

Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi ile Üretilmiş Tek Tabakalı Grafen Filmlerin Islak Transferinin Optimizasyonu

Optimization of the Wet Transfer Process of Monolayer Graphene Films Synthesized via Chemical Vapor Deposition (CVD)

^{1*}Büşra AYDIN DEMİR, ¹Hatice Ayça ÇİMRİN AKTUĞ, ¹Bülent ÇAKMAK and ¹Çağlar DUMAN
¹Faculty of Engineering and Architecture, Department of Electrical and Electronics Engineering Erzurum Technical University, Türkiye.

Özet

Grafen, ilgi çekici optik, elektronik ve mekanik özellikleri nedeniyle popüler bir araştırma konusudur. Grafenin endüstriyel uygulamalarda kullanımının da yaygınlaşabilmesi için geniş alanlı film halinde ve tekrarlanabilir yöntemlerle üretilmesi gerekmektedir. CVD yöntemi geniş alanlı ve tek tabakalı grafen filmlerin üretimi için uygun bir yöntemdir ancak, CVD yöntemi ile grafen filmler metal altlıklar üzerinde büyütülmektedir. Optoelektronik ve elektronik uygulamalar için uygun olmayan bu altlıklar grafen filmin uygun yüzeylere kırılmadan, kırışmadan ve kirliliklerin en az seviyede olduğu bir yöntemle transfer edilmesi ihtiyacını ortaya çıkarmaktadır. Bu çalışmada, transfer için kullanılan polimer, polimer çözücü gibi çeşitli parametreler değiştirilerek ideal ıslak transfer prosesi oluşturulmaya çalışılmıştır. Transfer edilen grafen filmlerin optik mikroskop ve raman ölçümleri incelendiğinde en iyi sonuçların PMMA çözücü olarak aseton kullanılması durumunda elde edildiği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Grafen, 2B malzeme, ıslak transfer, PMMA, CVD

Abstract

Graphene is a popular research topic due to its interesting optical, electronic and mechanical properties. For widely used of graphene in industrial applications, it needs to be produced as a large-area film and with reproducible methods. The CVD method is a suitable method to produce large-area and single-layer graphene films, however, graphene films are grown on metal substrates with the CVD method. These substrates, which are not suitable for optoelectronic and electronic applications, require the transfer of graphene films to suitable surfaces without cracks, wrinkles and with a method that minimizes contaminations. In this study, an ideal wet transfer process is tried to be created by changing various parameters such as the polymer type and polymer solvent used for transfer. When the optical microscope and raman measurements of the transferred graphene films are examined, it is seen that the best results are obtained when acetone is used as the PMMA solvent.

Key words: Graphene, 2D materials, wet transfer, PMMA, CVD

1. Giriş

Grafen, 2004 yılında mekanik eksfoliasyon yöntemi ile ilk kez sentezlenmiştir [1]. Keşfinden sonraki yıllarda, yüksek optik geçirgenliği, taşıyıcı hareketliliği, termal kararlılığı ve katkılama seviyesiyle kontrol edilebilen elektronik özellikleri sayesinde yoğun ilgi görmüştür [2]. Mekanik eksfoliasyon tekniği ile yüksek kristal kalitesine sahip grafen pulları elde edilebilmektedir. Ancak, elde edilen grafen pulların yalnızca birkaç on mikron boyutlarında olması ölçeklenebilirlik ve endüstriyel uygulamalarda grafen kullanımını kısıtlamaktadır [3]. Dolayısıyla, grafenin pratik uygulamalarda kullanılabilmesi için geniş yüzey alanına sahip, kesintisiz tek tabaka grafen üretimi

****Corresponding author:** Büşra AYDIN DEMİR Address: Faculty of Engineering and Architecture, Department of Electrical and Electronics Engineering Erzurum Technical University, 25050, Erzurum TÜRKİYE. E-mail address: "busra.aydin26@erzurum.edu.tr, Phone: +0545 661 63 07

ve uygun yüzeylere aktarılması kritik bir araştırma konusu haline gelmiştir.

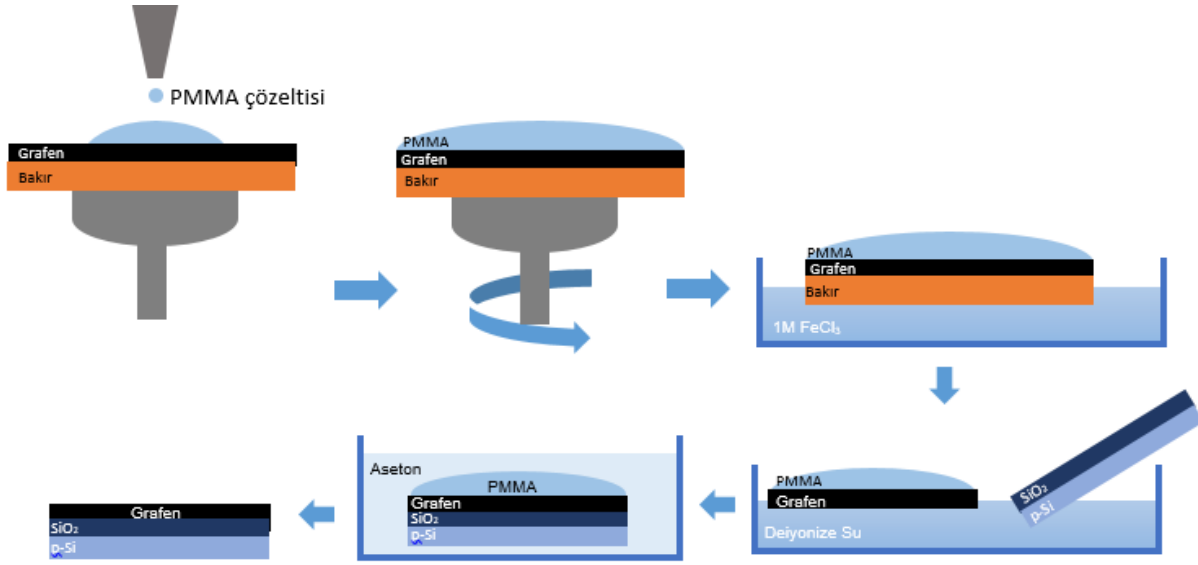
Grafen sentezinde, kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapor Deposition, CVD) yöntemi özellikle büyük alanlı ve tek tabakalı grafen elde etmede yaygın olarak kullanılmaktadır [4-5]. CVD yöntemiyle tipik olarak bakır gibi metal bir katalizör yüzeyi üzerinde grafen filmi büyütülmektedir. Ancak, bu metal yüzey elektronik veya optoelektronik uygulamalar için uygun bir altlık olmadığından, büyütülen grafenin hedef bir yüzeye transfer edilmesi gerekmektedir [3]. Grafen transferi için literatürde çeşitli teknikler geliştirilmiştir; bunlar arasında ıslak transfer yöntemi en yaygın ve güvenilir yaklaşımlardan biri olarak öne çıkmaktadır [6-7]. Islak transfer, grafen filminin bir sıvı ortam kullanılarak orijinal yüzeyinden ayrılıp diğer bir yüzeye aktarılmasını temel almaktadır. Aktarım sırasında grafenin yırtılmasını önlemek amacıyla yüzeye bir destek katmanı eklenir. Destek katmanı olarak en yaygın seçilen malzeme polimetil metakrilattır (PMMA) [4].

PMMA destekli ıslak transfer yönteminin başlıca avantajı, nispeten basit bir laboratuvar donanımı ile bile yüksek başarı oranı sunmasıdır. PMMA tabakası, grafenin transfer sırasında bütünlüğünü koruyacak kadar mekanik dayanım sağlamakta ve hem metalin aşındırılması hem de sonrasında grafenin yeni altlığa yapışması süreçlerinde etkin bir ara katman rolü oynamaktadır [7]. PMMA destekli transfer, geniş yüzey alanına sahip grafen filmlerin farklı altlıklara başarıyla aktarılmasına ve grafenin saydam elektrotlar olarak uygulanabilmesine imkân tanımaktadır [5]. Ancak ıslak transfer yönteminde, aktarılan film yüzeyinde kalan PMMA kalıntıları veya transfer sırasında filmin kırışması gibi problemler ile karşılaşmaktadır. Zhu vd. 2017 yılında yaptıkları çalışmada selobant (Scotch Tape) ile aktarılan grafen filmlerin, sıklıkla tercih edilen PMMA ile aktarılanlardan daha temiz, daha sürekli, daha az katkılı ve daha kaliteli olduğunu kanıtlamışlardır [8].

Bu çalışmada, grafen filmin transferi için PMMA çözücüsü olarak aseton ve anisol kullanılmıştır. Bunlar dışında destek katmanı olarak PMMA yerine selobant kullanılmıştır. Üç ayrı ıslak transfer yöntemiyle aktarılan grafen filmlerin optik mikroskop (OM) ve raman ölçümleri incelenerek uygulanan yöntemler kıyaslanmıştır. Bildirinin devamı şu şekilde düzenlenmiştir. “Materyal ve Yöntem” bölümünde, kullanılan ıslak transfer yöntemleri detaylı olarak anlatılmıştır. Transfer edilen grafen filmlerin OM görüntüleri ve raman spektrum ölçümleri “Deneyisel Sonuçlar” bölümünde sunulmuştur. “Sonuç ve Tartışma” bölümünde elde edilen sonuçlar tartışılmış ve özetlenmiştir.

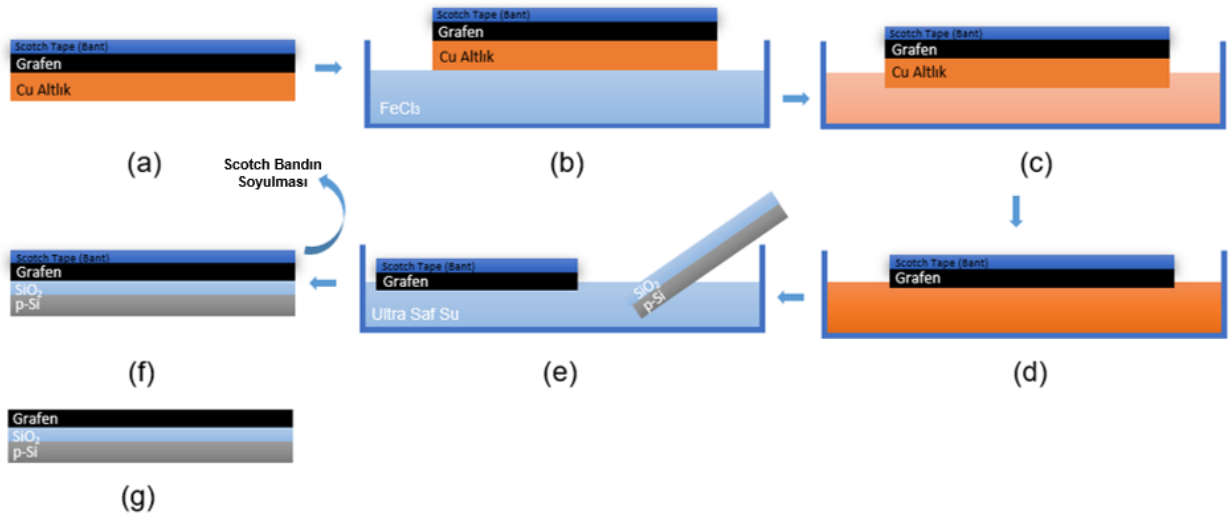
2. Materyal ve Yöntem

Öncelikle anisol ve aseton kullanılarak %4'lük 2 ayrı PMMA çözeltisi hazırlanmıştır. Ticari olarak satın alınan CVD ile bakır üzerine büyütülmüş grafen film (Sigma-Aldrich) üzerine aseton ve anisol ile hazırlanan PMMA çözeltileri döndürülerek kaplanmıştır. PMMA destekli ıslak transfer sürecinin temel adımları Şekil 1'deki gibi özetlenebilir.



Şekil 1. PMMA destekli ıslak transfer sürecinin temel adımları.

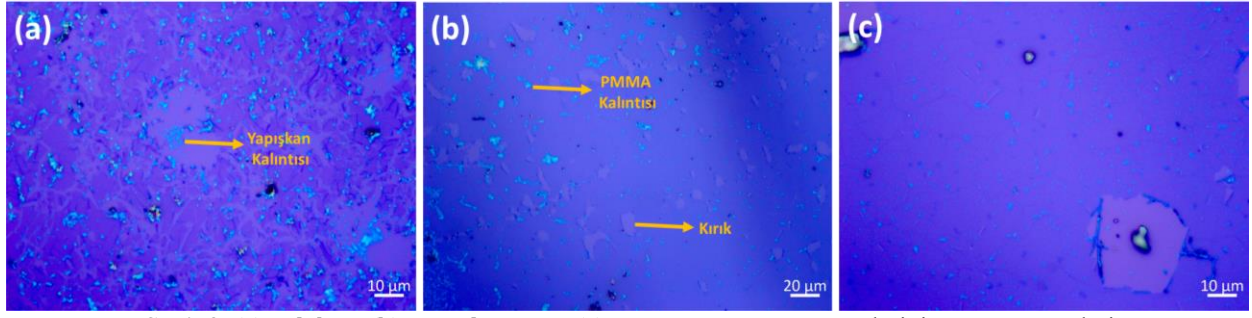
Aseton ve anisol ile hazırlanan PMMA ile kaplanan numuneler, Aseton-PMMA ve Anisol-PMMA olarak isimlendirilmiştir. Bildirinin devamında numuneler için bu isimler kullanılmıştır. Bunlara ek olarak başka bir numune yüzeyine PMMA yerine selobant yapıştırılmıştır. Selobant ile transferi gerçekleştirilen numunenin işlem adımları Şekil 2’de sunulmuştur. Selobant ile hazırlanan numune Selobant olarak isimlendirilmiş ve bildirinin devamında numune için bu isim kullanılmıştır.



Şekil 2. Selobant destekli ıslak transfer sürecinin temel adımları.

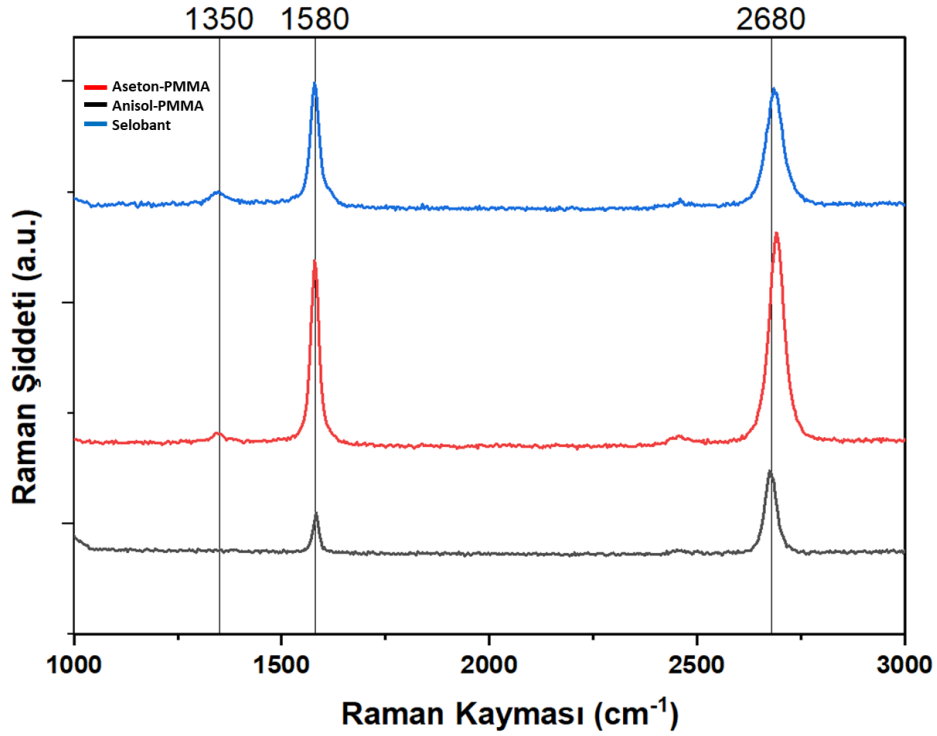
3. Deneyisel Sonuçlar ve Tartışma

Selobant, Anisol-PMMA ve Aseton-PMMA numunelerinin OM görüntüleri Şekil 3’deki gibi elde edilmiştir.



Şekil 3. (a) Selobant (b) Anisol-PMMA (c) Aseton-PMMA numunelerinin OM görüntüleri.

Şekil 3 incelendiğinde selobant ile aktarılan numunenin Anisol-PMMA ve Aseton-PMMA numunlerine kıyasla daha fazla kalıntı içerdiği ve grafen filmin çok fazla kırıldığı görülmüştür. Aseton-PMMA numunesinin diğer iki yönteme kıyasla daha az kırık ve PMMA kalıntısı içerdiği görülmüştür. Transfer sırasında, anisol ile hazırlanan PMMA tabakasının daha yumuşak olduğu ve aktarım sırasında kolayca zarar görebildiği gözlemlenmiştir. Anisol-PMMA numunesinin daha fazla kırık içermesi nedeninin bu olabileceği düşünülmektedir. Üç numunenin raman ölçümleri alındığında ise Şekil 4'te sunulan sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4. Selobant, Anisol-PMMA ve Aseton-PMMA numunelerinin raman spektrumları (Numuneler 1mW güçte 532 nm dalga boyunda lazer ışığı ile uyartılmıştır.).

Grafen D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) ve 2D ($\sim 2680 \text{ cm}^{-1}$) olarak adlandırılan üç ana pike sahiptir [9]. D piki, grafenin kusur yapısını ifade etmekte ve yok denecek kadar zayıf olması, grafenin kusur yoğunluğunun çok düşük olduğunu göstermektedir [10]. Şekil 4 incelendiğinde, D

piki numunelerde ihmal edilebilir seviyelerdedir. Ancak, selobant numune için piki nispeten daha belirgin olması numunenin diğerlerine kıyasla daha kusurlu yapıda olduğunu göstermektedir. G piki grafen, grafit ve karbon nanotüplerde görülen tipik bir piktir ve yapıdaki karbon bağlarını doğrulamaktadır [9-11]. 2D piki ise grafen tabakalarının katman kalınlığı hakkında bilgi vermektedir [10]. Dar, keskin ve şiddetli 2D pikleri grafen tabakalarının tek veya iki tabakalı olduğunu göstermektedir. Şekil 4 incelendiğinde Anisol-PMMA numunesinin diğerlerine kıyasla daha kalın olduğu görülmektedir. Bunun transfer sırasında oluşan katlanmalardan kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Aseton-PMMA numunesinin raman ölçümleri incelendiğinde, diğerlerine kıyasla kusur yoğunluğu ihmal edilebilecek seviyededir ve yaklaşık tek tabaka kalınlığındadır. OM görüntüleri ise diğerleri ile karşılaştırıldığında daha temiz ve sürekli filmler içerdiği görülmüştür.

Sonuç ve Öneriler

Grafen, optoelektronik ve elektronik uygulamalar için ilgi çekici bir malzemedir. Ancak, endüstriyelenebilmesi için uygun altlıklara başarılı biçimde kırılmadan, kırışmadan ve kirliliklerin en az seviyede olduğu biçimde aktarılabilmesi elzemdir. Bu çalışmada, grafenin ıslak transferinde PMMA çözücü ve destek katmanı seçiminin etkisi incelenmiş ve en iyi proses adımları oluşturulmaya çalışılmıştır. Öncelikle PMMA solüsyonunun hazırlanması aşamasında PMMA tozunun çözücüsü olarak anisol ve asetona kullanılan iki ayrı numune hazırlanmıştır. Ayrıca taşıyıcı destek katmanı olarak selobant kullanılan bir numune hazırlanmıştır. Her üç numune için ıslak transfer prosesinin diğer adımları aynıdır. Si/SiO₂ altlığa transfer edilen grafen filmlerin OM görüntüleri ve raman ölçümleri alınmıştır. Ölçümler incelendiğinde, Aseton-PMMA isimli numune için uygulanan ıslak transfer prosesi ile daha temiz, daha az kırık ve katlanma içeren bir film elde edildiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında asetona grafenin ıslak transfer prosesi için ideal bir çözücü olabileceği düşünülmektedir. Ancak, OM görüntülerinde bulunan az sayıdaki kırık ve PMMA kalıntılarının mümkün olduğunca azaltılması için proses adımları optimize edilmelidir.

Teşekkürler

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 122E569 Numaralı proje ile desteklenmiştir. Projeye verdiği destekten ötürü TÜBİTAK'a teşekkürlerimizi sunarız. Ayrıca, faydalı tartışmaları ve değerli yorumları için Prof. Dr. Tevhit KARACALI, Prof. Dr. Güven TURGUT ve Dr. Meltem GÖR BÖLEN'e teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynaklar

- [1] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D-E, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science 2004;306:666.
- [2] Wang J, Han J, Chen X, Wang X. Design strategies for two-dimensional material photodetectors to enhance device performance. InfoMat 2019;1:33.
- [3] Young RJ, Kinloch IA, Gong L, Novoselov KS. The mechanics of graphene nanocomposites: A review. Compos Sci Technol 2012;72(12):1459–1476.

- [4] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science* 2009;324(5932):1312–1314.
- [5] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park JS, Zheng Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nanotechnol* 2010;5(8):574–578.
- [6] Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, et al. Layer area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Lett* 2009;9(8):3087–3087.
- [7] Qing F, Zhang Y, Niu Y, Stehle R, Chen Y, Li X. Towards large-scale graphene transfer. *Nanoscale* 2020;12(20):10890–10911.
- [8] Wu, Z., Zhang, X., Das, A., Liu, J., Zou, Z., Zhang, Z., et al., Step-by-step monitoring of CVD-graphene during wet transfer by Raman spectroscopy. *Rsc Advances*, 2017;9(71):41447-41452.
- [9] Ni ZH, Yu T, Lu YH, Wang YY, Feng YP, Shen ZX. Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening. *ACS Nano* 2008;2(11):2301–2305.
- [10] Li Z, Deng L, Kinloch IA, Young RJ. Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres. *Prog Mater Sci* 2023;135:101089.
- [11] Paton KR, Despotelis K, Kumar N, Turner P, Pollard AJ. On the use of Raman spectroscopy to characterize mass-produced graphene nanoplatelets. *Beilstein J Nanotechnol* 2023;14(1):509–521.