. Vol. 3. Academic press
16. Wang, X., Zhi, L. and Müllen, K. (2008). Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano letters*, 8(1), 323-327.
17. Humar, M., Kwok, S.J., Choi, M., Yetisen, A.K., Cho, S. and Yun, S.-H. (2017). Toward biomaterial-based implantable photonic devices. *Nanophotonics*, 6(2), 414-434.
18. Xia, F., Mueller, T., Lin, Y.-m., Valdes-Garcia, A. and Avouris, P. (2009). Ultrafast graphene photodetector. *Nature nanotechnology*, 4(12), 839-843.
19. Mueller, T., Xia, F. and Avouris, P. (2010). Graphene photodetectors for high-speed optical communications. *Nature photonics*, 4(5), 297-301.
20. Schall, D., Neumaier, D., Mohsin, M., Chmielak, B., Bolten, J., Porschatis, C., Prinzen, A., Matheisen, C., Kuebart, W. and Junginger, B. (2014). 50 GBit/s photodetectors based on wafer-scale graphene for integrated silicon photonic communication systems. *Acs Photonics*, 1(9), 781-784.
21. Di Bartolomeo, A. (2016). Graphene Schottky diodes: An experimental review of the rectifying graphene/semiconductor heterojunction. *Physics Reports*, 606, 1-58.
22. Tiwari, S.K., Kumar, V., Huczko, A., Oraon, R., Adhikari, A.D. and Nayak, G. (2016). Magical allotropes of carbon: prospects and applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 41(4), 257-317.
23. Yang, Y., Liu, R., Wu, J., Jiang, X., Cao, P., Hu, X., Pan, T., Qiu, C., Yang, J. and Song, Y. (2015). Bottom-up fabrication of graphene on silicon/silica substrate via a facile soft-hard template approach. *Scientific reports*, 5(1), 1-7.
24. Tiwari, S.K., Mishra, R.K., Ha, S.K. and Huczko, A. (2018). Evolution of graphene oxide and graphene: from imagination to industrialization. *ChemNanoMat*, 4(7), 598-620.
25. Liao, L., Peng, H. and Liu, Z. (2014). Chemistry makes graphene beyond graphene. *Journal of the American chemical society*, 136(35), 12194-12200.
26. Hughes, Z.E. and Walsh, T.R. (2015). Computational chemistry for graphene-based energy applications: progress and challenges. *Nanoscale*, 7(16), 6883-6908.
27. Di Bartolomeo, A., Luongo, G., Iemmo, L., Giubileo, F., Niu, G., Lupina, G. and Schroeder, T. (2017). *Invited talk—Graphene/silicon schottky diodes for photodetection*. in 2017 IEEE 12th Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC), IEEE, 45-46.
28. Luongo, G., Di Bartolomeo, A., Giubileo, F., Chavarin, C.A. and Wenger, C. (2018). Electronic properties of graphene/p-silicon Schottky junction. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(25), 255305.

29. Lin, S., Shih, C.-J., Strano, M.S. and Blankschtein, D. (2011). Molecular insights into the surface morphology, layering structure, and aggregation kinetics of surfactant-stabilized graphene dispersions. *Journal of the American Chemical Society*, 133(32), 12810-12823.
30. Shih, C.-J., Lin, S., Strano, M.S. and Blankschtein, D. (2010). Understanding the stabilization of liquid-phase-exfoliated graphene in polar solvents: molecular dynamics simulations and kinetic theory of colloid aggregation. *Journal of the American Chemical Society*, 132(41), 14638-14648.
31. Das, D. and Sahoo, S. (2014). Monolayer, bilayer and trilayer graphene. *Physics Education*, 30(3).
32. Krstajić, P., Van Duppen, B. and Peeters, F. (2013). Plasmons and their interaction with electrons in trilayer graphene. *Physical Review B*, 88(19), 195423.
33. Zhang, Y., Tang, T.-T., Girit, C., Hao, Z., Martin, M.C., Zettl, A., Crommie, M.F., Shen, Y.R. and Wang, F. (2009). Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature*, 459(7248), 820-823.
34. Avetisyan, A., Partoens, B. and Peeters, F. (2009). Electric field tuning of the band gap in graphene multilayers. *Physical Review B*, 79(3), 035421.
35. Avetisyan, A., Partoens, B. and Peeters, F. (2009). Electric-field control of the band gap and Fermi energy in graphene multilayers by top and back gates. *Physical Review B*, 80(19), 195401.
36. Avetisyan, A., Partoens, B. and Peeters, F. (2010). Stacking order dependent electric field tuning of the band gap in graphene multilayers. *Physical Review B*, 81(11), 115432.
37. Tongay, S., Schumann, T. and Hebard, A. (2009). Graphite based Schottky diodes formed on Si, GaAs, and 4H-SiC substrates. *Applied Physics Letters*, 95(22), 222103.
38. Tongay, S., Lemaitre, M., Miao, X., Gila, B., Appleton, B. and Hebard, A. (2012). Rectification at graphene-semiconductor interfaces: zero-gap semiconductor-based diodes. *Physical Review X*, 2(1), 011002.
39. Tongay, S., Schumann, T., Miao, X., Appleton, B. and Hebard, A. (2011). Tuning Schottky diodes at the many-layer-graphene/semiconductor interface by doping. *Carbon*, 49(6), 2033-2038.
40. Kim, H.-Y., Lee, K., McEvoy, N., Yim, C. and Duesberg, G.S. (2013). Chemically modulated graphene diodes. *Nano letters*, 13(5), 2182-2188.
41. Singh, A., Uddin, M.A., Sudarshan, T. and Koley, G. (2014). Tunable reverse-biased graphene/silicon heterojunction schottky diode sensor. *Small*, 10(8), 1555-1565.
42. Chen, C.-C., Aykol, M., Chang, C.-C., Levi, A. and Cronin, S.B. (2011). Graphene-silicon Schottky diodes. *Nano letters*, 11(5), 1863-1867.

43. Zhang, X., Zhang, L., Ahmed, Z. and Chan, M. (2018). Origin of nonideal graphene-silicon Schottky junction. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 65(5), 1995-2002.
44. Tomer, D., Rajput, S., Hudy, L., Li, C. and Li, L. (2015). Inhomogeneity in barrier height at graphene/Si (GaAs) Schottky junctions. *Nanotechnology*, 26(21), 215702.
45. Luongo, G., Giubileo, F., Iemmo, L. and Di Bartolomeo, A. (2018). *The role of the substrate in Graphene/Silicon photodiodes*. in Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing, 956, 012019.
46. Luongo, G., Giubileo, F., Genovese, L., Iemmo, L., Martucciello, N. and Di Bartolomeo, A. (2017). IV and CV characterization of a high-responsivity graphene/silicon photodiode with embedded MOS capacitor. *Nanomaterials*, 7(7), 158.
47. Selvi, H., Hill, E.W., Parkinson, P. and Echtermeyer, T.J. (2018). Graphene–silicon-on-insulator (GSOI) Schottky diode photodetectors. *Nanoscale*, 10(40), 18926-18935.
48. Selvi, H., Unsuree, N., Whittaker, E., Halsall, M.P., Hill, E.W., Thomas, A., Parkinson, P. and Echtermeyer, T.J. (2018). Towards substrate engineering of graphene–silicon Schottky diode photodetectors. *Nanoscale*, 10(7), 3399-3409.
49. Selvi, H. (2019). *CMOS-compatible graphene-silicon photodetectors*. Ph.D. Thesis. The University of Manchester ,United Kingdom.
50. Tour, J.M. (2014). Top-down versus bottom-up fabrication of graphene-based electronics. *Chemistry of Materials*, 26(1), 163-171.
51. Kaymak, N., Orhan, E.O., Bayram, O. and Ocak, S.B. (2021). Dielectric characteristics and electrical conductivity behavior of graphene/ Al_2O_3 /p-type silicon structure. *Materials Chemistry and Physics*, 258, 123878.
52. Kaymak, N., Bayram, O., Tataroğlu, A., Bilge Ocak, S. and Oz Orhan, E. (2020). Electrical properties of Graphene/Silicon structure with Al_2O_3 interlayer. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 9719-9725.
53. Efil, E., Kaymak, N., Seven, E., Orhan, E.O., Bayram, O., Ocak, S.B. and Tataroglu, A. (2020). Current–voltage analyses of graphene-based structure onto Al_2O_3 /p-Si using various methods. *Vacuum*, 181, 109654.
54. Seven, E. (2021). *Dalga kılavuzu entegreli grafen-SOI tabanlı fotodiyot üretimi ve karakterizasyonu*. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
55. Taucer, M., Hammond, T., Corkum, P., Vampa, G., Couture, C., Thiré, N., Schmidt, B., Légaré, F., Selvi, H. and Unsuree, N. (2017). Nonperturbative harmonic generation in graphene from intense midinfrared pulsed light. *Physical Review B*, 96(19), 195420.

56. Tourrette, A., De Geyter, N., Jovic, D., Morent, R., Warmoeskerken, M.M. and Leys, C. (2009). Incorporation of poly (N-isopropylacrylamide)/chitosan microgel onto plasma functionalized cotton fibre surface. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 352(1-3), 126-135.
57. Pedraza, A., Fowlkes, J. and Lowndes, D. (1999). Silicon microcolumn arrays grown by nanosecond pulsed-excimer laser irradiation. *Applied Physics Letters*, 74(16), 2322-2324.
58. Tsibidis, G.D., Barberoglou, M., Loukakos, P.A., Stratakis, E. and Fotakis, C. (2012). Dynamics of ripple formation on silicon surfaces by ultrashort laser pulses in subablation conditions. *Physical Review B*, 86(11), 115316.
59. Shen, M., Carey, J.E., Crouch, C.H., Kandyla, M., Stone, H.A. and Mazur, E. (2008). High-density regular arrays of nanometer-scale rods formed on silicon surfaces via femtosecond laser irradiation in water. *Nano letters*, 8(7), 2087-2091.
60. Serpengüzel, A., Kurt, A., Inanç, I., Cary, J.E. and Mazur, E.D. (2008). Luminescence of black silicon. *Journal of Nanophotonics*, 2(1), 021770.
61. Kovalska Evgeniya , P.I., Kocabas Coskun, Ilday Fatih Ömer. (2017, March 28-31). *Patterning Graphene with Nonlinear Laser Lithography*. in 7 th edition of the largest European Conference & Exhibition in Graphene and 2D Materials Barselona(Spain), 1.
62. Wang, X., Yu, H., Li, P., Zhang, Y., Wen, Y., Qiu, Y., Liu, Z., Li, Y. and Liu, L. (2021). Femtosecond laser-based processing methods and their applications in optical device manufacturing: A review. *Optics & Laser Technology*, 135, 106687.
63. Wu, Z.-L., Qi, Y.-N., Yin, X.-J., Yang, X., Chen, C.-M., Yu, J.-Y., Yu, J.-C., Lin, Y.-M., Hui, F. and Liu, P.-L. (2019). Polymer-based device fabrication and applications using direct laser writing technology. *Polymers*, 11(3), 553.
64. Yong, J., Chen, F., Huo, J., Fang, Y., Yang, Q., Zhang, J. and Hou, X. (2018). Femtosecond laser induced underwater superaerophilic and superaerophobic PDMS sheets with through microholes for selective passage of air bubbles and further collection of underwater gas. *Nanoscale*, 10(8), 3688-3696.
65. Öktem, B., Pavlov, I., Ilday, S., Kalaycıoğlu, H., Rybak, A., Yavaş, S., Erdoğan, M. and Ilday, F.Ö. (2013). Nonlinear laser lithography for indefinitely large-area nanostructuring with femtosecond pulses. *Nature photonics*, 7(11), 897-901.
66. Thygesen, A., Poulsen, F.W., Min, B., Angelidaki, I. and Thomsen, A.B. (2009). The effect of different substrates and humic acid on power generation in microbial fuel cell operation. *Bioresource technology*, 100(3), 1186-1191.
67. Li, L., Yu, Y., Ye, G.J., Ge, Q., Ou, X., Wu, H., Feng, D., Chen, X.H. and Zhang, Y. (2014). Black phosphorus field-effect transistors. *Nature nanotechnology*, 9(5), 372-377.

68. Liu, H., Neal, A.T., Zhu, Z., Luo, Z., Xu, X., Tománek, D. and Ye, P.D. (2014). Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility. *ACS nano*, 8(4), 4033-4041.
69. Heine, T. (2015). Transition metal chalcogenides: ultrathin inorganic materials with tunable electronic properties. *Accounts of chemical research*, 48(1), 65-72.
70. Lv, R., Robinson, J.A., Schaak, R.E., Sun, D., Sun, Y., Mallouk, T.E. and Terrones, M. (2015). Transition metal dichalcogenides and beyond: synthesis, properties, and applications of single-and few-layer nanosheets. *Accounts of chemical research*, 48(1), 56-64.
71. Soldano, C., Mahmood, A. and Dujardin, E. (2010). Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, 48(8), 2127-2150.
72. Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W. and Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887), 385-388.
73. Balandin, A.A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F. and Lau, C.N. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, 8(3), 902-907.
74. Dash, G., Pattanaik, S.R. and Behera, S. (2014). Graphene for electron devices: The panorama of a decade. *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, 2(5), 77-104.
75. Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigorieva, I., Dubonos, S. and Firsov, A.A. (2005). Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *nature*, 438(7065), 197-200.
76. Mayorov, A.S., Elias, D.C., Mukhin, I.S., Morozov, S.V., Ponomarenko, L.A., Novoselov, K.S., Geim, A. and Gorbachev, R.V. (2012). How close can one approach the Dirac point in graphene experimentally? *Nano letters*, 12(9), 4629-4634.
77. Morozov, S., Novoselov, K., Katsnelson, M., Schedin, F., Elias, D., Jaszczak, J.A. and Geim, A. (2008). Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical review letters*, 100(1), 016602.
78. Chen, J.-H., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M. and Fuhrer, M.S. (2008). Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nature nanotechnology*, 3(4), 206-209.
79. Mayorov, A.S., Gorbachev, R.V., Morozov, S.V., Britnell, L., Jalil, R., Ponomarenko, L.A., Blake, P., Novoselov, K.S., Watanabe, K. and Taniguchi, T. (2011). Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. *Nano letters*, 11(6), 2396-2399.
80. Li, X., Magnuson, C.W., Venugopal, A., An, J., Suk, J.W., Han, B., Borysiak, M., Cai, W., Velamakanni, A. and Zhu, Y. (2010). Graphene films with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process. *Nano letters*, 10(11), 4328-4334.

81. Hao, Y., Bharathi, M., Wang, L., Liu, Y., Chen, H., Nie, S., Wang, X., Chou, H., Tan, C. and Fallahazad, B. (2013). The role of surface oxygen in the growth of large single-crystal graphene on copper. *Science*, 342(6159), 720-723.
82. Tedesco, J.L., VanMil, B.L., Myers-Ward, R.L., McCrate, J.M., Kitt, S.A., Campbell, P.M., Jernigan, G.G., Culbertson, J.C., Eddy Jr, C.R. and Gaskill, D.K. (2009). Hall effect mobility of epitaxial graphene grown on silicon carbide. *Applied Physics Letters*, 95(12), 122102.
83. Han, M.Y., Özyilmaz, B., Zhang, Y. and Kim, P. (2007). Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical review letters*, 98(20), 206805.
84. Giovannetti, G., Khomyakov, P.A., Brocks, G., Kelly, P.J. and Van Den Brink, J. (2007). Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations. *Physical Review B*, 76(7), 073103.
85. Zhou, S.Y., Gweon, G.-H., Fedorov, A., First, P., de, De Heer, W., Lee, D.-H., Guinea, F., Neto, A.C. and Lanzara, A. (2007). Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene. *Nature materials*, 6(10), 770-775.
86. Balog, R., Jørgensen, B., Nilsson, L., Andersen, M., Rienks, E., Bianchi, M., Fanetti, M., Lægsgaard, E., Baraldi, A. and Lizzit, S. (2010). Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption. *Nature materials*, 9(4), 315-319.
87. Oostinga, J.B., Heersche, H.B., Liu, X., Morpurgo, A.F. and Vandersypen, L.M. (2008). Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices. *Nature materials*, 7(2), 151-157.
88. Robertson, J. (1994). Diamond-like carbon. *Pure and applied chemistry*, 66(9), 1789-1796.
89. Robertson, J. (1991). Hard amorphous (diamond-like) carbons. *Progress in Solid State Chemistry*, 21(4), 199-333.
90. Dresselhaus, M. and Dresselhaus, G. (1981). Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*, 30(2), 139-326.
91. Chung, D. (1987). Exfoliation of graphite. *Journal of materials science*, 22(12), 4190-4198.
92. Hummers Jr, W.S. and Offeman, R.E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*, 80(6), 1339-1339.
93. Allen, M.J., Tung, V.C. and Kaner, R.B. (2010). Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chemical reviews*, 110(1), 132-145.
94. Compton, O.C. and Nguyen, S.T. (2010). Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon- based materials. *small*, 6(6), 711-723.

95. Hass, J., Varchon, F., Millan-Otoya, J.-E., Sprinkle, M., Sharma, N., de Heer, W.A., Berger, C., First, P.N., Magaud, L. and Conrad, E.H. (2008). Why multilayer graphene on 4 H- SiC (000 1) behaves like a single sheet of graphene. *Physical review letters*, 100(12), 125504.
96. Van Bommel, A., Crombeen, J. and Van Tooren, A. (1975). LEED and Auger electron observations of the SiC (0001) surface. *Surface Science*, 48(2), 463-472.
97. Vlassioux, I., Regmi, M., Fulvio, P., Dai, S., Datskos, P., Eres, G. and Smirnov, S. (2011). Role of hydrogen in chemical vapor deposition growth of large single-crystal graphene. *ACS nano*, 5(7), 6069-6076.
98. Ani, M., Kamarudin, M., Ramlan, A., Ismail, E., Sirat, M., Mohamed, M. and Azam, M. (2018). A critical review on the contributions of chemical and physical factors toward the nucleation and growth of large-area graphene. *Journal of materials science*, 53(10), 7095-7111.
99. Bautista-Flores, C., Arellano-Peraza, J., Sato-Berrú, R., Camps, E. and Mendoza, D. (2016). Sulfur and few-layer graphene interaction under thermal treatments. *Chemical Physics Letters*, 665, 121-126.
100. Zhang, G., Güell, A.G., Kirkman, P.M., Lazenby, R.A., Miller, T.S. and Unwin, P.R. (2016). Versatile polymer-free graphene transfer method and applications. *ACS applied materials & interfaces*, 8(12), 8008-8016.
101. Bayram, O. (2019). A study on 3D graphene synthesized directly on Glass/FTO substrates: Its Raman mapping and optical properties. *Ceramics International*, 45(14), 16829-16835.
102. Li, M., Liu, D., Wei, D., Song, X., Wei, D. and Wee, A.T.S. (2016). Controllable synthesis of graphene by plasma- enhanced chemical vapor deposition and its related applications. *Advanced Science*, 3(11), 1600003.
103. Kim, Y., Song, W., Lee, S., Jeon, C., Jung, W., Kim, M. and Park, C.-Y. (2011). Low-temperature synthesis of graphene on nickel foil by microwave plasma chemical vapor deposition. *Applied physics letters*, 98(26), 263106.
104. Peng, K.-J., Wu, C.-L., Lin, Y.-H., Liu, Y.-J., Tsai, D.-P., Pai, Y.-H. and Lin, G.-R. (2013). Hydrogen-free PECVD growth of few-layer graphene on an ultra-thin nickel film at the threshold dissolution temperature. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(24), 3862-3870.
105. Nandamuri, G., Roumimov, S. and Solanki, R. (2010). Remote plasma assisted growth of graphene films. *Applied Physics Letters*, 96(15), 154101.
106. Yen, C.-C., Chang, Y.-C., Tsai, H.-C. and Woon, W.-Y. (2019). Nucleation and growth dynamics of graphene grown through low power capacitive coupled radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition. *Carbon*, 154, 420-427.

107. Chang, Y.-C., Yen, C.-C., Tsai, H.-C., Chen, T.C., Yang, C.-M., Chen, C.-H. and Woon, W.-Y. (2020). Characteristics of graphene grown through low power capacitive coupled radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition. *Carbon*, 159, 570-578.
108. Chen, Y.-C., Lin, W.-H., Tseng, W.-S., Chen, C.-C., Rossman, G.R., Chen, C.-D., Wu, Y.-S. and Yeh, N.-C. (2020). Direct growth of mm-size twisted bilayer graphene by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Carbon*, 156, 212-224.
109. Wang, S., Pei, Y., Wang, X., Wang, H., Meng, Q., Tian, H., Zheng, X., Zheng, W. and Liu, Y. (2010). Synthesis of graphene on a polycrystalline Co film by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapour deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(45), 455402.
110. Zhang, P., Jiang, X., Fang, X., Yang, L. and Chen, X. (2020). Si substrates playing two opposing roles in the process of preparing graphene by PECVD. *Applied Surface Science*, 501, 144404.
111. Yang, W., He, C., Zhang, L., Wang, Y., Shi, Z., Cheng, M., Xie, G., Wang, D., Yang, R. and Shi, D. (2012). Growth, characterization, and properties of nanographene. *Small*, 8(9), 1429-1435.
112. Chugh, S., Mehta, R., Lu, N., Dios, F.D., Kim, M.J. and Chen, Z. (2015). Comparison of graphene growth on arbitrary non-catalytic substrates using low-temperature PECVD. *Carbon*, 93, 393-399.
113. Yang, W., Chen, G., Shi, Z., Liu, C.-C., Zhang, L., Xie, G., Cheng, M., Wang, D., Yang, R. and Shi, D. (2013). Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride. *Nature materials*, 12(9), 792-797.
114. Dikonimos, T., Giorgi, L., Giorgi, R., Lisi, N., Salernitano, E. and Rossi, R. (2007). DC plasma enhanced growth of oriented carbon nanowall films by HFCVD. *Diamond and related materials*, 16(4-7), 1240-1243.
115. Vizireanu, S., Stoica, S., Luculescu, C., Nistor, L., Mitu, B. and Dinescu, G. (2010). Plasma techniques for nanostructured carbon materials synthesis. A case study: carbon nanowall growth by low pressure expanding RF plasma. *Plasma Sources Science and Technology*, 19(3), 034016.
116. Cappelli, E., Orlando, S., Mattei, G., Scilletta, C., Corticelli, F. and Ascarelli, P. (2004). Nano-structured oriented carbon films grown by PLD and CVD methods. *Applied Physics A*, 79(8), 2063-2068.
117. Ostrikov, K. and Xu, S. (2007). *Plasma-aided nanofabrication: from plasma sources to nanoassembly*. John Wiley & Sons
118. Bell, M.S., Teo, K.B., Lacerda, R.G., Milne, W., Hash, D.B. and Meyyappan, M. (2006). Carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Pure and applied chemistry*, 78(6), 1117-1125.

119. Li, M., Liu, D., Wei, D., Song, X., Wei, D. and Wee, A.T.S. (2016). Controllable Synthesis of Graphene by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition and Its Related Applications. *Advanced Science*, 3(11), 1600003.
120. Orhan, E.O. (2020). Bilimsel çalışmalarda ve teknolojik uygulamalarda grafen., S. Neşeli (Editör), *Enerji Araştırmaları*. Ankara, İksad Yayınevi, s. 125-163.
121. Ferrari, A.C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid state communications*, 143(1-2), 47-57.
122. Warner, J.H., Schaffel, F., Rummeli, M., and Bachmatiuk, A. (2013). Graphene : fundamentals and emergent applications, Waltham: Elsevier, 238-248.
123. Ferrari, A.C., Meyer, J.C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K.S. and Roth, S. (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*, 97(18), 187401.
124. Hiramatsu, M., Nihashi, Y., Kondo, H. and Hori, M. (2012). Nucleation control of selforganized vertical nano-graphenes using inductively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51, 51.
125. Spyrou, K. and Rudolf, P. (2014). An introduction to graphene. *Functionalization of graphene*, 1-20.
126. Wall, M. (2011). The Raman spectroscopy of graphene and the determination of layer thickness. *Thermo Sci*, 5, 1-5.
127. Dresselhaus, M.S., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G. and Saito, R. (2010). Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. *Nano letters*, 10(3), 751-758.
128. Das, A., Chakraborty, B. and Sood, A. (2008). Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects. *Bulletin of Materials Science*, 31(3), 579-584.
129. Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Michael, J.R., Ritchie, N.W., Scott, J.H.J. and Joy, D.C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Newyork: Springer, 1-14.
130. Everhart, T.E. and Thornley, R. (1960). Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents. *Journal of scientific instruments*, 37(7), 246.
131. Warner, J.H., Schaffel, F., Rummeli, M., and Bachmatiuk, A. (2012). *Graphene: Fundamentals and emergent applications*. Newnes: Oxford, 238.
132. Toyserkani, E. and Rasti, N. (2015). Ultrashort pulsed laser surface texturing. *Laser surface engineering*, 441-453.

133. Alexander, D.R. and Rohlf, M.L. (2000). *Propagation of ultra-short femtosecond laser pulses in aerosols*. in IGARSS 2000. IEEE 2000 International Geoscience and Remote Sensing Symposium. Taking the Pulse of the Planet: The Role of Remote Sensing in Managing the Environment. Proceedings (Cat. No. 00CH37120), IEEE, 4, 1742-1744.
134. Yingling, Y., Conforti, P. and Garrison, B.J. (2004). Theoretical investigation of laser pulse width dependence in a thermal confinement regime. *Applied Physics A*, 79(4), 757-759.
135. Scuderi, D., Benzerger, R., Albert, O., Reynier, B. and Etchepare, J. (2006). Spectral and temporal characteristics of metallic nanoparticles produced by femtosecond laser pulses. *Applied surface science*, 252(13), 4360-4363.
136. Russo, R.E., Mao, X., Liu, H., Gonzalez, J. and Mao, S.S. (2002). Laser ablation in analytical chemistry—a review. *Talanta*, 57(3), 425-451.
137. Garasz, K., Tański, M., Kocik, M., Iordanova, E., Yankov, G., Karatodorov, S. and Grozeva, M. (2016). The Effect of Process Parameters in Femtosecond Laser Micromachining. *Bulgarian Journal of Physics*, 43(2), 110-120.
138. Mao, S., Quéré, F., Guizard, S., Mao, X., Russo, R., Petite, G. and Martin, P. (2004). Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics. *Applied Physics A*, 79(7), 1695-1709.
139. Yablonovitch, E. and Bloembergen, N. (1972). Avalanche ionization and the limiting diameter of filaments induced by light pulses in transparent media. *Physical Review Letters*, 29(14), 907.
140. Bloembergen, N. (1974). Laser-induced electric breakdown in solids. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 10(3), 375-386.
141. Liu, X., Du, D. and Mourou, G. (1997). Laser ablation and micromachining with ultrashort laser pulses. *IEEE journal of quantum electronics*, 33(10), 1706-1716.
142. Schaffer, C.B. (2001). *Interaction of femtosecond laser pulses with transparent materials*. Ph. D. Thesis, Harvard University, Cambridge, Massachusetts.
143. Kara, V. and Kizil, H. (2012). Titanium micromachining by femtosecond laser. *Optics and Lasers in Engineering*, 50(2), 140-147.
144. Toyserkani, E. and Rasti, N. (2014). University of Waterloo, Waterloo, ON, Canada. *Laser Surface Engineering: Processes and Applications*, 441.
145. Carey III, J.E. (2004). *Femtosecond-laser microstructuring of silicon for novel optoelectronic devices*. Ph. D. Thesis, Harvard University, Cambridge, Massachusetts.
146. Bashir, S., Rafique, M.S., Nathala, C.S. and Husinsky, W. (2014). The formation of nanodimensional structures on the surface of tin exposed to femtosecond laser pulses in the ambient environment of ethanol. *Applied surface science*, 290, 53-58.

147. Yong, J., Chen, F., Yang, Q., Zhang, D., Du, G., Si, J., Yun, F. and Hou, X. (2013). Femtosecond laser weaving superhydrophobic patterned PDMS surfaces with tunable adhesion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(47), 24907-24912.
148. Florian, C., Caballero-Lucas, F., Fernández-Pradas, J.M. Morenza, J.L., and Serra, P. (2014). Surface ablation of transparent polymers with femtosecond laser pulses. *Applied Surface Science*, 302, 226-230.
149. Bauer, U., Welsch, A.-M., Behrens, H., Rahn, J., Schmidt, H. and Horn, I. (2013). Li diffusion and the effect of local structure on Li mobility in $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ glasses. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(48), 15184-15195.
150. Zijlstra, E.S., Zier, T., Bauerhenne, B., Krylow, S., Geiger, P.M. and Garcia, M.E. (2014). Femtosecond-laser-induced bond breaking and structural modifications in silicon, TiO_2 , and defective graphene: an ab initio molecular dynamics study. *Applied Physics A*, 114(1), 1-9.
151. Neamen, D.A. (1992). *Semiconductor physics and devices*, New York: Mc Graw-Hill, 346.
152. Wilson, A.H. (1931). The theory of electronic semi-conductors. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 133(822), 458-491.
153. Burgess, R. (1957). Discussion of “Rectifying Semiconductor Contacts”[HK Henisch (pp. 637–643, Vol. 103)]. *Journal of The Electrochemical Society*, 104(6), 398.
154. Wagner, C. (1931). Theory of current rectifiers. *Physics Zeits*, 32, 641-645.
155. Schottky, W. and Spenke, E. (1939). Quantitative treatment of the space charge and boundary-layer theory of the crystal rectifier. *Wiss. Veroff. Siemens-Werken*, 18, 225-291.
156. Bethe, H., (1942). *MIT Radiation Laboratory Report 43/12*. MIT, Cambridge, MA,
157. Rhoderick, E. and Williams, R. (1988). *Metal-semiconductor contacts*, New York: Oxford University Press, 94-98.
158. Sze, S.M., Li, Y. and Ng, K.K. (2021). *Physics of semiconductor devices*. New Jersey: John wiley & Sons, 155-173.
159. Rhoderick, E. and Williams, R. (1988). *Metal–Semiconductor Contacts*, Oxford: Clarendon Press, 257-267.
160. Sharma, B. (2013). *Metal-semiconductor Schottky barrier junctions and their applications*. New York and London: Plenum Press, 1-3.
161. Padovani, F. and Stratton, R. (1966). Field and thermionic-field emission in Schottky barriers. *Solid-State Electronics*, 9(7), 695-707.

162. Crowell, C. and Rideout, V. (1969). Normalized thermionic-field (TF) emission in metal-semiconductor (Schottky) barriers. *Solid-State Electronics*, 12(2), 89-105.
163. Yu, Y.-J., Zhao, Y., Ryu, S., Brus, L.E., Kim, K.S., and Kim, P. (2009). Tuning the graphene work function by electric field effect. *Nano letters*, 9(10), 3430-3434.
164. Bayram, O. and Simsek, O. (2019). Vertically oriented graphene nano-sheets grown by plasma enhanced chemical vapor deposition technique at low temperature. *Ceramics International*, 45(11), 13664-13670.
165. Orhan, E.O., Efil, E., Bayram, O., Kaymak, N., Berberoğlu, H., Candemir, O., Pavlov, I. and Ocak, S.B. (2021). 3D-graphene-laser patterned p-type silicon Schottky diode. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 121, 105454.
166. Kutluoğlu, E.E., Orhan, E.Ö., Tataroğlu, A. and Bayram, Ö. (2021). Double-exponential current-voltage (IV) behavior of bilayer graphene-based Schottky diode. *Physica Scripta*, 96(12), 125836.
167. Kim, Y.-J., Kim, Y., Novoselov, K. and Hong, B.H. (2015). Engineering electrical properties of graphene: chemical approaches. *2D Materials*, 2(4), 042001.
168. Kondo, S., Kawai, S., Takeuchi, W., Yamakawa, K., Den, S., Kano, H., Hiramatsu, M. and Hori, M. (2009). Initial growth process of carbon nanowalls synthesized by radical injection plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 106(9), 094302.
169. Khalid, A., Mohamed, M.A. and Umar, A.A. (2017). Graphene growth at low temperatures using RF-plasma enhanced chemical vapour deposition. *Sains Malaysiana*, 46(7), 1111-1117.
170. Pekdemir, S., Onses, M.S. and Hancer, M. (2017). Low temperature growth of graphene using inductively-coupled plasma chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*, 309, 814-819.
171. Ullah, Z., Riaz, S., Li, Q., Atiq, S., Saleem, M., Azhar, M., Naseem, S. and Liu, L. (2018). A comparative study of graphene growth by APCVD, LPCVD and PECVD. *Materials Research Express*, 5(3), 035606.
172. Bayram, Ö., İğman, E. and Şimşek, Ö. (2019). CVD ve PECVD tekniği kullanılarak bakır folyolar üzerinde grafen nanoyapıların elde edilmesi ve karakterizasyonu. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8(2), 1126-1134.
173. Yamada, T., Kim, J., Ishihara, M. and Hasegawa, M. (2013). Low-temperature graphene synthesis using microwave plasma CVD. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(6), 063001.
174. Ferrari, A.C. and Basko, D.M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature nanotechnology*, 8(4), 235-246.
175. Zhang, L., Shi, Z., Wang, Y., Yang, R., Shi, D. and Zhang, G. (2011). Catalyst-free growth of nanographene films on various substrates. *Nano Research*, 4(3), 315-321.

176. Kim, Y.S., Joo, K., Jerng, S.-K., Lee, J.H., Moon, D., Kim, J., Yoon, E. and Chun, S.-H. (2014). Direct integration of polycrystalline graphene into light emitting diodes by plasma-assisted metal-catalyst-free synthesis. *Acs Nano*, 8(3), 2230-2236.
177. Terasawa, T. and Saiki, K. (2012). Growth of graphene on Cu by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Carbon*, 50(3), 869-874.
178. Fang, L., Yuan, W., Wang, B. and Xiong, Y. (2016). Growth of graphene on Cu foils by microwave plasma chemical vapor deposition: The effect of in-situ hydrogen plasma post-treatment. *Applied Surface Science*, 383, 28-32.
179. Igman, E., Bayram, O., Mavi, A., Hasar, U.C. and Simsek, O. (2021). Photovoltaic performance of non-covalent functionalized single-layer graphene in dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Journal of Materials Science*, 56(6), 4184-4196.
180. Bayram, O., Igman, E., Guney, H., Demir, Z., Yurtcan, M.T., Cirak, C., Hasar, U.C. and Simsek, O. (2020). Graphene/polyaniline nanocomposite as platinum-free counter electrode material for dye-sensitized solar cell: its fabrication and photovoltaic performance. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 10288-10297.
181. Di Bartolomeo, A., Luongo, G., Iemmo, L., Urban, F. and Giubileo, F. (2018). Graphene-silicon Schottky diodes for photodetection. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 17(6), 1133-1137.
182. An, Y., Behnam, A., Pop, E. and Ural, A. (2013). Metal-semiconductor-metal photodetectors based on graphene/p-type silicon Schottky junctions. *Applied physics letters*, 102(1), 013110.
183. Cheung, S. and Cheung, N. (1986). Extraction of Schottky diode parameters from forward current- voltage characteristics. *Applied physics letters*, 49(2), 85-87.
184. Norde, H. (1979). A modified forward I- V plot for Schottky diodes with high series resistance. *Journal of applied physics*, 50(7), 5052-5053.
185. Skromme, B., Luckowski, E., Moore, K., Bhatnagar, M., Weitzel, C., Gehoski, T., and Ganser, D. (2000). Electrical characteristics of Schottky barriers on 4H-SiC: The effects of barrier height nonuniformity. *Journal of Electronic Materials*, 29(3), 376-383.
186. Ewing, D., Porter, L., Wahab, Q., Ma, X., Sudharshan, T., Tumakha, S., Gao, M. and Brillson, L. (2007). Inhomogeneities in Ni/ 4 H-Si C Schottky barriers: Localized Fermi-level pinning by defect states. *Journal of applied physics*, 101(11), 114514.
187. Buyukbas-Ulusan, A. and Tataroglu, A. (2020). Electrical characterization of silicon nitride interlayer-based MIS diode. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(12).
188. Tataroğlu, A., Altındal, Ş. and Azizian-Kalandaragh, Y. (2020). Comparison of electrical properties of MS and MPS type diode in respect of (In₂O₃-PVP) interlayer. *Physica B: Condensed Matter*, 576, 411733.

189. Kim, S.H., Jung, C.Y. and Kim, H. (2014). Characterization of Conduction Mechanism in Cu Schottky Contacts to p-type Ge. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 15(6), 324-327.
190. Soylu, M., Girtan, M. and Yakuphanoglu, F. (2012). Properties of PEDOT: PEG/ZnO/p-Si heterojunction diode. *Materials Science and Engineering: B*, 177(11), 785-790.
191. Reddy, V.R., Manjunath, V., Janardhanam, V., Kil, Y.-H. and Choi, C.-J. (2014). Electrical properties and current transport mechanisms of the Au/n-GaN Schottky structure with solution-processed high-k BaTiO₃ interlayer. *Journal of electronic materials*, 43(9), 3499-3507.
192. Suzue, K., Mohammad, S.N., Fan, Z., Kim, W., Aktas, O., Botchkarev, A. and Morkoc, H. (1996). Electrical conduction in platinum–gallium nitride Schottky diodes. *Journal of applied physics*, 80(8), 4467-4478.
193. Jang, M. (2016). Scalability of Schottky barrier metal-oxide-semiconductor transistors. *Nano convergence*, 3(1), 1-7.



GAZİ GELECEKTİR..