



Grafen ve Grafit Spin Filtresi

Program Kodu: 1001

Proje No: 113F161

Proje Yürütücüsü:

Doç. Dr. Hüseyin KURT

Bursiyerler:

Mostafa Dadashbaba

Erdem Demirci

HAZİRAN 2017

İSTANBUL

Önsöz

Grafen tek atom kalınlığında grafitten elde edilen 2 boyutlu malzemedir. Bu malzeme ilk önce 2004 yılında Manchester Üniversitesinde Andre Geim ve Konstantin Novosolev tarafından yapraklama (exfoliation) yöntemi ile elde edilmiş ve elektronik özellikleri açısından birçok malzemeden daha üstün özellikleri olduğu bulunmuştur. Örneğin, elektriksel iletkenliği bakırdan daha yüksek ve elektron mobilitesi özellikle havada asılı saflığı yüksek grafen söz konusu olduğunda Silisyumdan çok daha yüksek değerlerde elde edilebilmektedir. Yüksek saflıkta grafende elde edilen bu bulgular araştırmacıları daha kolay üretim yollarını bulmaya sevk etmiştir ve Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) yöntemi ile Nikel ve Bakır folyolar ve ince filmler üzerinde karbon taşıyan bir gazın örneğin Metan gazının yüksek sıcaklıkta (~900-1000°C) kimyasal dekompozisyonu ile elde edilmiştir. Özellikle bakır içinde karbon atomlarının çözünürlüğü olmadığı için tek tabaka kalınlığında grafen üretimi bakır üzerinde mümkün olabilmektedir. Diğer katalistelerde örneğin Nikel içinde karbon atomları çözünemediği için çok daha fazla katmanlı birkaç tabakalı yapıların elde edilmesi mümkün olmaktadır.

Grafenin üstün elektronik özellikleri aynı zamanda spintronik uygulamalar açısından araştırmacıların dikkatini çekmiş ve çok uzun spin difüzyon uzunluğunun elde edilebileceğine dair teoriler ortaya konulmuştur. Spin filitreleme özelliği aynı zamanda spin vanası sistemi olarak da literatürde yer almaktadır ve 2 ferromanyetik elektrot arasına konulan manyetik olmayan bir ara tabakadan polarize edilmiş elektronların polarizasyonunu tamamen kaybetmeden ikinci ferromanyetik tabaka (analizör) tarafından algılanabilmesine bağlı olarak çalışmaktadır.

Spin difüzyon uzunluğu birçok iletken karakteristlik ortalama serbest saçılma mesafesinden (mean-free-path) daha uzundur, yani polarize elektronlar spinleri ters dönmeyen önce birçok çarpışma gerçekleştirebilirler. Bu açıdan bakıldığında grafen için bu uzunluğun çok uzun olması gerekmektedir. Bu projede grafen/grafit tabanlı spin filitreleri üretimi gerçekleştirilmiş ve spin sinyalinin 10 mikrometreden daha uzun mesafelerde iletimi oda sıcaklığında ve düşük sıcaklıklarda ölçülmüştür. Proje süresince grafen üretimi kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile gerek bakır gerekse Nikel ince filmler ve folyolar üzerinde üretilmiştir. Proje süresince literatürde gerçekleşen gelişmeler ışığında grafen üretim metodlarında değişiklikler yapılmış ve en kaliteli grafen tabakaları üretilmeye çalışılmıştır. Grafen tabakaları Raman spektroskopisi yöntemi ile karakterize edilmiştir.

Üretilen grafen tabakaları Si/SiO_x alttaş üzerine transfer edilmiş ve transfer edilen grafen tabakaları üzerinde mikrolitografi, plazma aşındırma ve ince film kaplama işlemleri ile spin filitreleri üretilmiş ve elektronik olarak ölçülmüştür.

İstanbul Medeniyet Üniversitesi yeni bir üniversite olduğu için Fizik Bölümünde doktora ve Yüksek lisans programları henüz açılmamıştır. Bu yüzden dışarıdan doktora öğrencisi bulmak gerekmiştir. Ancak projenin ilk 1 yılında projede çalışacak doktora öğrencisi bulunamamıştır. Bu süre içinde gerekli olan KBB sistemi ve manyetoelektronik ölçüm sistemlerinin satın alım ve kurulum işlemleri proje yürütücüsü tarafından gerçekleştirilmiştir. Proje süresince özellikle kullanılması planlanan Gebze Teknik Üniversitesindeki temiz oda çok uzun süre ideal durumlarda çalışmadığından mikro üretim çalışmalarının yapılması gecikmiştir. Bu gecikme sebebi ile 36 aylık projeye 6 ay ek süre talep edilmiş ve ek süre talebi onaylanmıştır.

Projede Yeditepe Üniversitesi Fizik Bölümünde doktora öğrencisi Mostafa Dadashbaba projenin 2. yılından itibaren bursiyer olarak görev almış ve grafen üretimi ve karakterizasyonu konularında 2.5 yıl süreyle bursiyer olarak çalışmıştır. Bu sürede kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile grafen üretimi ve Raman spektroskopisi ile optimizasyon çalışmaları yapmış, ince film büyütme tekniklerini öğrenmiş ve XRD ile film karakterizasyonu konularında tecrübe kazanmıştır. Gebze Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü Doktora öğrencisi Erdem Demirci projeye 22.04.2016 tarihinde katılmış ve projede mikrolitografi ve elektronik ölçüm konularında çalışmalar yaptığı gibi sputtering tekniği ile ince film üretimi, oksijen plazma aşındırma, grafen üretimi ve transferi konularında da tecrübe kazanmıştır. Erdem Demirci 02.09.2016 tarihinde doktorasını tamamlamış ve sonrasında projede postdoc olarak çalışmalara devam etmiştir. Projede öngörülen süre boyunca bursiyer çalıştırılması gerçekleşmemiştir bunun sebebi uygun bursiyer doktora öğrencisi bulunması zaman almıştır.

Proje sırasında akım düzleme paralel ve akım düzleme dik olarak yapılması planlanan çalışmalarda akım düzleme paralel olan örneklerde çok uzun elektrot aralığında lokal akım ölçümleri ile 10 mikrometrede spin sinyali ölçülmüştür. Bu sonuç literatürde raporlanan en uzun mesafelere yakın uzunluktadır. Burada belirleyici faktör gerek grafen kalitesi gerekse yapılan kontakların düzgün olmasına bağlıdır. Akım düzleme dik çalışmalarında ne yazık ki yapılan çalışmalar sonuç vermemiştir ve manyetorezistans yani spin sinyali ölçülemez. 2007 Yılında Karpan ve arkadaşlarının makalesinden yola çıkarak birçok araştırma grubu akım düzleme dik geometrisinde öngörülen spin filtresini üretmeye çalışmış ancak mevcut durumda bizim denemelerimiz sonuç vermediği gibi dünyadaki önde gelen araştırma grupları dahi bunu elde edememiştir. Örneğin Nobel ödüllü Albert Fert ve ekibi ancak 1 tabaka grafenden MgO tünel bariyeri de kullanarak yaptığı çalışmada (Applied Physics Letters **107**

(1), 012408 (2015)) çok düşük manyetorezistans gösterebilmişlerdir. Spin filitreleme özelliğinin akım düzleme dik durumlarda tahmin edildiği gibi çalışmamasının sebebi olarak Nikel ile grafen arasında güçlü kimyasal bağların arayüzde spin flip olasılığını çok artırması olarak tahmin edilmektedir.

Sonuç olarak, Tübitak tarafından 1001 programı kapsamında desteklenen bu projede çok uzun ($>10\mu\text{m}$) spin difüzyon uzunluğu grafen tabanlı spin filitrelerinde ölçülmüştür. Çalışma sonuçları bir makale halinde yazılmış AIP Advances e gönderilmiştir, ayrıca bu proje kapsamında elde edilen sonuçlar 62. Magnetism and Magnetic Materials (6 - 10 Kasım 2017 / Pittsburgh, ABD) konferansında ve NanoTR13 (22 - 25 Ekim 2017 / Antalya, Türkiye) konferanslarında sözlü sunum olarak sunulacaktır.

Proje kapsamında Kimyasal buhar biriktirme, Mikro litografi ve ince film kaplama, Raman spektroskopisi, X ışını yansıma ve difraksiyon teknikleri kullanılmıştır. Ayrıca bilgisayar kontrollü elektronik ölçüm konularında enstrman kontrolü Labview yazılı ile sağlanmış ve otomatik ölçümler gerçekleştirilmiştir. İki doktora öğrencisi bu konularda yetiştirilmiştir.

İÇİNDEKİLER

Önsöz	i
Şekil Listesi	v
Tablo Listesi.....	vii
Özet	viii
Abstract.....	ix
1. Giriş	1
1 Literatür Özeti	6
2 Gereç ve Yöntem.....	8
2.1 Kimyasal Buhar Biriktirme sistemi ile grafen üretimi.....	8
2.1.1 Katalist İnce Film Üretimi	8
2.1.2 Grafen Üretimi	10
2.1.3 Grafenin katalist yüzeyden ayrıştırılması ve alttaş üzerine transferi.....	12
2.1.4 Grafen karakterizasyonu	21
3 Magneto elektronik ölçüm sistemi	21
3.1 Elektromıknatıs kurulumu.....	21
3.2 Delta mod elektronik ölçüm sistemi	22
4 Spin filitresi üretimi.....	23
4.1 Mikrolitografi çalışmaları	23
4.1.1 Optik maske dizaynı ve üretimi.....	23
4.1.2 Litografi aşamaları.....	26
4.2 Tünel Bariyer ve Kobalt ince filmler ve kontak pad üretimi.....	30
5 Manyeto direnç ölçümleri ve sonuçlar	32
5.1 Örnek kontaktları ve ölçüm metodu	32
5.2 Labview kontrollü ölçüm.....	33
5.3 Sonuçlar ve gelecek çalışmalar	41
Ekler	42
A Proje Kapsamında Yayımlanmış Eserler	53
Kaynakça	55

Şekil Listesi

Şekil 1.1 Fe/MgO/Fe sisteminde spin filitrelemesinin elektron durum yoğunluğuna göre gösterimi	4
Şekil 1.2 Dik Grafen spin filitresinde Karpan ve arkadaşlarının hesapladığı tabaka sayısına bağlı manyeto-direnç.....	5
Şekil 2.1 Si/SiO _x alttaş üzerindeki Nikel ince filmin yüzey pürüzlülüğünü gösteren atomik kuvvet mikroskobu görüntüsü.....	9
Şekil 2.2 1000°C de ısıtılarak 1 saat boyunca Argon/Hidrojen karışımı altında ısıtılmış Si/SiO _x alttaş üzerinde büyütülmüş Nikel ince filmin atomik kuvvet mikroskobu görüntüsü.....	10
Şekil 2.3 İstanbul Medeniyet Üniversitesinde proje kapsamında grafen üretimi için kurulan Kimyasal Buhar Biriktirme Sistemi.....	11
Şekil 2.4 (a) Grafen büyütülmüş bakır folyo ferrik klorid veya ferrik nitrat çözeltisine daldırılmış hali (b) grafen tabakalı seyreltilmiş çözeltide suyun üzerinde (c) Grafenin alttaş üzerine transfer işlemi (d) alttaş üzerine transferi tamamlanmış grafen tabakası.....	14
Şekil 2.5 (sol) Elektrokimyasal delaminasyon düzeneği. 0.5M NaCl çözeltisi içindeki bakır folyo+grafen örneği -8V da tutulmakta. (sağ) Grafenin bakır folyonun iki tarafından da ayrıldığı ve NaCl çözeltisi üzerinde görülmektedir.	15
Şekil 2.6 Si/SiO _x alttaş üzerine transfer edilmiş grafen tabakalarının farklı ışık polarizasyonunda görülen optik resimleri.	16
Şekil 2.7 Atmosferik basınçta bakır ince film üzerinde üretilen grafenin Raman spektrum ölçümleri ve karşılık gelen optik mikroskop resimleri (A) Cu ince filmin üst yüzeyi (B) Kaldırılan Bakır tabakasının altındaki grafen (C) Bakır ince filmin maket bıçağı ile kesilmiş iç yüzeyi (D) kaldırılmış bakır filmin arka yüzeyi.....	18
Şekil 2.8 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) resimleri (a) Isıl işlem görmemiş Cu ince film (köşesi kaldırılmış), (b) 4×10^{-4} mbar basınçta 1000°C de ısıl işlem görmüş film c), 1×10^{-3} mbar basınçta 1000°C de ısıl işlem görmüş film, d) 2×10^{-2} mbar basınçta 1000°C de ısıl işlem görmüş film e) 1 bar (atmosfer) basınçta 1000C de ısıl işlem görmüş film f) 1.05 bar basınçta 1000°C de ısıl işlem görmüş film.....	19
Şekil 2.9 Si/SiO _x alttaş üzerinde büyütülmüş Cu ince filmlerin XRD ölçümleri. a – f Şekil 3.6 daki filmlerle aynıdır.	20
Şekil 2.10 (a) Şekil 3.6e deki Cu filmin çözünmesi ile elde edilen büyük grafen tabakasının optik mikroskop resmi. (b) bu grafen tabakasının Raman spektrumu.	20

Şekil 2.11 Tek tabakalı KBB ile büyütülmüş ve transfer edilmiş bir grafenin örnek Raman sprektrumu.....	21
Şekil 3.1 (sol) Manyeto elektronik ölçümlerin yapılması için laboratuvarımızda kurulan bipolar elektromıknatıs sistemi (sağ) 4 adet tungsten mikroprobların mikroskop altında görünümü. 22	
Şekil 4.1 3 aşamalı optik maske dizaynı.....	23
Şekil 4.2 Üretilen optik maskenin resmi.....	24
Şekil 4.3 Dik spin filitresi dizaynı orta noktası. Bu dizaynda akım 2 ferromanyetik elektrottan grafen aracılığıyla düzleme dik olarak geçmektedir. Siyah renkli bölge jonksiyon noktasıdır.	25
Şekil 4.4 Akım düzleme dik geometride ölçülen spin vanasının oda sıcaklığında manyeto direnç eğrisi	25
Şekil 4.5 Proje kapsamında Gebze Teknik Üniversitesinde Nanoteknoloji Enstitüsünde kullanılan Class 1000 temiz odanın resmi.	27
Şekil 4.6 Spin Filitresi üretim aşamaları.....	29
Şekil 4.7 (üst) SiO ₂ /Co/Al kalibrasyon örneğinin X ışını yansıması ölçümü (alt) üretilen filmlerin kalınlıkları ve yüzey pürüzlülükleri görülmektedir.	30
Şekil 4.8 (üst) SiO ₂ /Ti/Cu/Ti kalibrasyon örneğinin X ışını yansıması ölçümü (alt) üretilen filmlerin kalınlıkları ve yüzey pürüzlülükleri görülmektedir.	31
Şekil 5.1 Tel bağlayıcı ile bağlanmış 8 mikronluk bir spin filitresinin mikroskop altında görüntüsü. Kare kontakların büyüklüğü 200x 200 mikron. V+ , V-, I+ ve I- terminallerin bağlama şekli görülmektedir.....	33
Şekil 5.2 Labview ölçüm programının ekran görüntüsü.	35
Şekil 5.3 Oda sıcaklığında lokal ölçümde alınmış 10 mikron grafen kanalı olan spin filitresine ait manyeto direnç eğrisi.	35
Şekil 5.4 Düzlemsel spin filitrelerinin oda sıcaklığındaki Manyeto-direnç eğrileri.	39
Şekil 5.5 Oda sıcaklığında ölçülmüş grafen spin filitrelerinin $\ln \Delta R$ eğrisi ve Fert modeline uyguurulmuş düz eğri. Doğrunun eğimi $1/\text{spin difüzyon uzunluğuna eşittir.}$	40

Tablo Listesi

Tablo 1 Ni, NiFe, CoFe ve bakır katalist yüzeylerde üretilen en kaliteli grafen örneklerinin üretimi için deneysel koşullar.	12
Tablo 2 Düzlemsel spin filitreleri ve oda sıcaklığındaki manyeto direnç değerleri.	39

Özet

Spintronik elektron spinlerine bağlı akım ve elektrik potansiyellerini kullanarak manyetik sensör ve benzeri uygulamalarla günlük yaşamımıza girmiş bir teknoloji alanıdır. İlk olarak Albert Fert ve Peter Grunberg tarafından 1988 yılında geliştirilen bu teknoloji dev manyetorezistans gösteren aygıtlarla başlamıştır ve özellikle hard disk teknolojisinde birim alana daha yüksek yoğunlukta veri depolama teknolojisinin önünü açmıştır. Spin iletimi ve yüksek manyeto direnç değerleri bu teknoloji alanında önemli fiziksel parametrelerdir. Bu alanda Fe/MgO/Fe ve CoFe/MgO/CoFe epitaksiyel manyetik tünel eklemlerde 2004 yılında ilk defa gösterilen spin filitrelemesi birçok bilim adamını benzer olayı gösteren farklı sistemleri araştırmaya yöneltti. Bu eklemler hem bilimsel hem de teknolojik uygulamaları açısından çok önemlidir. Çünkü bu sistemlerde oda sıcaklığında çok yüksek manyetorezistans (>600%) elde etmek mümkündür ve bu rakam teorik hesaplamalara oldukça yakındır. Konuyla ilgili bilim çevrelerinde MgO tabanlı bu eklemlerin mevcut ve gelecek nesil yeni manyetik sensör, spin tork hafıza ve mikrodalga osilatör sistemlerinin tabanını oluşturacağı kanaati hakimdir. Gittikçe küçülen nano tünel eklemlerde rezistans $\times$ alan (RA) değeri yüksek frekans uygulamaları için sınırlayıcı faktördür, çünkü impedans eşitliğini sağlamak 100 nm den küçük tünel eklemlerde kolay değildir. Yüksek dielektrik özelliğinden dolayı MgO tünel bariyerlerini RA değerleri 1 ohm/ mikron karenin altında olacak şekilde büyütmek çok zordur. Alternatif spin filitreleme ve yüksek manyetorezistans sistemleri olarak, epitaksiyel [Ni (111) ve/veya Co(0001)]/grafen/[Ni (111) ve/veya Co(0001)] eklemleri teorik olarak 2007 yılında öngörülmüştür. Tamamen metalik olan bu sistemler sayesinde RA değeri çok daha iyi kontrol edilebilen nano aygıtları yapmak mümkündür. Ancak şimdiye kadar böyle bir sistem **henüz** deneysel olarak gösterilememiştir.

Grafen ve Grafit Spin Filtresi adlı bu proje kapsamında grafen tabanlı spin filitreleri kimyasal buhar biriktirme metodu kullanılarak büyütülen grafen kullanılarak üretilmiş ve manyetoelektronik ölçümleri yapılmıştır. Akım düzleme dik spin filitrelerinin üretimin bu proje süresinde manyeto direnç ölçümü yapılamadı. Üretilen sistemlerde özellikle Nikel grafen arayüzündeki spin saçılması kuvvetli olduğu için böyle bir sistemde henüz gerek bizim laboratuvarımızda gerekse dünyanın önde gelen spintronik laboratuvarlarında Karpan ve arkadaşlarının tahmin ettiği spin filitreleme özelliği gösterilememiştir. Ancak üretilen düzlemsel spin filitrelerinde spin sinyalinin 10 mikrondan daha uzağa taşınabileceği üretilen tek tabakalı grafen örneklerinde oda sıcaklığında lokal konfigürasyonda ölçülmüş ve gösterilmiştir. Bu değer dünyada önde gelen laboratuvarlarda elde edilen sonuçlara yakındır ve grafen tabanlı spin filitreleri uygulamaları için önemli bir sonuçtur.

Anahtar Kelimeler: spin filitrelemesi, spin vanası, manyetik çoklu tabaka, dev manyetorezistans, grafen

Abstract

Spintronics is a new field which utilizes electron spins in addition to its charge and enables magnetic sensor Technologies that are much more responsive than other types of magnetic sensors. This technology has enabled a lot of novel technologies since its discovery in 1988 and its discoverers Albert Fert and Peter Grunberg have been awarded Nobel Prize in Physics in 2007. The realization of spin filtering in epitaxial Fe/MgO/Fe, and CoFe/MgO/CoFe magnetic tunnel junctions in 2004 have intrigued many researchers to search for systems that might show similar electronic band filtering of spin polarized electrons. Such junctions are interesting from both physics and applications point of view, because very high magnetoresistance in excess of 600% at room temperature has been demonstrated, approaching the theoretical values. These junctions form the basis of highly sensitive sensors, microwave oscillators and high speed magnetic memories driven by spin torques. As the device dimensions continue to shrink below 100 nm the resistance $\times$ area (RA) product becomes a key parameter in tunnel junctions for high speed operation for impedance matching. Therefore MgO tunnel barrier-based devices have a limit in this respect, as their RA product cannot be reliably lowered below 1 ohm per micron square. An alternative system based on epitaxial [Ni (111) and/or Co (0001)] /graphene/[Ni (111) and/or Co (0001)] junctions are theoretically estimated to exhibit similar band filtering of spins and therefore high magnetoresistance in a fully metallic multilayer stack making the RA product more controllable. To this date, such a device remains to be demonstrated, as the growth of such a multilayer stack is rather challenging.

Graphene and Graphite Spin Filter project is both scientifically and technically challenging but at the same time a potentially high impact study with profound technological implications. For perpendicular spin filters we have manufactured graphene spin filters but unfortunately due to the strong chemical bonds between graphene and Nickel the spin flip occurs very strongly and we cannot measure the spin filtering effect. This is the case for both our laboratory and also the leading spintronics labs around the World. The prediction by Karpan and colleagues that the Nickel/ graphene system unfortunately does not produce spin filters. We realized planar graphene spin filters using graphene layers grown by chemical vapor deposition and we have demonstrated that spin signals can be transported to distances longer than 10 microns in local measurement geometry, which is very close to the values obtained in World leading spintronics labs.

Keywords: Keywords: spin filtering, spin valve, magnetic multilayers, giant magnetoresistance, graphene

1. Giriş

Spintronik elektron spinlerinin elektron yükü akışına bağlı akımdan farklı olarak belirli oranda polarize olmuş elektronların akımına ve bu akımın büyüklüğüne bağlı olarak değişimi inceler. Bu konuda öncü çalışmalar dev manyeto direnç (giant magnetoresistance GMR) olarak bilinen bir spin vanası veya filtresi üretilmesiyle 1988 yılında başlamış ve çalışmaların ilerlemesi ve hayatımızda çok önemli yer tutması sebebi ile 2007 yılında Nobel Fizik ödülü ile ödüllendirilmiştir. Nobel ödülü sahiplerinden Prof. Albert Fert, spin sinyalinin uzun mesafelere taşınabileceği karbon nanotüp ve grafen üzerinde özellikle çalışmalarını yoğunlaştırmış ve geleceğin malzemelerinden grafenin spintronik sensörlerde mevcut malzemelere göre çok daha uzun mesafelerde taşınabileceğini ortaya koymuştur.

Ferromanteyik metalik malzemelerde spini aşağı olan elektronların enerji bandı ile spini yukarı olan elektronların enerji bandı simetrik değildir. O nedenle Fermi seviyesine kadar elektronlarla doldurulduğunda spini yukarı olan elektronların sayısı spini aşağı olanlardan daha fazla olur. Çoğunluk (majority) ve azınlık (minority) diye elektronların iki kısma ayrılması sonucu malzeme net bir mıknatıslanma kazanır. Buna aynı zamanda spin polarizasyonu da denir. Bu malzemelerde spin flip (tepe-takla) olasılığının yüksek olması sebebiyle elektrik akım (elektronik transport) oda sıcaklığında kompleks bir şekilde gerçekleşir. Düşük sıcaklıklarda ise spin flip olasılığının çok düşük olması sebebiyle akım iki farklı kanal üzerinden gerçekleşmektedir. Bu özellik ilk olarak Mott tarafından 1936 da teorik olarak hesaplanmış ve 1960 larda Fert ve Campbell tarafından demir ve nikel tabanlı alaşımlarda deneysel olarak gösterilmiştir. Bu model iki akımlı seri rezistans (2-current series resistor) modeli olarak bilinmektedir ve günümüzdeki spintronik aygıtların çalışma prensiplerinin anlaşılmasına ışık tutmuştur.

En basit spintronik aygıt olan spin vanası iki tane koersivitesi birbirinden farklı olan ferromanyetik (F) ince filmin bir normal metal (N) veya yalıtkan bir tünel bariyer(T) ile ayrılmış (aralanmış) halidir. Sırasıyla $F_1/(N \text{ veya } T)/F_2$ şeklinde gösterilebilen bu sistemlerde aynı akımın çok katmanlı bütün tabakalardan düzleme dik (current-perpendicular to plane (CPP)) olarak geçer ve ilk manyetik tabakadan geçen elektronlar polarize olmuş olurlar. Elektronla aradaki normal metal veya tünel bariyerden ve arayüzlerden geçerken sahip oldukları polarizasyonun tamamını veya bir kısmını diğer manyetik tabakaya taşıdıkları takdirde cihazın rezistansı bu iki manyetik tabakanın lokal manyetizasyonlarının arasındaki açığa bağlı olarak değişir. Genel olarak en yüksek rezistans bu açının 180 derece olduğu antiparalel (AP) durumda ve en düşük rezistans da 0 derece olduğu paralel (P) durumda

elde edilir. Manyetorezistans $MR=[R(AP)-R(P)]/R(P)$ olarak tanımlanır. Aradaki malzeme normal metal ise dev(giant) manyetorezistans (GMR) tünel bariyer ise tünel manyetorezistans (TMR) olarak adlandırılır.

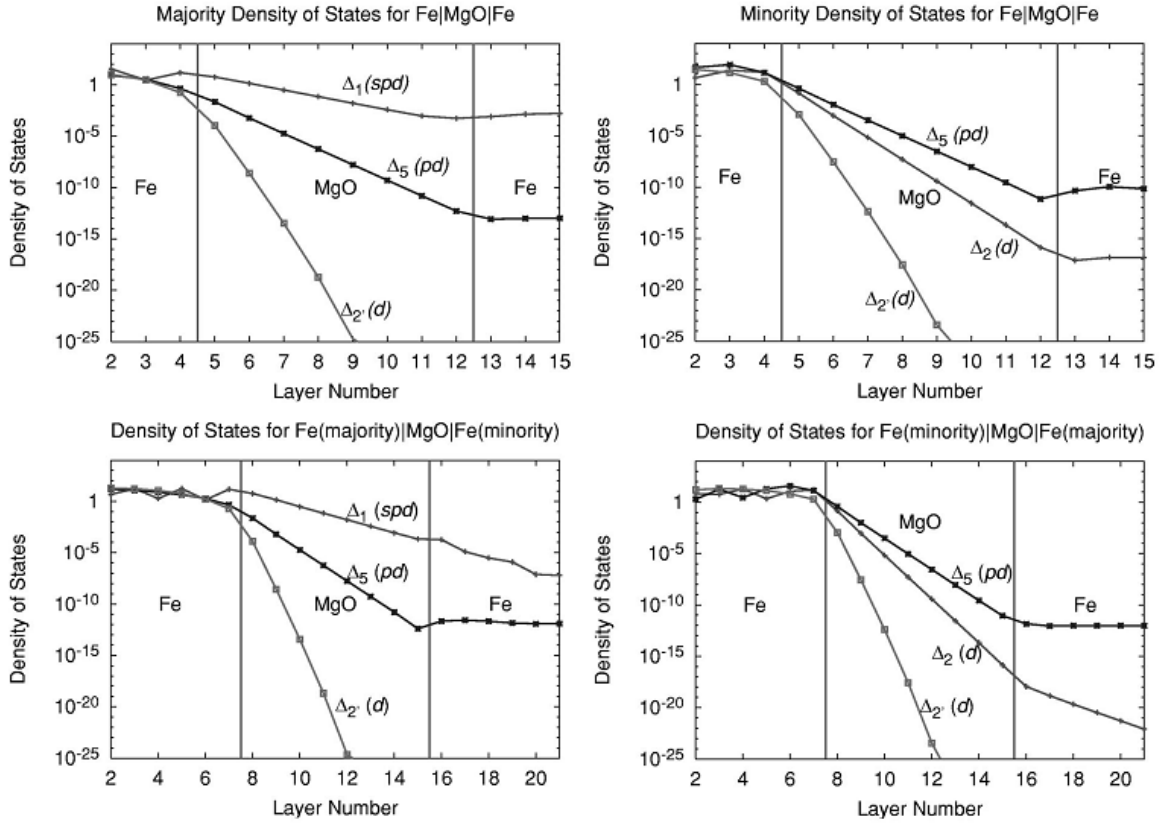
Bu konudaki öncü çalışmalar 1988 yılında Albert Fert ve Peter Grünberg tarafından yapılmış ve 2007 Nobel Fizik ödülüne layık görülmüştür. GMR ve TMR tabanlı sensörler hard disklerde yüksek yoğunluktaki verilerin güvenli olarak okunabilmesini sağlamış ve büyük ölçüde hızlı veri kaydını ve erişimini ekonomik hale getirerek kişisel dijital elektronik cihazların ve internet kullanımının yaygınlaşmasının önünü açmıştır[1].

GMR sistemlerinde manyetorezistans ilk olarak Mott'un iki akımlı seri rezistans modeli ile açıklanmıştır. Bu modelde düşük sıcaklıkta spin-filip saçılması (tepe-takla olarak saçılma) çok az olduğundan toplam akım paralel bağlı gibi modellenen aşağı ve yukarı spin kanallarına dağılır. Her bir kanaldaki rezistans ise tabakaların ve arayüzlerin rezistanslarının seri halde bağlandığını kabul ederek bunların toplamından bulunur. Bu basit model CPP konfigürasyonuna doğrudan uygulanabilir, fakat genel olarak spin karışmasını ve spin ters dönme saçılımını dikkate almadığından ancak düşük sıcaklıklarda deneysel verilerle uyumluluk gösterir. Valet ve Fert daha sonra ferromanyetik metallerde spin difüzyon uzunluğunu hesaba katarak iki akımlı seri rezistans modelini modifiye etmiş ve sonraki aşamalarda da normal metallerdeki GMR'ın normal metal kalınlığı/spin difüzyon uzunluğu oranına bağlı exponensiyel ilişkisini modellemiştir. Burada en önemli bulgu normal metallerde spin difüzyon uzunluğunun ortalama serbest yol (mean free path) dan daha uzun olmasıdır (bakır, alüminyum ve gümüş gibi elementlerde 500 nm - 1µm e ulaşabilir). Normal ve ferromanyetik metal film kalınlıklarının GMR spin vanasında kullanılan kalınlıklarından çok büyük olması durumunda ise Valet Fert denklemi iki akımlı seri rezistans modeli ile aynı hali alır.

Manyetik tünel jonksiyonlarda ise ilk teorik model olan Julliere modeli TMR'ı sadece ferromanyetik elektrotların spin polarizasyonlarının difüzyon oranları ile hesaplar. Bu modele göre $TMR = 2P_1P_2/1-P_1P_2$ olarak tanımlanır. Burda $P_{1(2)}$ birinci (ikinci) ferromanyetik elektrotların difüzyon spin polarizasyonudur ve $P = D^\uparrow(E_F)-D^\downarrow(E_F)/D^\uparrow(E_F)+D^\downarrow(E_F)$ olarak tanımlanır. Burada $\downarrow(\uparrow)$ minorite (majorite) elektronları belirtir, $D(E_F)$ ise Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu (density of states, DOS) dur. Normal durumlarda yüksek MR yüksek spin polarizasyonu olan ferromanyetik metallerle elde edilebilir.

TMR spin polarizsyonuna bağlı olduğu gibi çok özel konfigüre edilmiş (yapılandırılmış) epitaksiyel eklemlerde spin bant filitrelemesine de bağlı olabilmektedir. Bunun şu anda tek çalışan rneği MgO (001) kristal tünel bariyerli bcc ferromanyetik elektrotlarla (Fe veya CoFe) yapılan tünel jonksiyonlardır. Bu sistemdeki minorite ve majorite spinlerin tünelleme olasılığı paralel ve antiparalel konfigürasyonda birbirlerinden çok farklı olup minorite spinleri antiparalel konfigürasyonda neredeyse tamamen filitrelemektedir. Bunun sonucu olarak çok yüksek manyetorezistans elde edilebilmektedir. Bu teknoloji quantum tünellemesinin oda sıcaklığında çalışan çok özel bir örneğidir ve birçok teknolojik uygulamanın da temelini oluşturmaktadır. Bunların en önemlileri yüksek hassasiyete sahip manyetik sensörler ve yüksek yoğunlukta veri depolama ve hafıza sistemleridir.

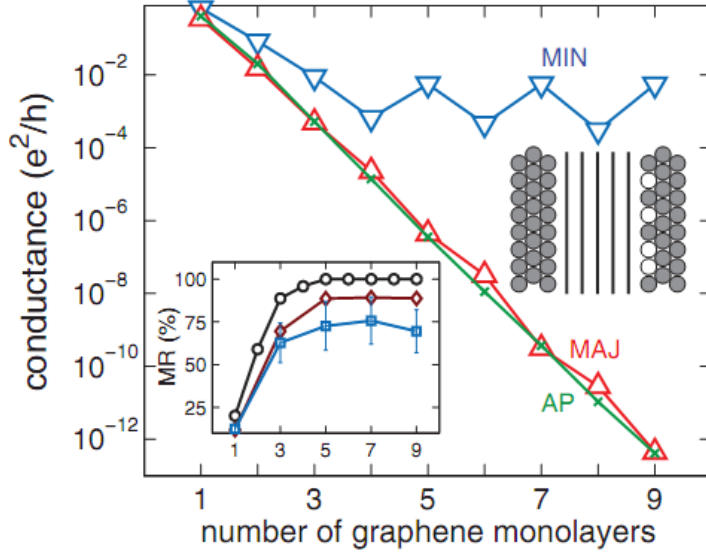
Bu sistemde tünelleme olasılığı ilk olarak 2001 de Butler [2] ve Mathon [3] tarafından hesaplanmış ve %1000 in üzerinde manyetorezistans tahmin edilmiştir. Aşağıdaki figürde Fe /MgO /Fe jonksiyonunda minorite ve majorite elektron durum yoğunlukları (density of states) MgO kalınlığına bağlı olarak gösterilmiştir. Δ_1 simetrisine sahip majorite spinler MgO dan efektif olarak tünel edebilirken Δ_5 ve Δ_2 simetrisine sahip minorite spinler neredeyse tnellenememektedir. Sonuç olarak elektronlar paralel konfigürasyonda çok az kayıpla tnellenebilirken antiparalel durumda çok az oranda tnellenebilmektedir ve efektif olarak spinleri tümüyle filitrelemektedir.



Şekil 1.1 Fe/MgO/Fe sisteminde spin filitrelemesinin elektron durum yoğunluğuna göre gösterimi

Bu özelliği sayesinde MgO tünel bariyerli sistemlerde çok yüksek manyetorezistans elde edilebilmektedir. Şimdiye kadar %600 oranında MR oda sıcaklığında gösterilmiş en yüksek değerdir. MgO kalınlığı arttıkça spin filitreleme daha da artmaktadır. Dolayısıyla MgO kalınlığı azaldıkça MR da azalır. Spin tork aygıtlarında düşük rezistans $\times$ alan (RA) gerekmektedir, çünkü spinleri ters döndürme (switching) için gerekli olan açıl momentum transferi yüksek akım yoğunluğu gerekmektedir. Düşük RA a sahip jonksiyonların üretimi teknik olarak zor ve limitlidir. Bu yüzden benzer spin filitrelemesi ile yüksek MR elde edilebilecek sistemler araştırılmaktadır.

Grafen son yılların fiziksel ve teknolojik açıdan da en yeni ve önemli malzemelerindendir. Karpan ve arkadaşları Fe /MgO/ Fe sistemindekine benzer bir spin filitreleme olayını tight binding metodu ile hesaplamış ve Ni/ Grafen/ Ni ve Co/ Grafen/ Co epitaksiyel sistemlerinde %100 MR tahmin etmiştir [4]. Asağıdaki figürde görüldüğü üzere böyle bir sistemde spine bağlı iletkenlik grafen tabaka sayısına bağlıdır ve sadece 5 tabakadan sonra %100 MR elde edilebilir.



Şekil 1.2 Dik Grafen spin filtresinde Karpan ve arkadaşlarının hesapladığı tabaka sayısına bağlı manyeto-direnç.

Grafen 2 boyutlu tek tabaka halinde sp^2 bağlı bir karbon allotropu olup doğrusal dispersiyona sahiptir. Çok tabakalı grafen ve/veya grafit ise kristalografik ab düzleminde yüksek c yönünde ise düşük iletkenliğe sahip anizotropik bir metaldir. MgO tünel bariyerlere göre eklem rezistansı grafen kalınlığını kontrol ederek düşük RA değerlerinde daha kolay sağlanabilir. Grafenin kristal birim hücre (unit cell) parametreleri $a = 2.46 \text{ Å}$, $c = 6.708 \text{ Å}$ dur ve kristalografik ab düzleminin fcc kristal yapıya sahip bir malzemenin (111) yönünde birebir örtüşmesi için fcc kristalin birim hücre sabiti $2.46 \times \sqrt{2} = 3.48 \text{ Å}$ civarında olması gereklidir. Bu kriterle uygun en yakın malzemeler fcc nikel, hcp kobalt ve fcc bakırdır. Dolayısıyla bu metallerin grafen ile çok iyi bir epitaksiyel uyum göstermesi mümkündür.

Bu güne kadar, birkaç tabakalı grafen nikel ince film üzerinde büyütülmüş fakat tek tabaka kalınlık kontrollü tekrarlanabilir şekilde sadece bakır üzerinde büyütülen grafende elde edilmiştir. Bunun sebebi bakırda karbon çözünürlüğünün düşük olmasıdır. Nikel de ise durum farklı olup yüksek miktarda karbon çözülüp kalın bir grafit tabakası oluşturmak mümkündür. Hızlı soğutma ve karbon miktarını kontrol edebilecek büyütme sistemlerini kurmak grafen kalınlığını kontrol etmek için gereklidir. Saf Co ve Ni ile birlikte CuNi, CuCo, CoNi, sistemleri arayüzlerde kullanılarak grafen ile aralarındaki mesafe ve dolayısıyla bağ enerjisi kontrol edilebilir. Arayüzlerdeki spin saçılımı manyetorezistans üzerinde önemli etkiye sahiptir ve bunun epitaksi kalitesine ve arayüzdeki bağ enerjisine olan ilişkisi fiziksel

bir problem olup grafende spin transportu hakkında anlayışı artıracak ve uygulamaya yönelik özelliklerin anlaşılmasını sağlayabilir[5].

Bugüne kadar yapılmış çalışmalarda akım düzleme dik konfigürasyonunda grafen spin filitreleri üretilmiş ancak tahmin edilen yüksek oranda spin filitreleme özelliği bu projede de dahil olmak üzere henüz gösterilememiştir. Grafen anizotropik bir iletken olup düzleme paralel ve dik yönlerde farklı elektriksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Akım düzleme dik çalışmalarda 2 ana problem öne çıkmaktadır. Birinci problem grafen üretimi sırasında kullanılan ince filmlerin yüzey pürüzlülüğünün yüksek sıcaklık dolayısı ile aşırı artmasıdır. İkinci problem ise grafenin Nikel ve kobalt atomları ile yaptığı kuvvetli kimyasal bağlar arayüzeyde spin taşınımı sırasında spin hafızasının kaybına neden olmasıdır. Epitaksiyel yapıda çok düzgün yüzeylerin elde edilmesi bu fenomenin gerçekleşmesi için çok önem arz etmektedir. Mevcut durumdaki çoklu tabaka üretim yöntemleri ile henüz ideal katman yapıları ve arayüzler elde edilememektedir. BU şu anda temel bir sorundur. Bu konuda yapılan en yakın çalışmalar Albert Fert' in [6] grubu tarafından yapılmıştır, ancak bu çalışmada da sözkonusu spin filitresi tamamen grafen tabanlı değildir, tünel bariyer olarak hibrit AlOx ve grafen tabakası kullanılarak elde edilen sonuçlar da Karpan ve arkadaşlarının hesaplarından oldukça uzaktır ve normal AlOx tünel bariyer sistemlerine yakın manyeto direnç göstermektedir.

Akım düzleme paralel ölçümlerde ise çok uzun mesafelere (16 mikron) spin sinyalinin taşınımı oda sıcaklığında lokal olmayan geometride gerçekleştirilmiştir.[7] Bu çalışma sırasında da proje ekibinin çalışmaları sonucu 10 mikron mesafede spin sinyalinin lokal geometride ölçülmüştür.

1 Literatür Özeti

Grafit ve grafenin manyetik özellikleri uzun zamandır bilim adamlarının üzerinde çalıştığı konulardandır[8-10]. Grafenin kenarlarındaki simetrisi bozulan karbon atomları manyetik momente sahiptir ve ferromanyetik etkileşim göstermektedir[9]. Nano grafen parçaları dağınık olarak bir araya geldiğinde oda sıcaklığında ferromanyetik özellik göstermektedir. Bu ve benzeri gelişmeler çok küçük grafen parçalarını ve şeritlerini (nano ribbon) spintronik açıdan önemli hale getirmiştir. Atomik seviyede bakıldığında aslında bir grafen şeriti çok küçük ve ideal düzlemsel bir spin vanasını andırmaktadır[8]. Şeritin kenarlarındaki atomlar ferromanyetik elektrotlar ve aradaki grafen ise normal metal olarak kendiliğinden mükemmel bir spin vanası ve spin filitresi oluşturabilmektedir[11]. Fakat bu özellik çok düşük sıcaklıklarda mümkün olup teknolojik uygulamalar açısından çok ilginç değildir.

Karbon nanotüpler ve grafen, düzlemsel spin vanalarında[12, 13] metalik aralayıcı olarak kullanılmış ve 1 mikrondan daha uzun spin difüzyon uzunluğuna sahip oldukları manyetorezistans ölçümleri ile [14], ve uzun spin ömrüne sahip oldukları Hanle olayı ölçümlerinde deneysel olarak gösterilmiştir[15, 16]. En son olarak SiC üzerinde büyütülen grafende düşük sıcaklıkta 100 mikrondan daha uzun spin difüzyon uzunluğu ölçülmüştür[17]. Çok uzun spin difüzyon uzunluğu karbonun düşük atom numarası ve dolayısıyla zayıf spin-orbit etkileşiminin bir sonucudur[9]. Düzlemsel grafen ve karbon nanotüplü spin vanalarında çok düşük manyetorezistans elde edilmiştir. Bunda en büyük etkenlerden birisi ferromanyetik metalik elektrot ile grafen arayüzündeki yoğun difüzyif spin dönme saçılmasıdır. Bu ve benzeri grafen tabanlı spin vanaları üzerinde yapılmış çalışmalar bir review makalesinde detaylı olarak anlatılmıştır[18].

Karpan ve arkadaşları 2007 yılında aynı MgO manyetik tünel bariyerlerde görülen bir spin filitreleme fenomeninin benzerini Ni/Grafen/Ni epitaksiyel sisteminde hesaplamış ve 5 tabaka kalınlığındaki grafen için %100 manyetorezistans tahmin etmiştir[4, 19, 20]. Bu sistem metalik olmasına ve Ni/grafen arayüzündeki etkileşimlere rağmen minorite spin bant filitreleme özelliğini göstermektedir. Spin filitrelemesi normal spin vanalarından farklı farklı olarak polarize elektronları epitaksiyel birçoklu tabakadan elektronik olarak filitrelemesi ile gerçekleşir ve bu fenomenin şu anda çalışan tek örneği MgO tabanlı manyetik tünel jonksiyonlarıdır. MgO tabanlı jonksiyonlar kuvantum tünellemesine bağlı çalıştığından arayüzlerde ciddi miktarda saçılım olmamaktadır. Benzer spin filitreleme özelliği baryum titanat ve strontiyum titanat da tahmin edilmiş, ancak şimdiye kadar sadece MgO bariyerleri ile gerçekleştirilebilmiş ve spintronik cihazlarda kullanılmaya başlanmıştır[21]. Grafen kristalografik ab düzleminde çok iyi iletken fakat kristalografik c yönünde iletkenliği çok düşük bir anizotropik iletken olup semi metalik özellik gösterebilmektedir[22]. Epitaksiyel uygunluk içinde gerçekleşebileceği bir jonksiyon Ni ve Co tabakaları ile örgü uyumu olduğundan bu sistemler çalışmalarda öne çıkmıştır. Grafen tabakalarının kontrollü olarak büyütülmesi özellikle birkaç tabakadan sonra oldukça zordur ve hala günümüzde bu seviyede katman sayısı kontrolü gerçekleştirilememiştir.

Tek tabaka grafen tünel bariyer gibi çalışabilmekte ve elektron tünellemesine yol açmaktadır. Elektron tünellemesi ile ilgili çalışmalar özellikle kontağa bağlı direnç değişimleri göz önüne alınarak birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir[23, 24]. Hatta bazı durumlar grafenin kendisini tünel bariyer olarak kullanıp Silisyuma spin enjeksiyonu gerçekleştirilmiştir [25]. Grafen tabanlı spin filitreleri genellikle lokal olmayan (non-local) olarak tabir edilen geometride ölçülmüştür, ve bu geometri sadece saf spin polarize akımın karşı elektrod

tarafından analizi ile sağlanmaktadır. Bu ölçüm tekniği birçok spintronik uygulamada daha iyi sonuç verdiği için tercih edilmiştir. İlk spin filitresi çalışmasında Albert Fert in grubunda lokal ölçüm metodu kullanılmış ancak sadece 2 mikron uzunluğundaki kanallarda spin filitrelemesi gözlenmiştir[17]. Daha sonraları yapılan çalışmalar genellikle non lokal olan geometride yapılmıştır. Şu ana kadar literatürde en uzun grafen spin difüzyon uzunluğu KBB ile üretilen grafende 16 mikrometre olarak non-lokal geometride ölçülmüştür ve manyeto direnci negatiftir. Albert Fert in ilk lokal spin filitresindeki ölçüm de pozitif manyeto direnç ölçülmüştür. Grafen spin difüzyon uzunluklarının ölçülmesinde aynı zamanda Hanle olayı da kullanılmış ve spin örü ölçülmüştür. Hanle olayı sonuçlarına göre elde edilen gerçek spin difüzyon uzunlukları ve spin ömürleri grafen için oldukça düşük bulunmaktadır. Bunun sebebi olarak da en son yapılan teorik çalışmalarda kontak direncinin önemli bir etkisi olduğu anlaşılmıştır[5, 26].

Grafen tabanlı spintronik aygıtlar dünyanın önde gelen spintronik laboratuvarları tarafından araştırılmaya devam edilmektedir. Mevcut durumda 2 boyutlu grafen elektrotlara en iyi spin enjeksiyonu sağlama yolu alüminyum oksit tünel bariyerlerle elde edilmektedir. Metal ferromanyetik elektrod ve tünel bariyerinin akıllı bir kombinasyonu ilse daha iyi spintronik aygıtların yapılması hedeflenmektedir[24].

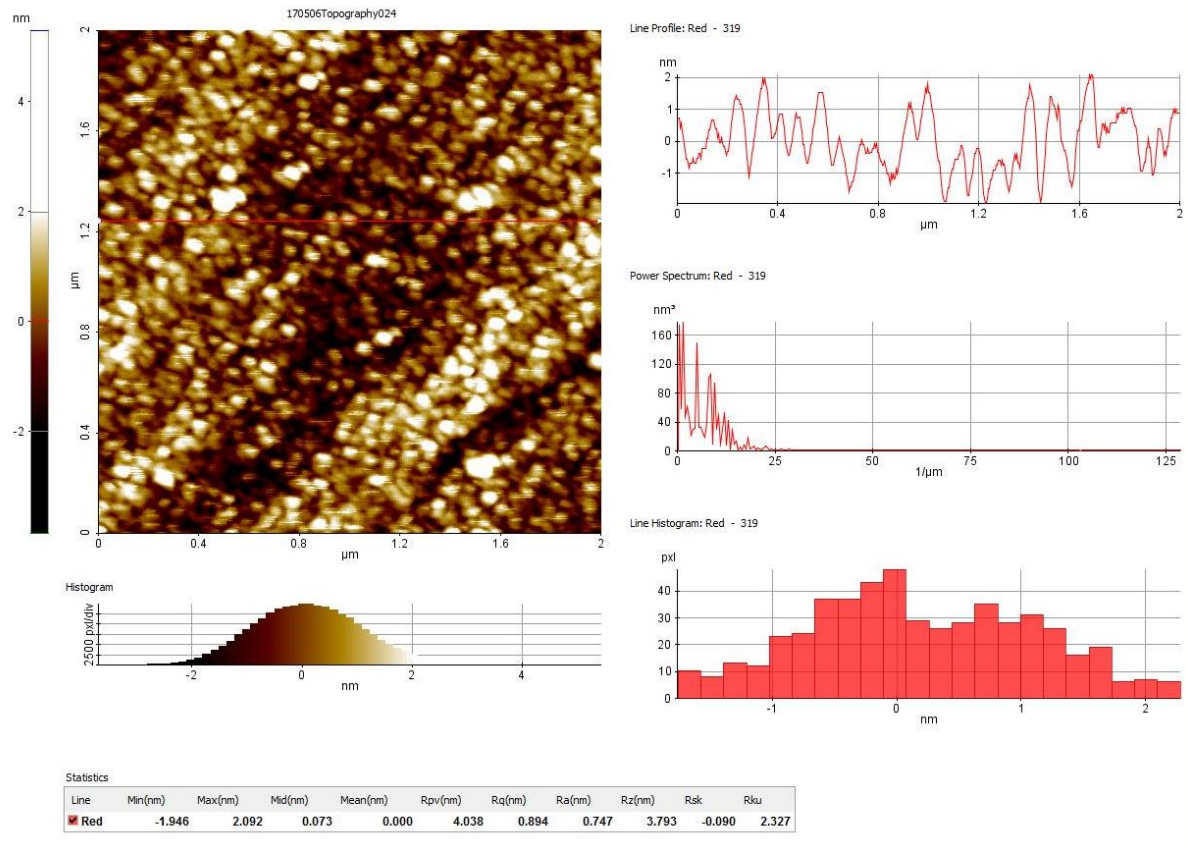
2 Gereç ve Yöntem

2.1 Kimyasal Buhar Biriktirme sistemi ile grafen üretimi

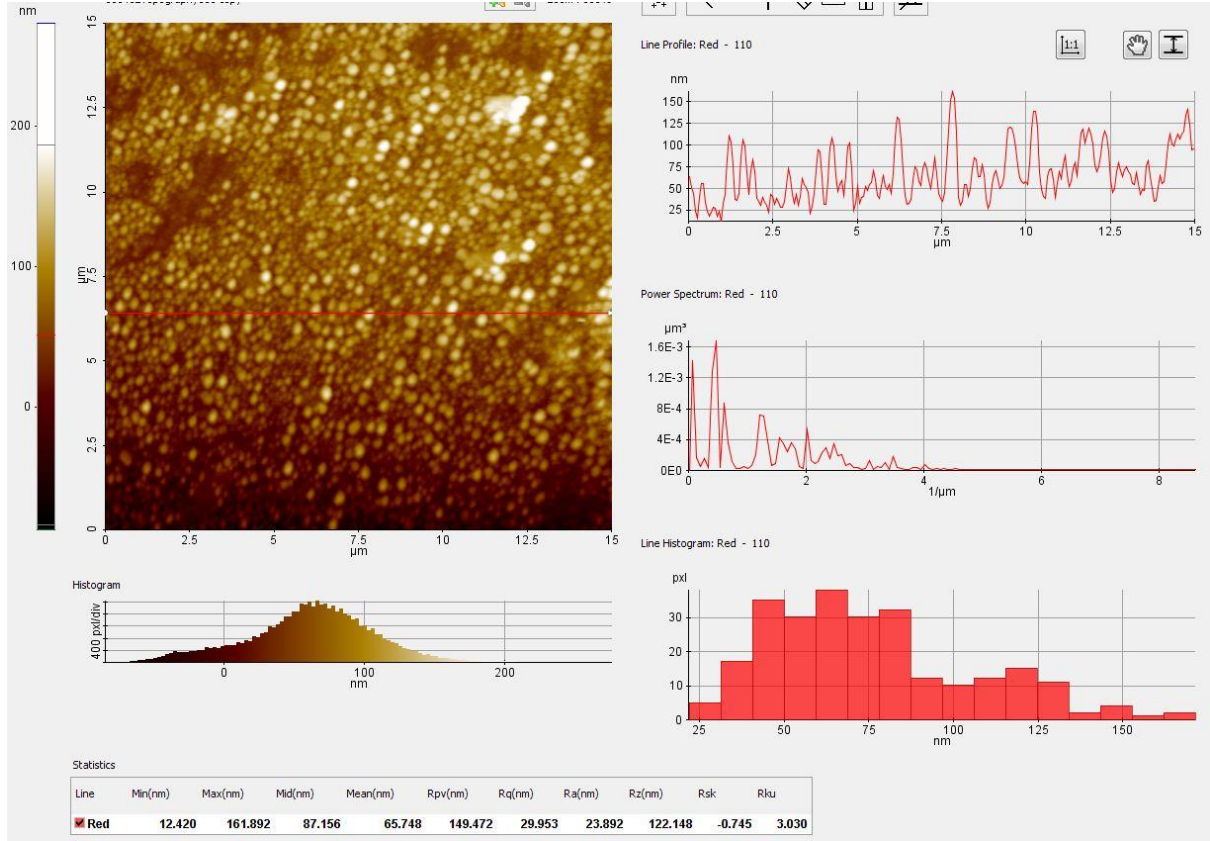
2.1.1 Katalist İnce Film Üretimi

Grafen üretimine başlamak için grafenin kristal yapısı olan altıgen yapıdaki kristal yapısına uygun bir katalist ince filmin hazırlanması gerekmektedir. Bu filmler kristal örgü sabiti grafeninkine uygun olan Ni, Co ve Ni₅₀Co₅₀ ve Ni₈₁Fe₁₉ alaşımları ile birlikte Cu ve NiCu alaşımı ince filmlerden de oluşabilmektedir. Proje kapsamında özellikle akım düzleme dik olarak yapılması öngörülen çalışmalarda Si/SiO_x alttaşlar üzerinde yaklaşık olarak 300 nm kalınlığında Ni, Ni₈₁Fe₁₉ ve Ni₅₀Co₅₀ filmler Argon plazma ile saçtırma (sputtering) yöntemi ile İstanbul Medeniyet Üniversitesinde kurulu bulunan ince film kaplama cihazında alttaş oda sıcaklığındayken üretilmiştir. Üretilen filmlerin yüzeyleri ilk üretildiği anda pürüzlülüğü yaklaşık olarak 1-1.5nm rms değerlerinde olarak büyütülebilmıştır (Şekil xx). Grafen büyütülmesi için 1000C de ısıt işlem görmüş filmlerin yüzey pürüzlülüğü 20-30 nm rms değerine kadar çıkmaktadır (Şekil xx), bunun sebebi mikrobeyutlardaki polikristal taneciklerin yüksek sıcaklık etkisi ile büyümesi ve yatay yüzeyde birbirlerinden ayrılarak daha büyük tanecikler oluşturmasıdır. Bu yüksek pürüzlülük özellikle aygıt üretimi için

dezavantajdır.



Şekil 2.1 Si/SiO_x alttaş üzerindeki Nikel ince filmin yüzey pürüzlülüğünü gösteren atomik kuvvet mikroskobu görüntüsü.

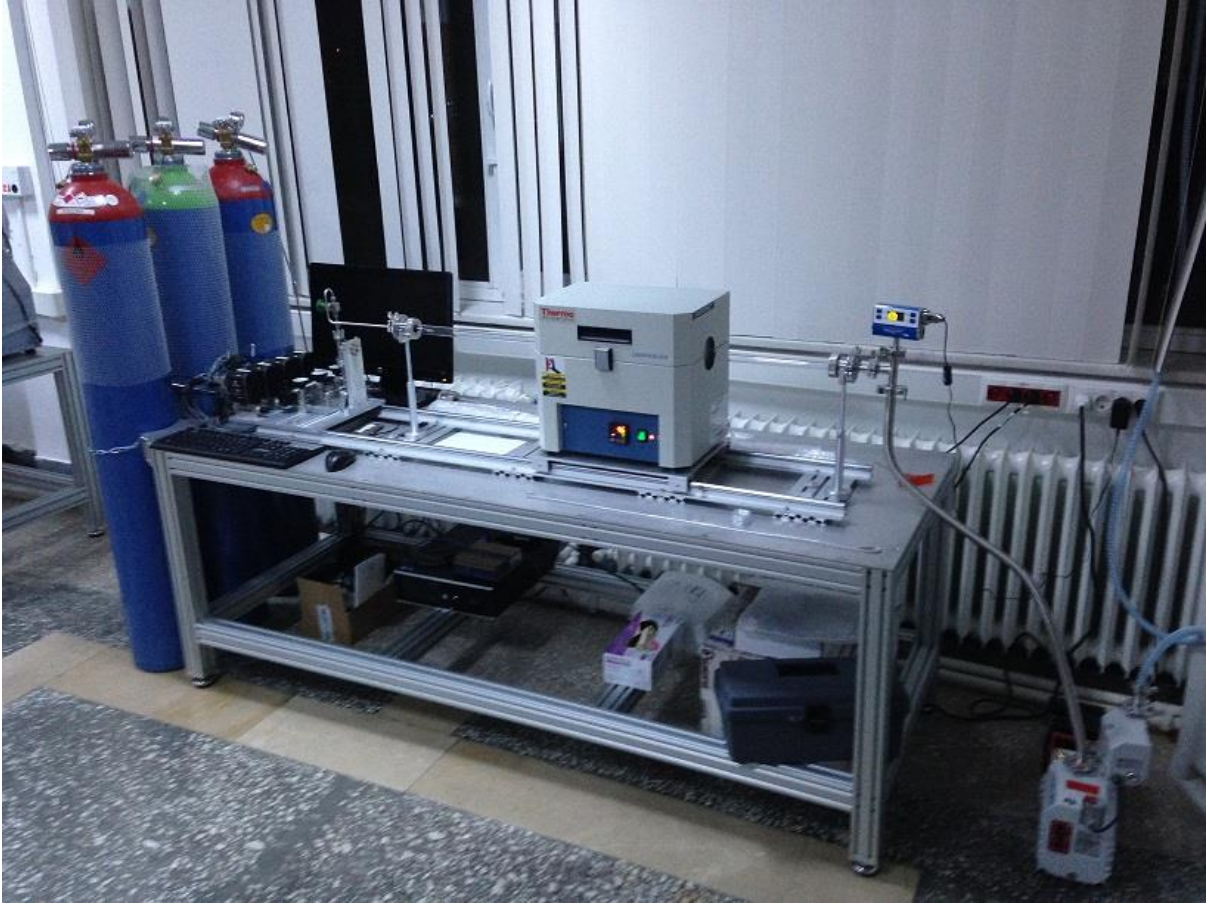


Şekil 2.2 1000°C de ısıtıl işlem görerek 1 saat boyunca Argon/Hidrojen karışımı altında ısıtılmış Si/SiO_x alltaş üzerinde büyütülmüş Nikel ince filmin atomik kuvvet mikroskobu görüntüsü.

2.1.2 Grafen Üretimi

Kimyasal buhar biriktirme (KBB) (Chemical Vapor Deposition) yöntemi yarı iletken üretim yöntemlerinden biri olup karbon allotroplarının da üretildiği bir ince film kristal büyütme tekniğidir. Grafen üretimi ilk önce Nikel katalist ince filmler üzerinde gerçekleştirilmiş olup daha sonra Ir, Cu, Co gibi katalist malzemeler üzerinde de gerçekleştirilmiştir. Grafenin büyümesi için altıgen yapıdaki 2 boyutlu grafenin örgü sabitinin büyütüldüğü metalik tabakanın yüzeyindeki örgü sabitine veya büyütüldüğü yüzeydeki atomlar arası mesafeye uygun olması gerekmektedir. Bu sayede katalitik olarak hidrojen atomlarından ayrılan karbon atomları yüzeyde grafen oluşumunu başlatmaktadır.

Tek tabakalı grefen grafitten bant ile ayırma yoluyla çok zor elde edilmektedir ancak KBB yöntemiyle özellikle bakır üzerinde kolaylıkla elde edilebilmektedir[27].



Şekil 2.3 İstanbul Medeniyet Üniversitesinde proje kapsamında grafen üretimi için kurulan Kimyasal Buhar Biriktirme Sistemi

Proje kapsamında grafen üretimi 300nm kalınlığında Nikel ince filmler üzerinde üretilmiştir ve üretilen filmlerin karakterizasyonu sonucunda tamamen tekrarlanabilir sonuçların alınması yani grafen kalınlığı ve kalitesi gibi parametreler çok tekrarlanabilir olmamıştır. Nikel üzerinde yapılan grafen üretim çalışmaları dik spin filitreleri için tasarlandı ancak yüksek sıcaklığın etkisi ile sputtering ile bütütülen Nikel ince filmlerin yüzey pürüzlülüğü oldukça fazla olduğu görüldü. Bu şekilde dik spin filitresi üretmek oldukça zor bir mikro üretim işlemi olduğu görülmüştür. Tek tabakalı grafen üretimi ise 25 mikron kalınlığında bakır folyo üzerinde gerçekleştirildi. Proje kapsamında gerek vakum ortamında gerekse atmosferik basınç altında grafen üretimi gerçekleştirildi. Grafen üretimi için genel olarak 4 Aşa aşamalı bir büyütme prosedürü uygulandı.

1. Aşama: Katalist ince film veya folyo boru fırının ortasına yerleştirildi ve Argon ve Hidrojen gaz akışları altında oda sıcaklığından 900-1000°C ye ısıtıldı
2. Aşama: Maksimum belirlenen sıcaklıkta (900-1000°C) Argon ve Hidrojen gaz akışları sırasında 1 -2 saat boyunca tavlama yapıldı. Bu aşamanın amacı temiz Argon ortamında Hidrojen gazı ile katalist yüzeyi metal oksitlerden tamamen arındırılmasıdır.

3. Aşama: Argon ve Hidrojen akışları yavaşlatıldı ve Metan gazı sisteme 5- 10 dakika boyunca verildi. Bu aşamada metal katalist yüzeyde yüksek sıcaklıkla hidrokarbon Metan gazı karbon ile Hidrojenleri birbirinden ayrılır ve karbon metalin içine girer veya yüzeyde kalır.
4. Aşama: Metan gazı kapatılıp fırın da kapatılır ve Argon gazı altında soğutma işlemi yavaş yavaş gerçekleşir.

Grafen büyütme sırasında uygun parametrelerin belirlenmesi için birçok örnek değişik büyütme parametreleri kullanılarak üretildi ve test edildi. Bunlardan bazıları EK bölümünde verilmiştir. En kaliteli grafen üretiminin gözlendiği örnekler farklı alttaşlara göre Tablo 1 de verilmiştir. Burada örneklerin en kaliteli grafen kaplanma koşulları optik mikroskopi resimleri ve Raman spektroskopisi ile belirlenmiştir. Optik mikroskop resimlerinde mümkün olduğunca homojen grafen yüzey kaplamaları bu parametrelerin belirlenmesinde kullanılmıştır. Diğer koşullarda yüzeyde büyük adacıklar şeklinde kalın grafit topaklanmaları gerçekleşmiştir.

Katalist	Isıtma Sıcaklığı (°C)	Isıtma Süresi (dk)	Büyütme Sıcaklığı (°C)	Büyütme Süresi (dk)	Büyütme Basıncı (Atm)	CH ₄ akışı (sccm)
Ni	1000	60	1000	120	1	10
Ni ₈₁ Fe ₁₉	1000	120	950-1000	3-10	1	10
Co ₅₀ Ni ₅₀	1000	60	1000	10	1	10-15
Cu	1000	60	1000	10	1	10

Tablo 1 Ni, NiFe, CoFe ve bakır katalist yüzeylerde üretilen en kaliteli grafen örneklerinin üretimi için deneysel koşullar.

2.1.3 Grafenin katalist yüzeyden ayrıştırılması ve alttaş üzerine transferi

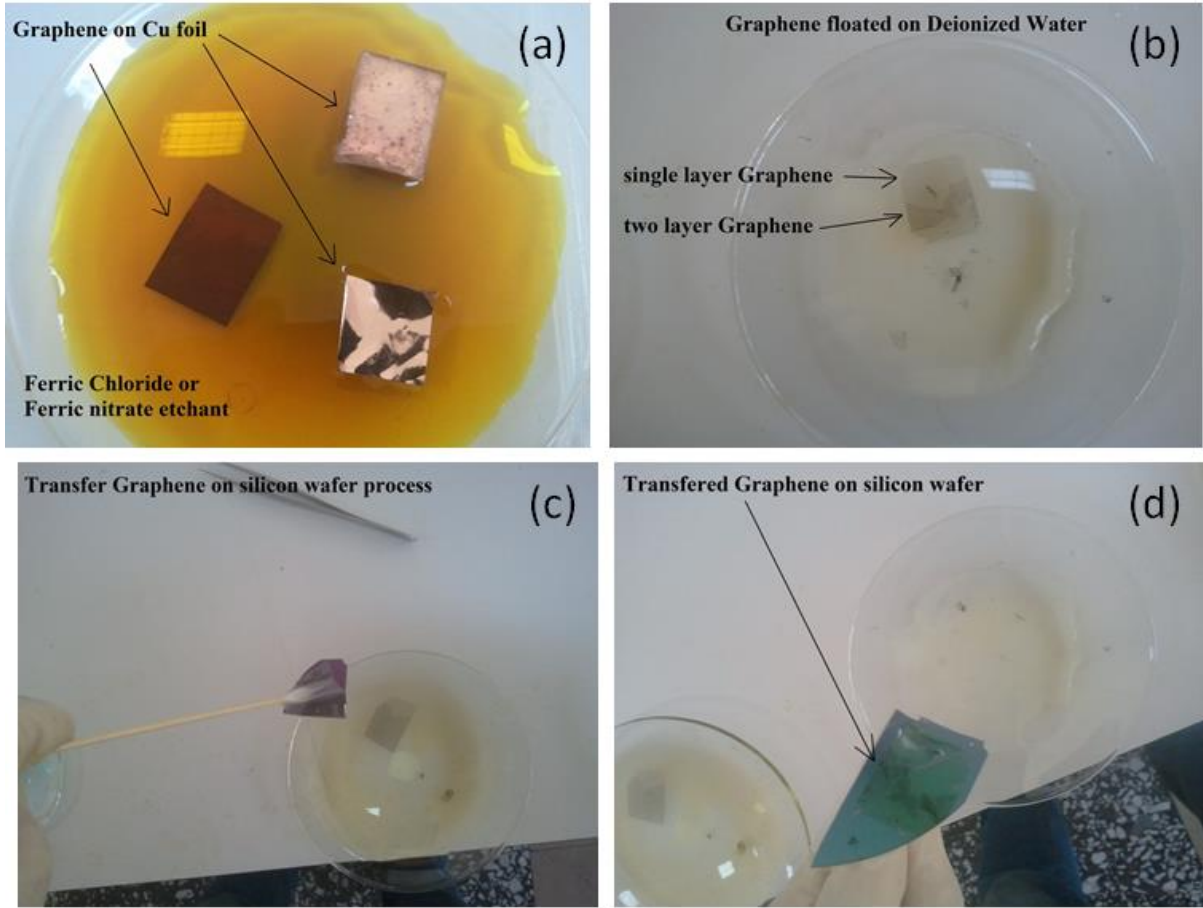
Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile büyütülen grafen metalik katalist yüzeylerin üzerinde üretildiği için aygıt yapımına başlanmadan önce metalik yüzeyden ayrıştırılıp yalıtkan bir alttaşın üzerine transfer edilmesi gerekmektedir. Bu işlem için proje süresince literatürde

yayınlanan gelişmeleri de takip ederek iki farklı grafen ayrıştırma yöntemini takip ettik. Bu metotlar aşağıda sıralanmıştır. Her iki yöntemde de karşılaştığımız en büyük sorun katalit tabakanın çözülme işlemi sonrasında ve grafen transfer işleminden sonra yüzeyde kalan kirlilikler olarak karşımıza çıktı. Birçok denemeden sonra katalisti çözdüğümüz kimyasalların ultra temiz olmasına özen gösterdik.

2.1.3.1 Kimyasal Çözünme Yöntemi

Bakır folyonun üzerinde tek tabaka halindeki grafen tabakalarının ayırma işlemi 1M ferrik klorid (FeCl_3) solüsyonu ve 1M ferrik nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) solüsyonlarında yapıldı (Şekil 1a). ACS standardında olan ferrik klorid solüsyonu literatürde görüleceği üzere yaygın olarak kullanılsa da solüsyon içerisinde birçok yabancı madde barındırdığından transfer edilen grafen tabakalarının da kirli olmasına sebep oldu ve bu yüzden aygıt üretimine çok uygun olmadığı gözlemlenmiştir. Alternatif çözücü olarak kullandığımız ferrik nitrat solüsyonu çok daha temiz sonuçlar vermektedir. Projenin ilerleyen aşamalarında daha temiz yani filitrelenmiş ferrik klorid solüsyonunun da daha temiz sonuçlar verdiğini gözlemledik, ancak ferrik nitrat çözeltisi bizim çalışmalarımızda en iyi sonucu vermiştir.

Ferrik nitrat çözeltisi içinde bakır tamamen çözüldükten sonra aşamalı olarak deiyonize su ile seyreltilmiş ve ferrik nitrattan arındırılmıştır. En son su içerisine birkaç damla hidroklorik asit damlatılarak çözelti içinde grafene yapışmış kalıntı halindeki demir nano parçacıkları çözmek için kullanılmıştır. Daha sonra çözelti tekrar deiyonize su ile aşamalı olarak seyreltilmiş ve alttaş üzerine transfer için hazır hale getirilmiştir. Grafen transfer işlemi alttaş su içine daldırılarak veya üstten yavaşça grafen tabakasına bastırılarak elde edilebilmektedir.



Şekil 2.4 (a) Grafen büyütülmüş bakır folyo ferrik klorid veya ferrik nitrat çözeltisine daldırılmış hali (b) grafen tabakalı seyreltilmiş çözeltide suyun üzerinde (c) Grafenin alttaş üzerine transfer işlemi (d) alttaş üzerine transferi tamamlanmış grafen tabakası

2.1.3.2 Elektrokimyasal Ayırıştırma Yöntemi

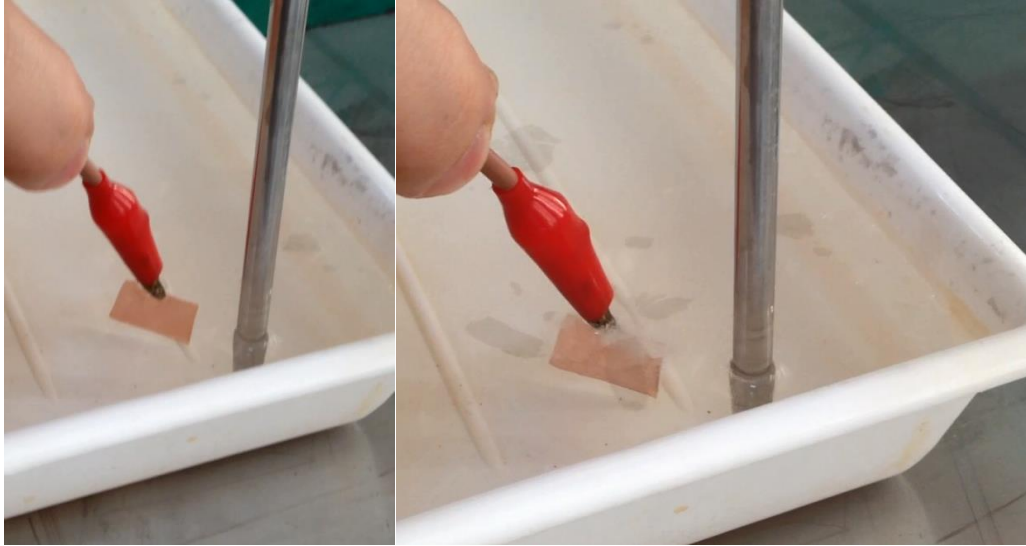
Daha temiz grafen yüzeyi elde etmek için elektrokimyasal yöntemle grafen delaminasyon işlemi üzerinde çalışmalar yapıldı. Elektrokimyasal yöntemle yapılan çalışmalarda literatürde üzerine PMMA kaplı olan grafen kaplı bakır folyolar kullanıldığı gibi, hiçbir PMMA tabakası kullanılmadan da elektrokimyasal metotla grafeni tuzlu su içerisinde bakır yüzeyden hızlı ve temiz bir şekilde delaminasyonunun yapılabildiğini bulduk.

Elektrokimyasal yöntem ile yapılan grafen ayırıştırma işlemi tuzlu sudan temiz deiyonize suya temiz bir transfer imkânı sağladığı için litografi işlemine daha uygun temizlikte bir grafen transfer işlemini gerçekleştirebilmiş olduk.

Elektrokimyasal delaminasyon işlemi literatürde ilk olarak Y. Wang ve çalışma arkadaşları tarafından bakır folyoya elektrolitik çözelti içinde -5V uygulanarak yapılmıştı [28]. Daha sonraları ise daha düşük voltajlar uygulanarak (-1.5V) hidrojen oluşumu yavaşlatılmış ve

daha düzgün grafen delaminasyonu gerçekleştirilmiştir [29]. Bu çalışmalar sırasında her ikisinde de grafen tabakası zarar görmemesi için PMMA spin coating ile kaplanmış ve delaminasyon işlemi daha sonra yapıldıktan sonra grafen transferi gerçekleştirilmiş ve daha sonrasında ise PMMA tabakası aseton gibi kimyasallarla çözülmüştür.

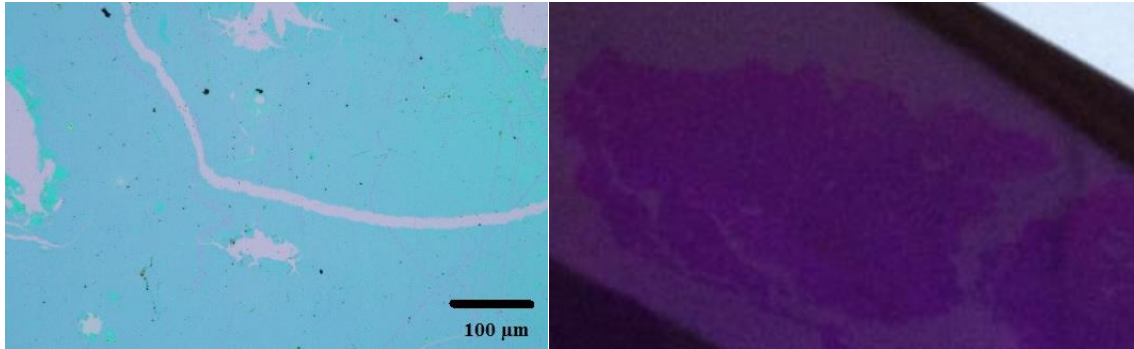
Biz kendi laboratuvarımızda bu işlemi daha farklı ve daha hızlı bir şekilde yapabilme yolunu bulduk. Bu işlemi yapmak için 0.5M NaCl solüsyonu deiyonize su ile hazırladık. Reaksiyon kabında Grafen kaplı bakır folyo paslanmaz çelik bir timsah ağızlı tutucu ile negatif katoda bağlandı, anot ise 316 paslanmaz çelik ten yapılmış bir çubuktan oluşmaktadır (şekil 1). Suyun elektrolizi sayesinde hidrojen baloncukları grafen ve bakır arayüzeyinde agresif bir şekilde oluşmaktadır. Burada bizim uyguladığımız voltaj -8V geçen akım ise 2x2cm lik bir bakır folyo için 0.5A olmaktadır. Bu işlemi 8 saniye devam ettirdikten sonra NaCl solüsyonundan bakır folyo çıkarılmaktadır. Daha sonra başka bir tankın içinde tamamen deiyonize sudan oluşan suya yine aynı -8V uygulanan bakır folyodan grafen tabakası gayet düzgün ve hızlı bir şekilde daldırıldığında bakır folyonun her iki tarafından grafen tabakaları anında ayrılmaktadır(Şekil 3.3). Temiz bir deiyonize suyun içinde ayrıştırılmış olan grafen tabakası direk olarak Si wafer üzerine transfer edilebilmektedir. Bu teknik ile ilgili olarak NanoTR 13 te bir bildiri sunmak için başvuruda bulunduk ve bu konuda ayrı bir makale yazım aşamasındadır.



Şekil 2.5 (sol) Elektrokimyasal delaminasyon düzeneği. 0.5M NaCl solüsyonu içindeki bakır folyo+grafen örneği -8V da tutulmakta. (sağ) Grafenin bakır folyonun iki tarafından da ayrıldığı ve NaCl çözeltisi üzerinde görülmektedir.

2.1.3.3 Grafenin Alttaş Üzerine Transferi

Katalist tabakasında çözülen grafen tabakalarını bir lattaşın üzerine transfer etmeden önce içinde bulunduğu kimyasal çözeltiyi yavaş yavaş deiyonize su ile seyrelterek mümkün olan en temiz koşulları elde etmeye çalıştık. En sonunda gözleme camı ile deiyonize su dolu büyük bir tankın içine bıraktık. Bu aşamada Si/SiOx alttaşı suyun içine daldırarak suyun üzerinde yüzmekte olan grafene yavaş yavaş yaklaştırarak attaşın üzerine transferi gerçekteşirilmiş oldu. Transfer gerçekteştikten sonra grafen tabakası hala alttaşın üzerinde ince bir su tabakası üzerinde durmaktadır ve bu suyun yavaş yavaş kurumaya bırakılması gerekmektedir. Litografi işlemi sırasındaki kimyasallarla etkileştiğinde Alttaş üzerinde kopmayacak şekilde düzgün yapışması gerekmektedir. Bunu sağlamak litografi aşamalarında birçok başarız deneyimlerimiz bizi suyun farklı kurutulma metodlarını denemeye itti. Grafenin kurutulma aşamalarında oda sıcaklığında kurutulma, desikatör içinde kurutulma, ampül ısısı ile yavaşça ısıtılma ve buzdolabında kurutulma işlemleri tek tek denendi. Çalışmalarımız sonucunda alttaş üzerine transfer edilen grafen tabakalarının en iyi yapışması buzdolabında (+4°C de) kurutulan örneklerde görüldü.

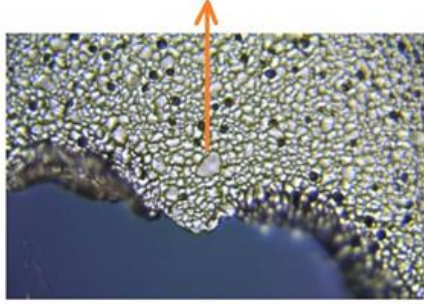
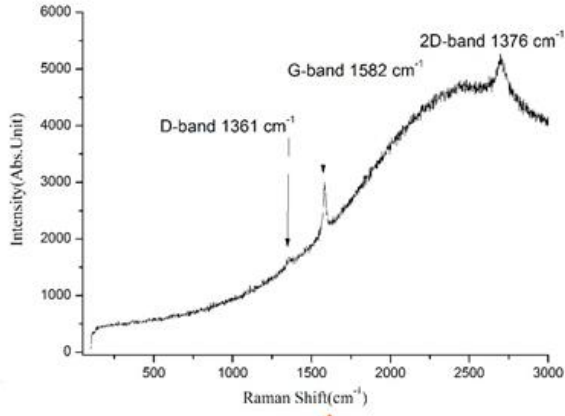


şekil 2.6 Si/SiOx alttaş üzerine transfer edilmiş grafen tabakalarının farklı ışık polarizasyonunda görülen optik resimleri.

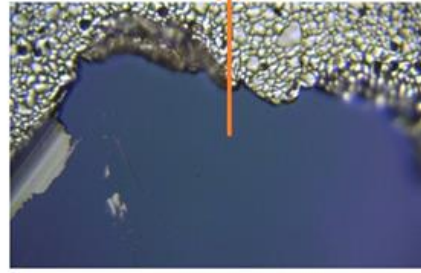
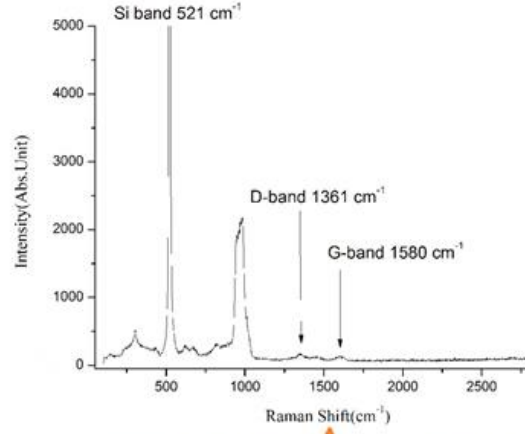
2.1.3.4 Transfersiz Grafen üretimi

Grafen transfer işleminin çok zor olması sebebi ile birçok araştırmacı bu transfer işleminin nasıl daha kolay yapılacağını araştırmaktadır. Proje kapsamında yaptığımız başka bir çalışmada tek tabaka halinde bakır ince filmler 1.5 mikron kalınlığında sputter kaplama tekniği ile kaplandı ve bu bakır ince filmlerin üzerinde grafen üretimi yapıldı. Yaptığımız detaylı araştırmalar sonucunda 1.5 mikron kalınlığındaki bakır ince filmin en üst yüzeyi ve alt yüzeyinde grafen olduğuunu bu bölgelerden alınan Raman spektrum ölçümleri ile gördük (şekil 3.5). Ayrıca bakır filmin 1.5 mikron kalınlığındaki iç bölgesinde de karbon atomunun difüze ettiğini gözlemledik (şekil 3.5C). Bu şekilde üretilen grafen yine ferrik klorid çözeltisi

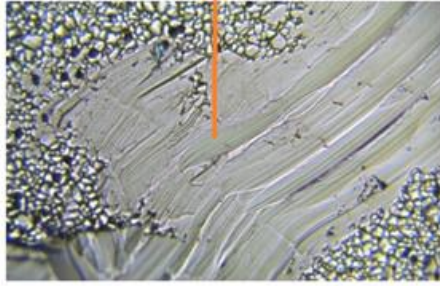
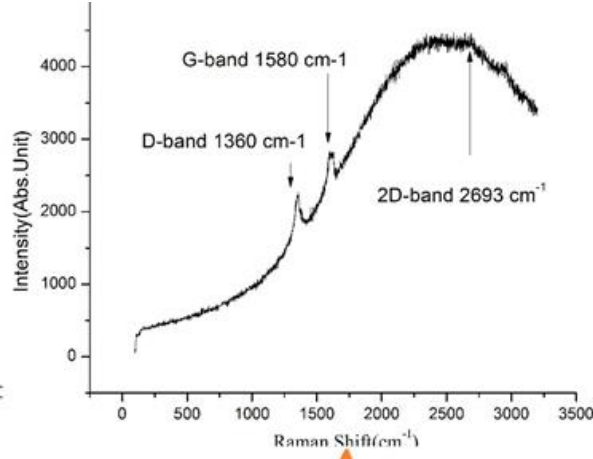
içinde çözöldüğünde Si yüzeye yapışmış olarak tek tabaka grafen elde edildi, ancak bu sonucu tekrar elde edemedik. Bu yüzden spin filitresi aygıtlarında normal bakır folyo üzerinde üretilmiş ve kimyasal olarak ayrıştırılmış grafen tabakalrı kullanıldı.



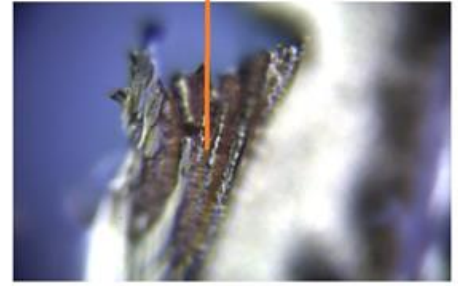
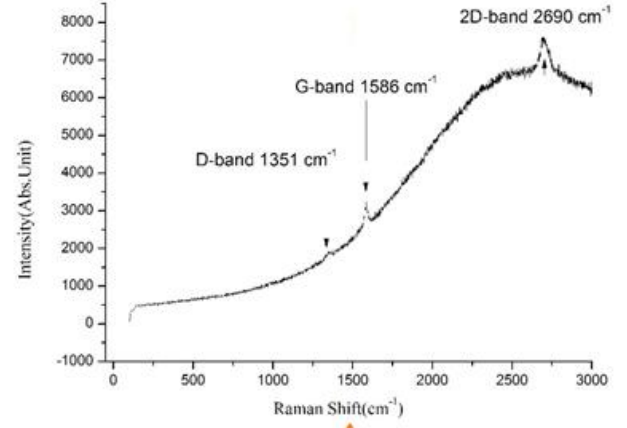
A)



B)



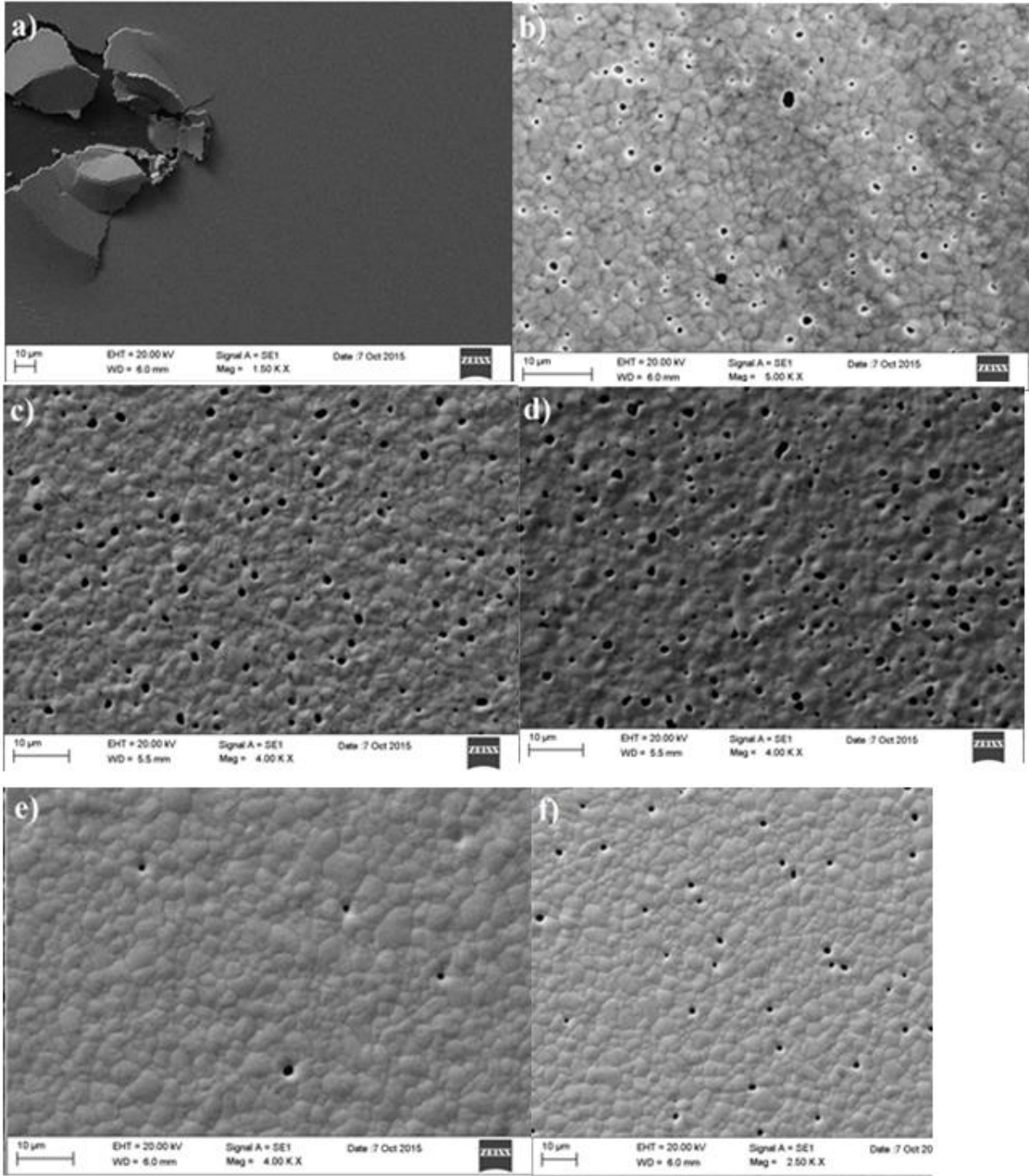
C)



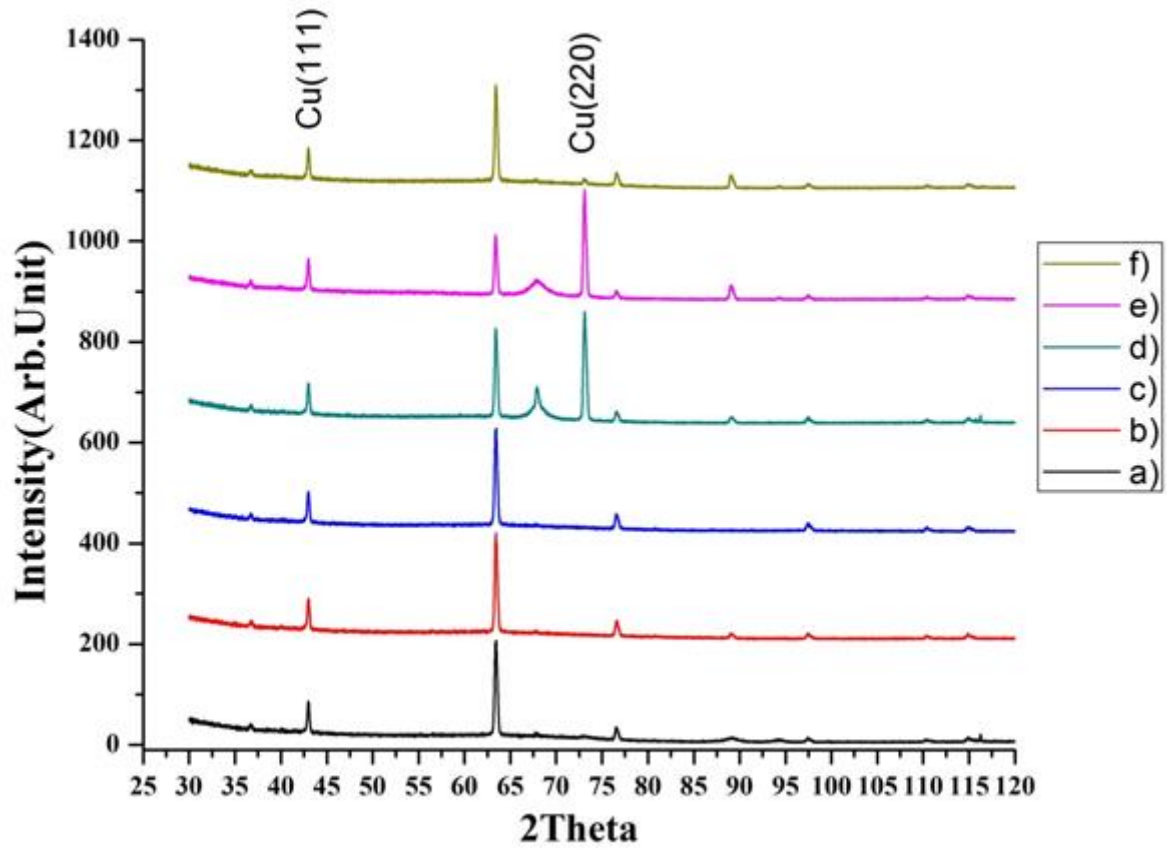
D)

Şekil 2.7 Atmosferik basınçta bakır ince film üzerinde üretilen grafenin Raman spektrum ölçümleri ve karşılık gelen optik mikroskop resimleri (A) Cu ince filmin üst yüzeyi (B) Kaldırılan Bakır tabakasının altındaki grafen (C) Bakır ince filmin maket bıçağı ile kesilmiş iç yüzeyi (D) kaldırılmış bakır filmin arka yüzeyi.

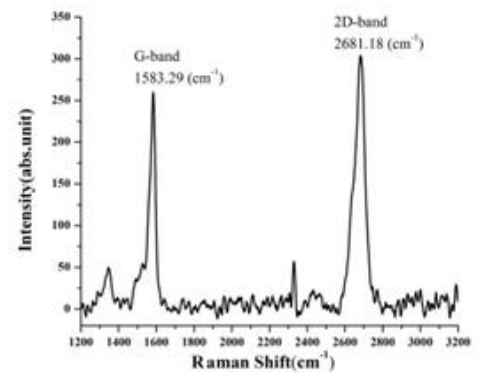
Bakır filmlerin XRD ölçümlerini incelediğimizde atmosferik basınç altında ve 1000°C de ısıtılma işlemi gören bakır film de (220) yöneliminde ciddi bir artış görülmekte ve bu da (111) yönelimlerinden



Şekil 2.8 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) resimleri (a) Isıl işlem görmemiş Cu ince film (köşesi kaldırılmış), (b) 4×10^{-4} mbar basınçta 1000°C de ısıtılmış film c), 1×10^{-3} mbar basınçta 1000°C de ısıtılmış film, d) 2×10^{-2} mbar basınçta 1000°C de ısıtılmış film e) 1 bar (atmosfer) basınçta 1000°C de ısıtılmış film f) 1.05 bar basınçta 1000°C de ısıtılmış film.



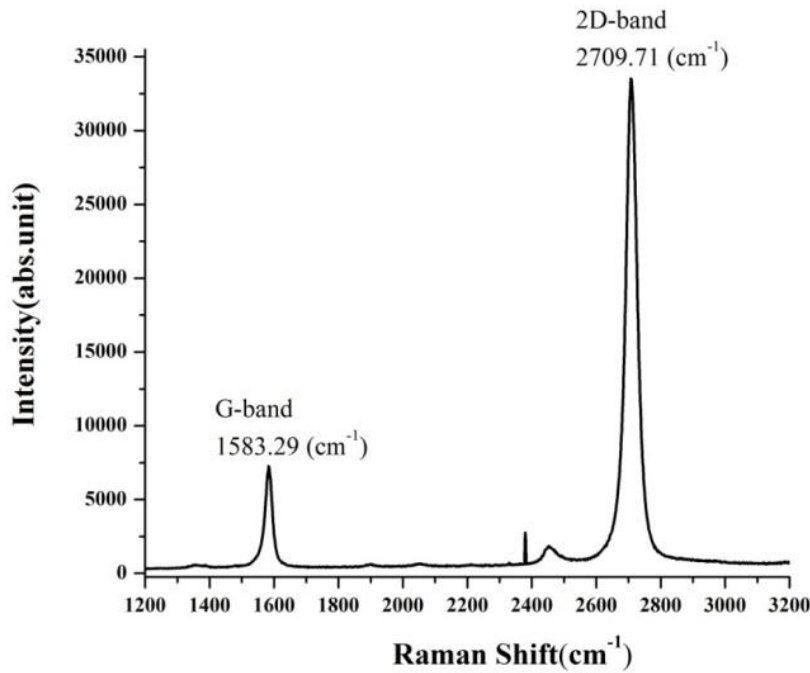
Şekil 2.9 Si/SiO_x alttaşı üzerinde büyütülmüş Cu ince filmlerin XRD ölçümleri. a –f Şekil 3.6 daki filmlerle aynıdır.



Şekil 2.10 (a) Şekil 3.6e deki Cu filmin çözünmesi ile elde edilen büyük grafen tabakasının optik mikroskop resmi. (b) bu grafen tabakasının Raman spektrumu.

2.1.4 Grafen karakterizasyonu

Üretilen filmlerin grafen olup olmadığının en direk ispatı Raman spektrumu ile anlaşılmaktadır. Tek tabaka grafenin G bandı 2D bandından daha küçüktür. Bu araştırma kapsamında değişik koşullarda üretilen grafen tabakalarının alttaş üzerine transferinden sonra çekilen Raman spektrumu aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.11 Tek tabakalı KBB ile büyütülmüş ve transfer edilmiş bir grafenin örnek Raman sprektrumu.

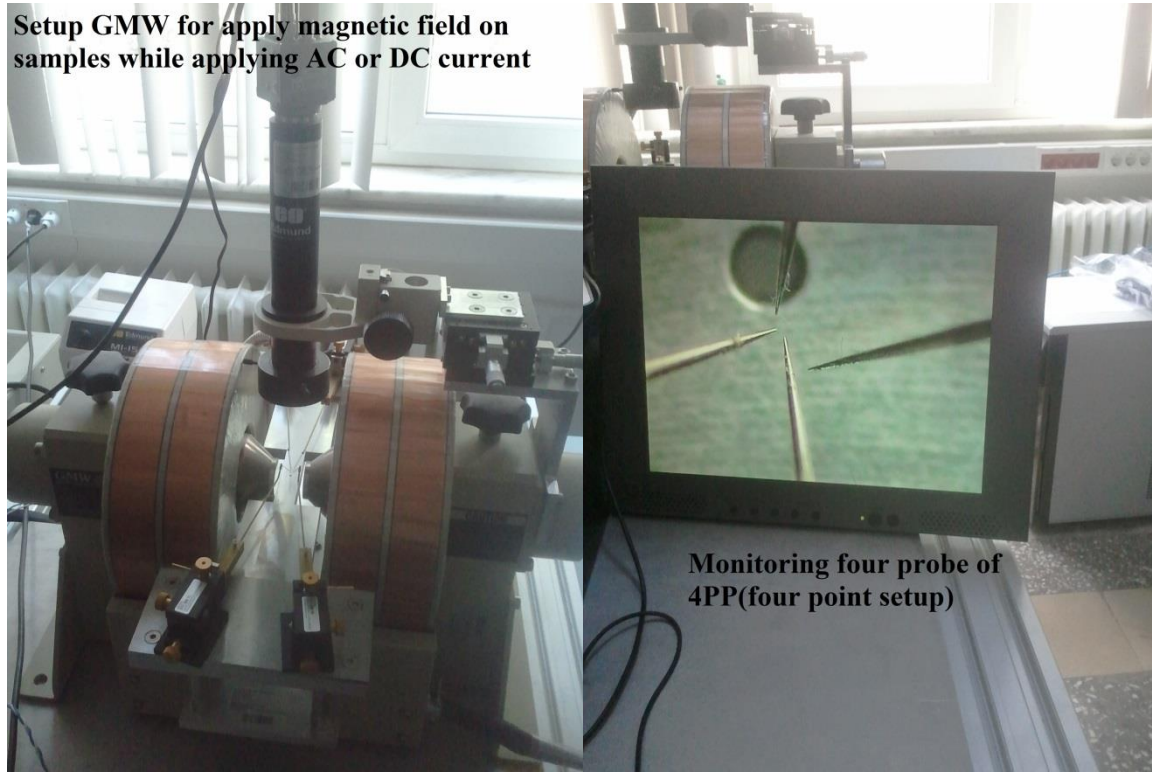
Üretilen grafen tabakasında özellikle aygıt kalitesinde mümkün olduğunca temiz ve az pürüzlü grafen yüzeyleri önemlidir. KBB yöntemi ile grafen büyütme sırasında uzun süre yüksek sıcaklık tavlaması gerçekleştiği için filmin üzerinde granüler yapılar oluşmakta ve yüzey prürüzlülüğü Ni, NiFe ve CoFe için 3-50 nm rms yüzey pürüzlülüğü Atomik Kuvvet Mikroskobu ile ölçülmüştür. Bu derecede yüksek pürüzlülüğe sahip örneklerde litografi işlemlerinin güvenilir şekilde yapılması çok ama çok zor olduğu görülmüştür.

3 Magneto elektronik ölçüm sistemi

3.1 Elektromıknatıs kurulumu

Proje kapsamında manyetoelektronik ölçümlerin yapılabilmesi için bipolar elektromıknatıs düzeneği kurulmuştur. Bu sistem ayarlanabilir kutup aralığı ve bipolar güç kaynağı ile kullanılmakta ve Labview yazılımı ile manyetik alanı kontrol edilebilmektedir. Bir gaussmetre

aracılığı ile 25mm lik kutup aralığında uygulanan akıma bağlı olarak manyetik alan ölçümleri yapıp Labview programına kalibrasyon datası eklenmiştir. Şekil 4.1 de kurulan elektromıknatis sistemi görülmektedir.



Şekil 3.1 (sol) Manyeto elektronik ölçümlerin yapılması için laboratuvarımızda kurulan bipolar elektromıknatis sistemi (sağ) 4 adet tungsten mikroprobların mikroskop altında görünümü.

3.2 Delta mod elektronik ölçüm sistemi

Keithley 6221/2182A Delta mod elektronik sistemi kurulmuş ve çip üzerine bağlantıların yapılacağı gerek mikro problarla gerekse tel bağlayıcı ile bağlanması için gerekli elektriksel bağlantılar devre kutuları laboratuvarımızda dizayn edilmiş ve yapılmıştır. Sitemin otomatik bilgisayar kontrolü yine elektromıknatista olduğu gibi tek bir Labview programına entegre edilmiş ve manyeto direnç ölçümleri için uygun şekilde dizayn edilmiştir. Delta mod ölçüm sistemi sayesinde çok düşük akımlarla hassas aygıtların ölçülebilmesi mümkün olmuştur.

4 Spin filitresi üretimi

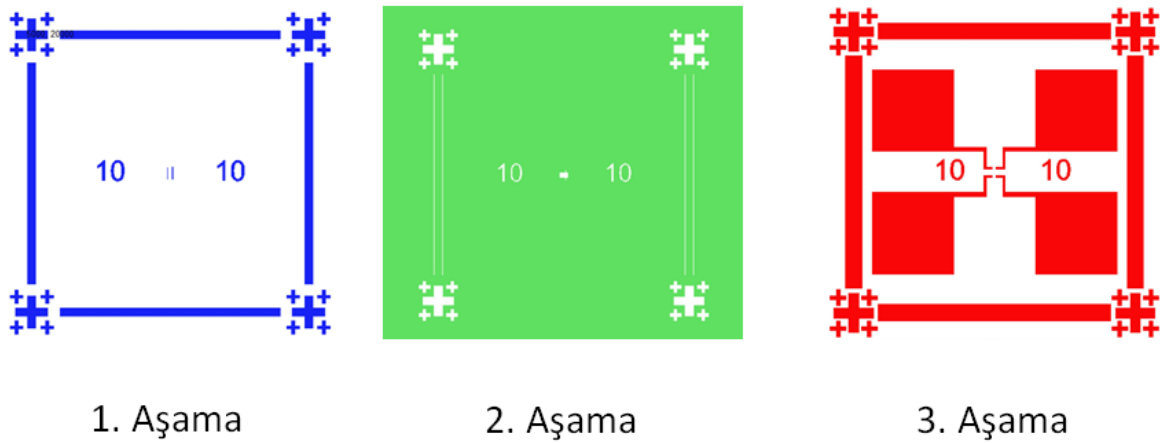
4.1 Mikrolitografi çalışmaları

4.1.1 Optik maske dizaynı ve üretimi

Spin filitresi üretimi için 3 farklı iterasyon denendi ve en sonunda 3 aşamalı yani 3 farklı dizayndan oluşan bir mikro üretim dizaynı geliştirildi.

1. Aşama: Üretilen grafen tabakası üzerinde farklı koersivite değerlerine sahip manyetik elektrotların optik litografi ile tanımlanması. Bu aşamada 2 elektrot arasındaki mesafeler 1 mikrondan 10 mikrona kadar aralıklarla değiştirildi
2. Aşama: Grafen tabakalarını sadece elektrotlar arasında bırakacak ve diğer bölgelerdeki grafen tabakalarını oksijen plazması ile tamamen ortadan kaldıracak bir maske dizaynı yapıldı. Burada grafenin en son kalması gereken bölgeler fotoresist ile kapatıldı ve geri kalan kısımlar oksijen plazmasına tabi tutularak kaldırılması hedeflendi.
3. Aşama: Ölçüm yapılabilmesi için gerekli üst kontaklar tanımlandı. Bu yapılırken elimizdeki mikropozisyoner ve mikro tel bağlayıcıların varlığı dikkate alınarak mümkün olduğunca küçük kontak padleri dizayn edildi.

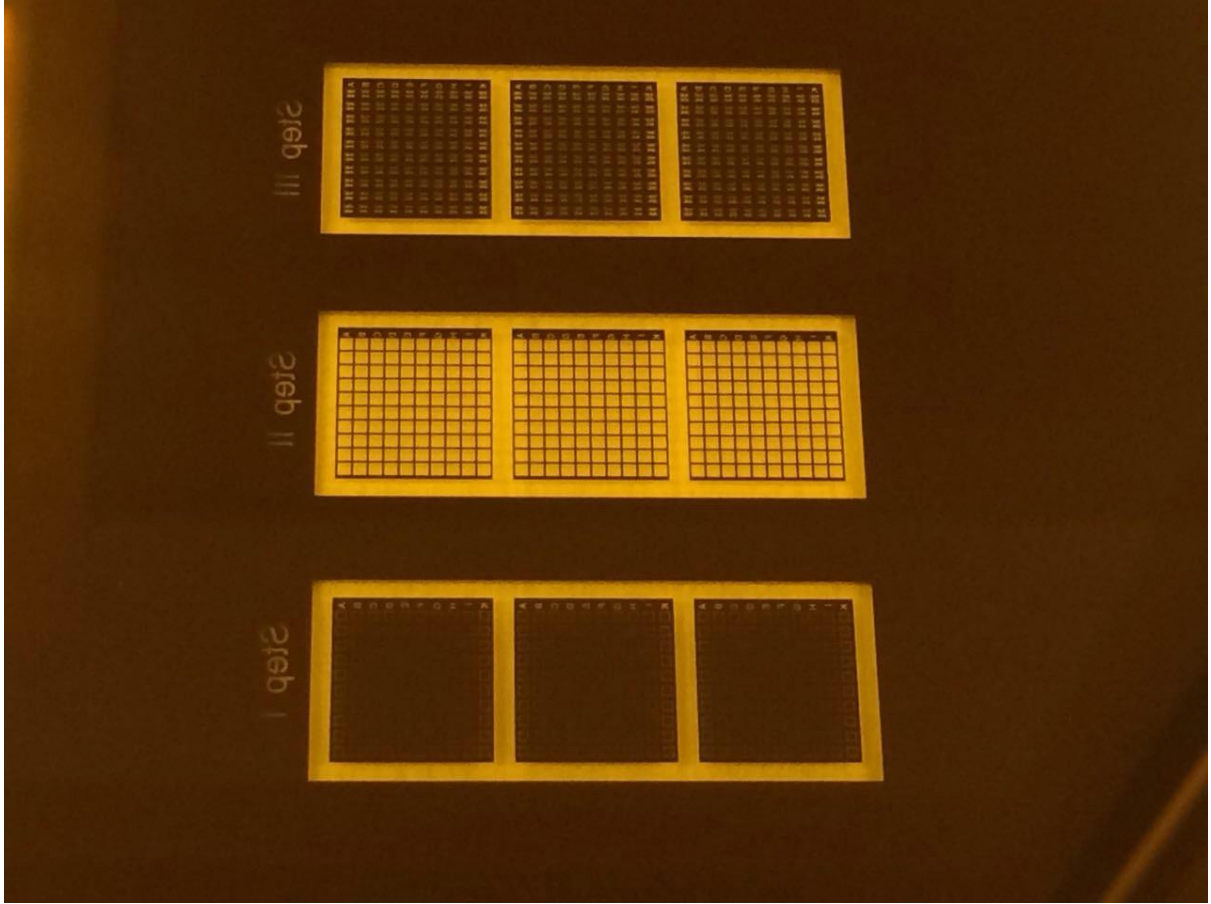
En son üretilen optik maskenin dizaynı Clewin yazılımı kullanılarak yapıldı ve yazılımdan alınan kareler aşağıdaki şekilde verilmiştir.



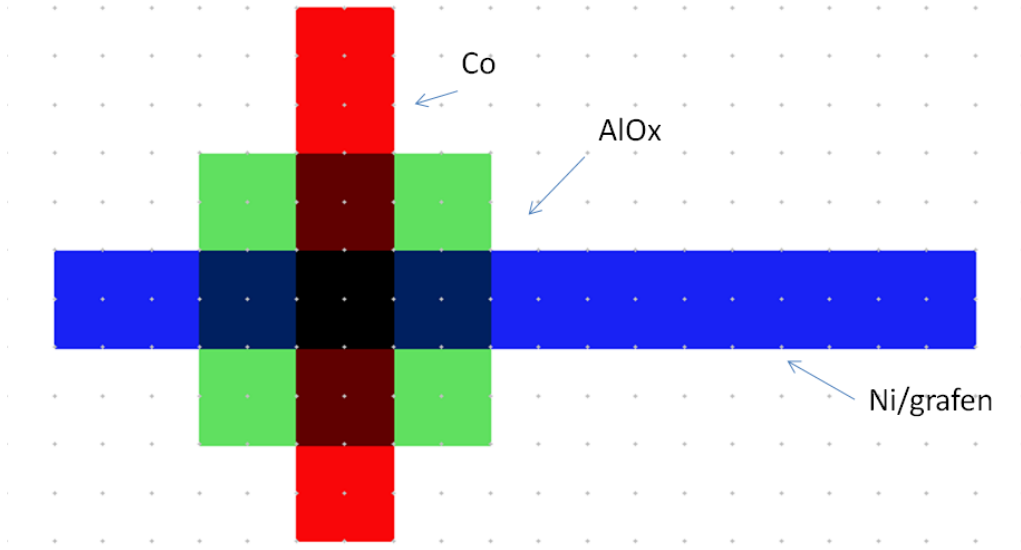
Şekil 4.1 3 aşamalı optik maske dizaynı

Dizaynı Şekil 4.1 de görülen optik maske Gebze Teknik Üniversitesindeki temiz odada bulunan Heidelberg DWL66 lazer litografi cihazı ile yazılmıştır. Yazımı biten maskeler

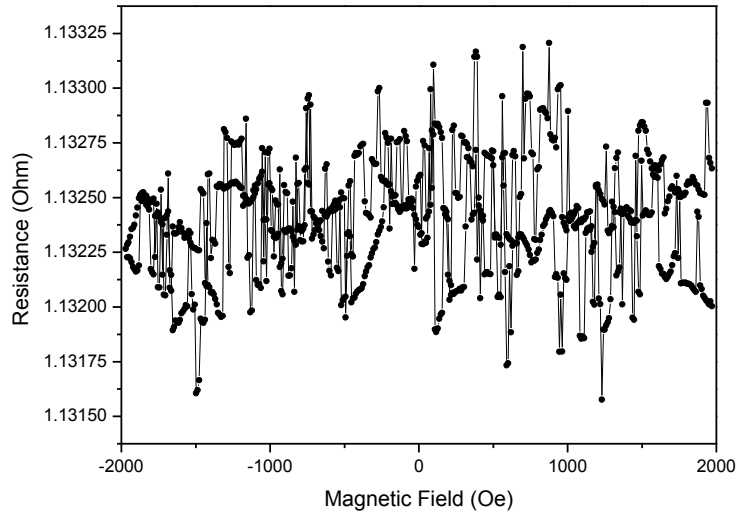
photodeveloper da develop edilmiş ve daha sonra fotomaske üzerindeki krom tabakaları Chromium Etch No.1 çözeltisi ile çözülmüş ve deiyonize su ile temizlenmiştir. Sonraki aşamada ise AZ Remover fotorezist çözücü ile 80°C de tamamen fotorezist kalıntılarından arındırılmış ve deiyonize su ile yıkanıp nitrojen gazı ile kurutulmuştur. Üretilen fotomaskenin resmi aşağıdaki şekilde görülmektedir.



Şekil 4.2 Üretilen optik maskenin resmi



Şekil 4.3 Dik spin filtresi dizaynı orta noktası. Bu dizaynda akım 2 ferromanyetik elektrottan grafen aracılığıyla düzleme dik olarak geçmektedir. Siyah renkli bölge jonksiyon noktasıdır.



Şekil 4.4 Akım düzleme dik geometride ölçülen spin vanasının oda sıcaklığında manyeto direnç eğrisi

Akım düzleme dik spin filtresi dizaynı maskesi şekilde görüldüğü gibi dizayn edildi. Burada Ni tabakası üzerindeki grafen ile birlikte KBB sisteminde büyütüldü, sonra yine litografi ile tanımlanan izolasyon malzemesi tam eklem kısmındaki grafen açık kalacak şekilde dizayn edildi ve son son maskede de Co üst elektrot tanımlandı. Burada eklem bölgesi 5x5 micron

olarak tanımlandı. Nikel ve kobalt üzerinde yüksek sıcaklıklarda büyütülen grafen tabakalarının yüzey pürüzlülükleri KBB işlemi sırasında gerçekleşen ısı işlem sonucu 20-30nm ye kadar yükselmektedir. Fotolitografi kullanılarak tanımlanan ve sputter tekniği ile manyetik tabakaları ve elektrotları üretilen dizaynı Şekil 4.3 te verilen aygıtların akım düzleme dik durumda ölçümlerinde (Şekil 4.4) ne yazıkki henüz bir sonuç elde edemedik, ölçümlerde manyetik alana bağlı bir direç değişimi gözlenememiştir. Direncin çok düşük olması kısa devre olma ihtimalini de beraberinde getirmektedir. Üretilen örneklerin hepsinde yaklaşık olarak Şekil 4.4 teki gibi manyeto direncin sıfır olduğu bir sonuç aldık. Ancak şunu da belirtmek gerekir ki 2007 yılında tahmin edilen bu spin filitresi sistemi hala bugünün literatüründe elde edilebilmiş değildir. Akım düzleme dik olarak yapılan en başarılı çalışma Nobel ödüllü Albert Fert in grubunda grafen tabaksı üzerine AlOx tünel bariyer büyütülerek elde edilmiştir[6, 30], ve bu şekilde üretilen spin filitresi beklenen performansı gösterememiştir. Akım düzleme dik olan grafen tabanlı spin filitrelerinde sonuç alınamamasının sebebi olarak, grafen büyütme sırasındaki yüzey pürüzlülüğünün çok artması (20-30 nm rms) ile arayüzlerde gerçekleşen spin polarize elektronların saçılımın dağınık olması ve aynı zamanda Ni/grafen ve Co/grafen arayüzündeki güçlü kimyasal bağların spin hafızasını ciddi oranda kırması görülmektedir.. Akım düzleme dik örneklerin düzgün üretilmesi için çok düzgün Nikel veya NiCo veya NiCu yüzeylerin üzerine yüzey pürüzlülüklerinin bozulmadan ve arada çok güçlü kimyasal bağlar olmadan grafen yerleştirilmesi gerekmektedir. Henüz bu kalitede örnek üretimi başılamamıştır. Bu kalitede örneklerin üretilmesi için grafen büyütme sıcaklığının ciddi oranda düşürülmesi veya ferromanyetik tabakanın yüzeyi oksitlenmeden grafen transfer işleminin yapılabilmesi gerekmektedir. Mevcut durumda literatürde grafen ile ilgili en başarılı çalışmalar sadece düz spin filitrelerinde elde edilmiştir. Bu çalışma kapsamında da bizim elde ettiğimiz sonuçlar su ana kadar elde edilmiş en uzun spin difüzyon uzunluğuna yakındır.

4.1.2 Litografi aşamaları

Mikrolitografi işlemleri Gebze teknik Üniversitesinde bulunan Class 1000 temiz odada gerçekleştirilmiştir. Temiz oda da Heidelberg DWL 66 Lazer Litografi sistemi, SUSS MJB4 Maske hizalayıcısı, ıslak istasyon (wet bench), spin kaplama cihazı ve ısıtıcı (hot plate) yoğunlukla kullanılmıştır. Bu aşamalar için litografi tecrübesi olan öğrenci bulunamadığından proje bursiyeri Erdem Demirci proje yürütücüsü tarafından eğitilmiştir ve Erdem Demirci litografi işlemlerini gerçekleştirmiştir. Temiz oda içinden bir resim aşağıda görülmektedir.



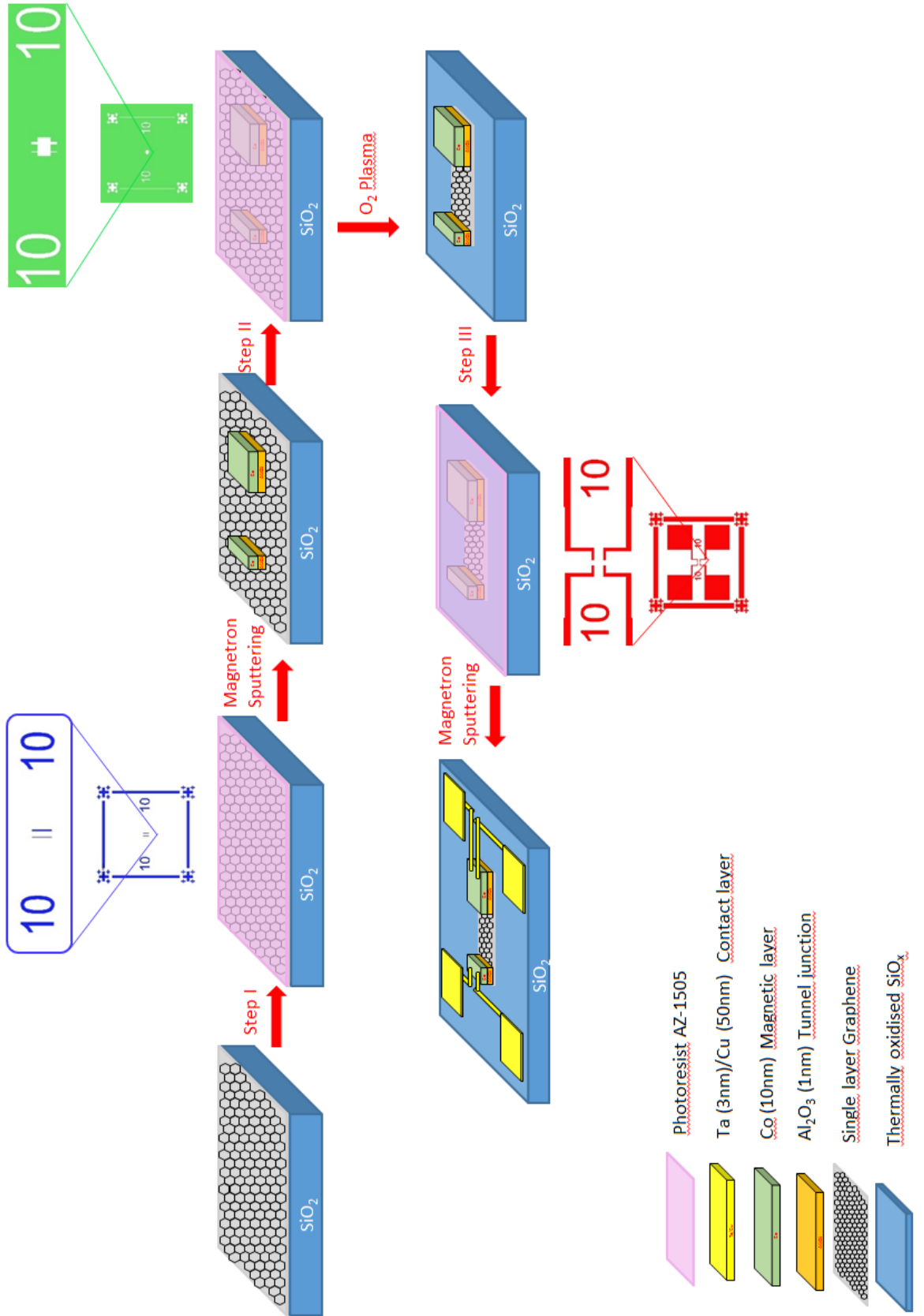
Şekil 4.5 Proje kapsamında Gebze Teknik Üniversitesinde Nanoteknoloji Enstitüsünde kullanılan Class 1000 temiz odanın resmi.

Mikrolitografi aşamalarında AZ 1505 ve 1514 fotorezist, AZ 726 MIF developer ve AZ Remover kimyasalları kullanılmıştır. Litografi proses aşamaları sırasıyla aşağıda verilmiştir. Üretim aşamaları Şekil 5.2 de detaylı gösterilmiştir.

1. Grafen kaplaması yapılmış Si/SiO_x alttaşlar üzerine 4000 devir/dak hızla AZ 1505 fotorezist kaplanmış ve 110C bulunan ısıtıcı üzerinde 2 dakika süreyle ısıtılmıştır.
2. Birinci optik maske kullanılarak litografi işlemi Karl Suss MA4 maske hizalayıcısı kullanılarak UV ışınları ile ekspozite edilmiştir.
3. AZ 726 MIF developer kullanılarak çipin üzerindeki desenler develop edilmiştir. Ve deiyonize su ile yıkanmıştır
4. AlO_x tünel bariyer ve Co tabakaları büyütüldülden sonra kaldırma işlemi AZ removerda yapılmış ve deiyonize su ile kaldırılmıştır
5. Fotorezist kaplama işlemi tekrarlanmış ve ikinci optik maske ile grafen kanallar kobalt elektrotlar arasında tanımlanmıştır. Burada hizalama işaretleri kullanılarak ikinci

maskedeki desen 1 mikrometre hata ile birinci maskedeki desenlere hizalanmıştır ve UV ekspozisyonu yapılmıştır.

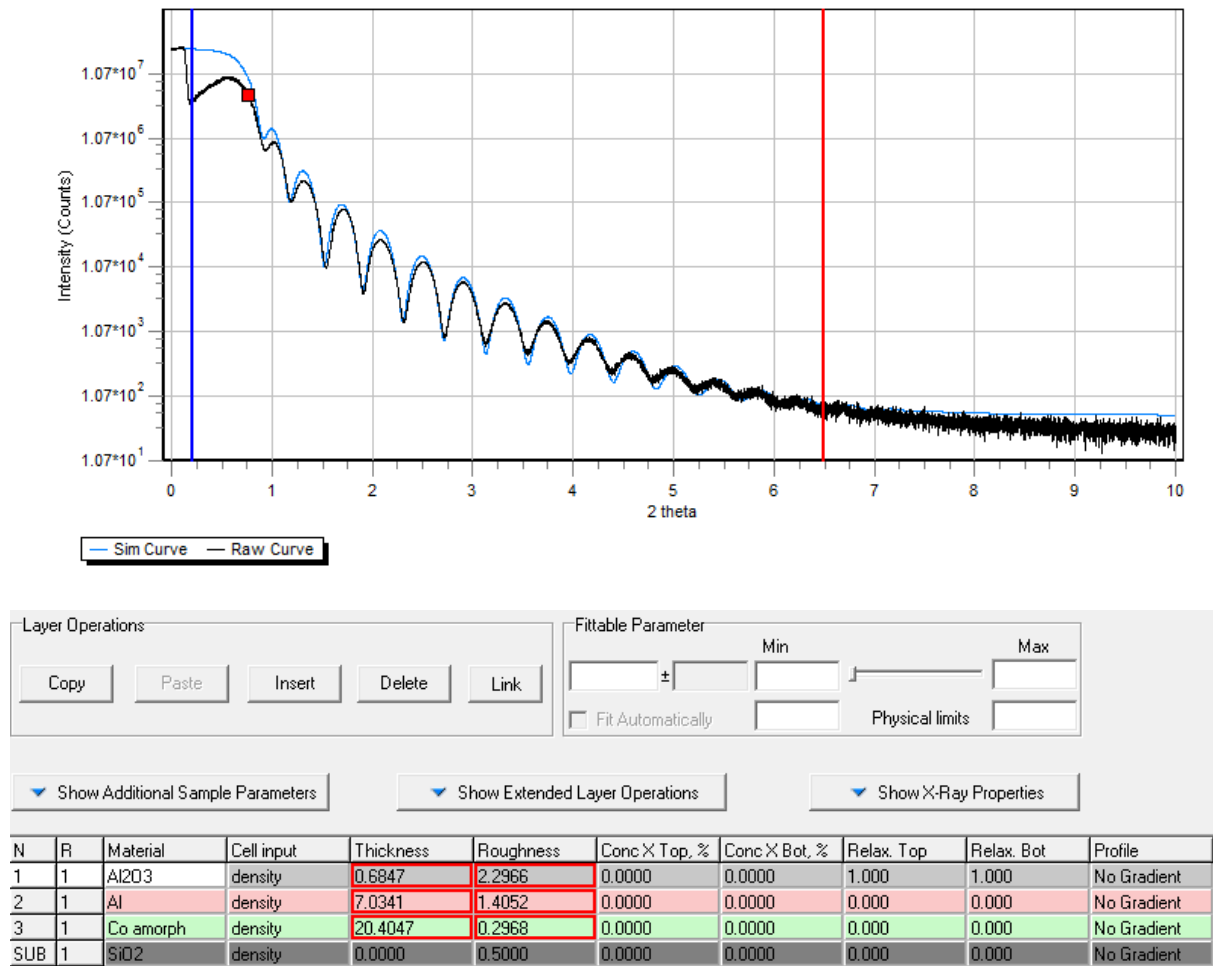
6. Çip AZ 726 MIF developer kullanılarak develop edilmiştir
7. Oksijen plazma işlemi ile Grafen tabakalarının geniş bölgelerden kaldırılmıştır
8. Çip tekrar AZ Remover ile tamamen fotorezist kalıntılarından temizlenmiş deiyonize su ile yıkanmış ve nitrojen ile kurutulmuştur
9. Fotorezist kaplama işlemi tekrarlanmış ve üçüncü optik maske ile kontak bölgeleri tanımlanmıştır. Burada yine hizalama işaretleri kullanılarak üçüncü maskedeki desen 1 mikron hata ile ikinci maskedeki desenlere hizalanmış ve UV ekspozisyonu yapılmıştır.
10. Çip AZ 726 MIF developer kullanılarak develop edilmiştir
11. 5nm Ti/50nm Cu tabakaları sputtering ile kaplanmıştır ve kaldırma yöntemi ile kontaklar ortaya çıkarılmıştır.



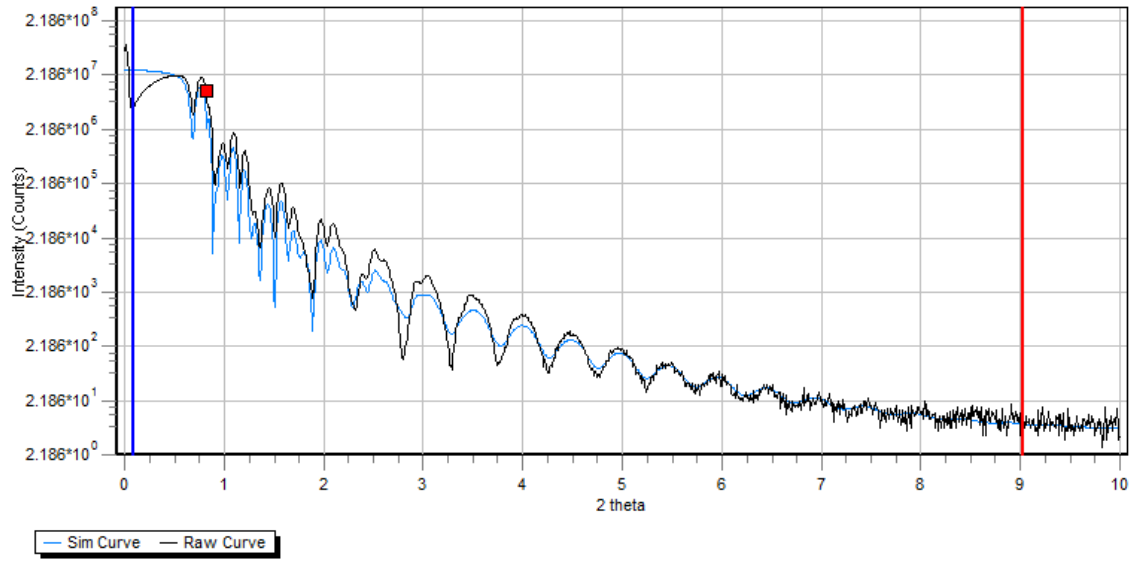
Şekil 4.6 Spin Filtresi üretim aşamaları

4.2 Tünel Bariyer ve Kobalt ince filmler ve kontak pad üretimi

İnce film üretimi tamamen saçtırma (sputtering) tekniği kullanılarak taban basıncı 1×10^{-7} Torr olan bir yüksek vakum sisteminde büyütülmüştür. Büyütülen ince filmler Alüminyum, Kobalt, Titanyum ve Bakır tabakalıdır. Bunların kalınlık kalibrasyonları belirli vakum şartlarında (2-3 mTorr, 50 W dc güç) belirli sürelerde üretilen kalibrasyon örneklerinin X ışını yansıması (X-ray reflectivity) ölçümleri ile yapılmıştır. Ölçümler İstanbul Medeniyet üniversitesinde kurulu bulunan Bruker D8 Discover sistemi ile yapılmış ve Leptos yazılımı ile simülasyon fitleri yapılmıştır. Kalibrasyon örnekleri 2 tabakalı halinde hazırlanmış ve fitleri aşağıdaki şekillerde görüldüğü gibi yapılmıştır.



Şekil 4.7 (üst) SiO₂/Co/Al kalibrasyon örneğinin X ışını yansıması ölçümü (alt) üretilen filmlerin kalınlıkları ve yüzey pürüzlülükleri görülmektedir.



Layer Operations					Fittable Parameter					
Copy Paste Insert Delete Link					± Min Max					
					☐ Fit Automatically					
					Physical limits					
Show Additional Sample Parameters Show Extended Layer Operations Show X-Ray Properties										
N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Conc X Top, %	Conc X Bot, %	Relax. Top	Relax. Bot	Profile
1	1	TiO2 - Rutile	density	1.1362	1.3132	0.0000	0.0000	0.000	0.000	No Gradient
2	1	Ti	density	17.6405	1.0098	0.0000	0.0000	0.000	0.000	No Gradient
3	1	Cu	density	42.0452	1.3670	0.0000	0.0000	0.000	0.000	No Gradient
4	1	Ti	density	17.8772	0.2374	0.0000	0.0000	0.000	0.000	No Gradient
SUB	1	SiO2	density	0.0000	0.4003	0.0000	0.0000	0.000	0.000	No Gradient

Şekil 4.8 (üst) SiO₂/Ti/Cu/Ti kalibrasyon örneğinin X ışını yansıması ölçümü (alt) üretilen filmlerin kalınlıkları ve yüzey pürüzlülükleri görülmektedir.

Grafen veya diğer yarı iletkenlere spin enjeksiyonu yapabilmek spintronik alanında çalışan araştırmacıların uzun zamandan beri üzerinde çalıştığı konulardan biridir. Metalik yani iletkenliği yüksek olan bir erromanyetik malzeme iletkenliği düşük yarı iletken bir malzeme ile arayüzünde elektron yoğunluğu farkından dolayı spin hafızasını kaybetme olayı yaşanmaktadır ve bunun çözümü de polarize olmuş elektronları bir tünel bariyer üzerinden enjekte etmektir. Bu sayede spinler daha uzun mesafelere taşınabilmektedir. Literatürde de bunun birçok örneği mevcuttur.

Spin filtresi dizaynımızda kobalt elektrotları grafen üzerine direk büyütmeden araya yaklaşık olarak 1 nm kalınlığında alüminyum oksit tünel bariyer büyütüldü. Bunu direk olarak sputtering ile üretildiğinde çok başarılı sonuçlar alınamamıştır. İğne deliği (pin hole) olmayan

tamamen kapalı yüzeye sahip deliksiz 1 nm kalınlığında bir alüminyum oksit tünel bariyeri üretmek için biz 4 aşamalı büyütme yolu tercih ettik. Bu aşamada 2Å kalınlığında alüminyum sputtering ile büyütüldü ve sonradan vakum sisteminin içine saf oksijen salınak oksitlendi ve bu aşamalar 4 kere tekrarlandı. [31]. Burada şunu belirtmek gerekir ki üretilen tünel bariyerlerin kalitesini direk olarak ölçme imkânımız bulunmamaktadır. Daha sonra yaptığımız akım düzleme paralel manyetodirenç ölçümlerinde tünel bariyerlerimizin yeterince homojen olmadığı görülmüştür. Bu da Al kaplama ve oksitleme işlemleri için kullandığımız ince film kaplama cihazı ile ilgili olabileceğini düşünmekteyiz.

Sonraki aşamada yüksek vakum kırılmadan 10 nm kalınlığında kobalt büyütülmüştür. Bu aşamadan sonra kaldırma yöntemi ile (lift off) çipin üzerindeki 1. Aşama maske ile tanımlanmamış bölgeler AZ remover fotorezist çözücü ile ve asetonla çözülmüş sonrasında izopropanol içinde yıkanıp nitrojen gazı ile temiz oda ortamında kurutulmuştur ve ölçüme hazır hale getirilmiştir.

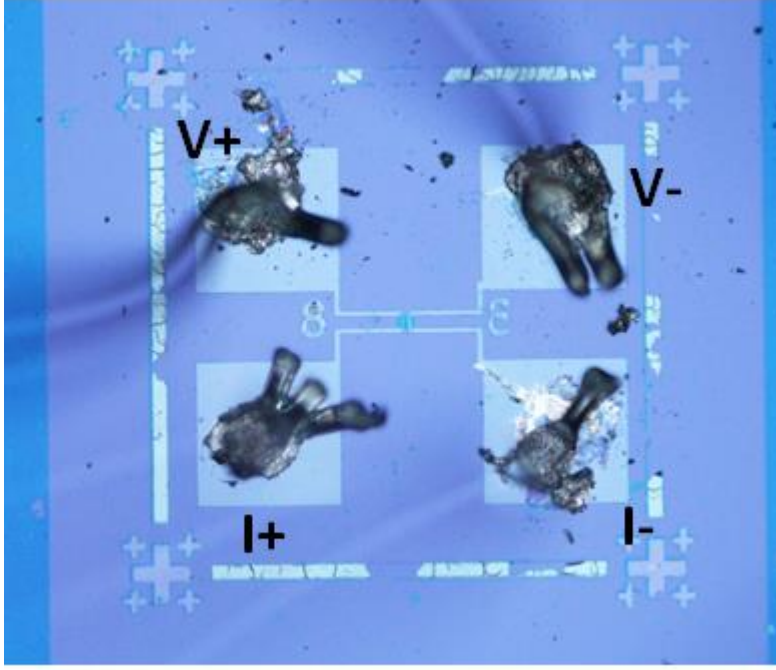
Akım düzleme dik spin filitrelerinin üretimi sırasında ise düz ince Nikel filmler üzerine grafen kaplandıktan sonra litografi işlemleri ile izolasyon bölgesi tanımlanıp AlOx filmler kaplandı ve daha sonra üst kontak bölgesi optik litografi ile tanımlanmış bölgeye kaplanıp sonra lift off lekniği ile kaldırıldı.

5 Manyeto direnç ölçümleri ve sonuçlar

5.1 Örnek kontakları ve ölçüm metodu

Mikrolitografi ile üretilen örneklerin ölçümü 4 terminal yöntemi ile yapılmıştır, bu ölçüm geometrisinde akımın verildiği ve voltajın ölçüldüğü terminaller farklıdır. Örneklerle bağlantılar tungsten mikroproblarla veya tek bağlayıcıyla mikroskop altında yapılmıştır. Elektromıknatis kutup aralığı ayarlanmış ve gaussmetre ile kalibrasyonu yapılmıştır. Keithly 6221/2182A delta mod ölçüm sistemi kullanılmış ve manyetik alana bağlı direnç değişimi ölçülmüştür.

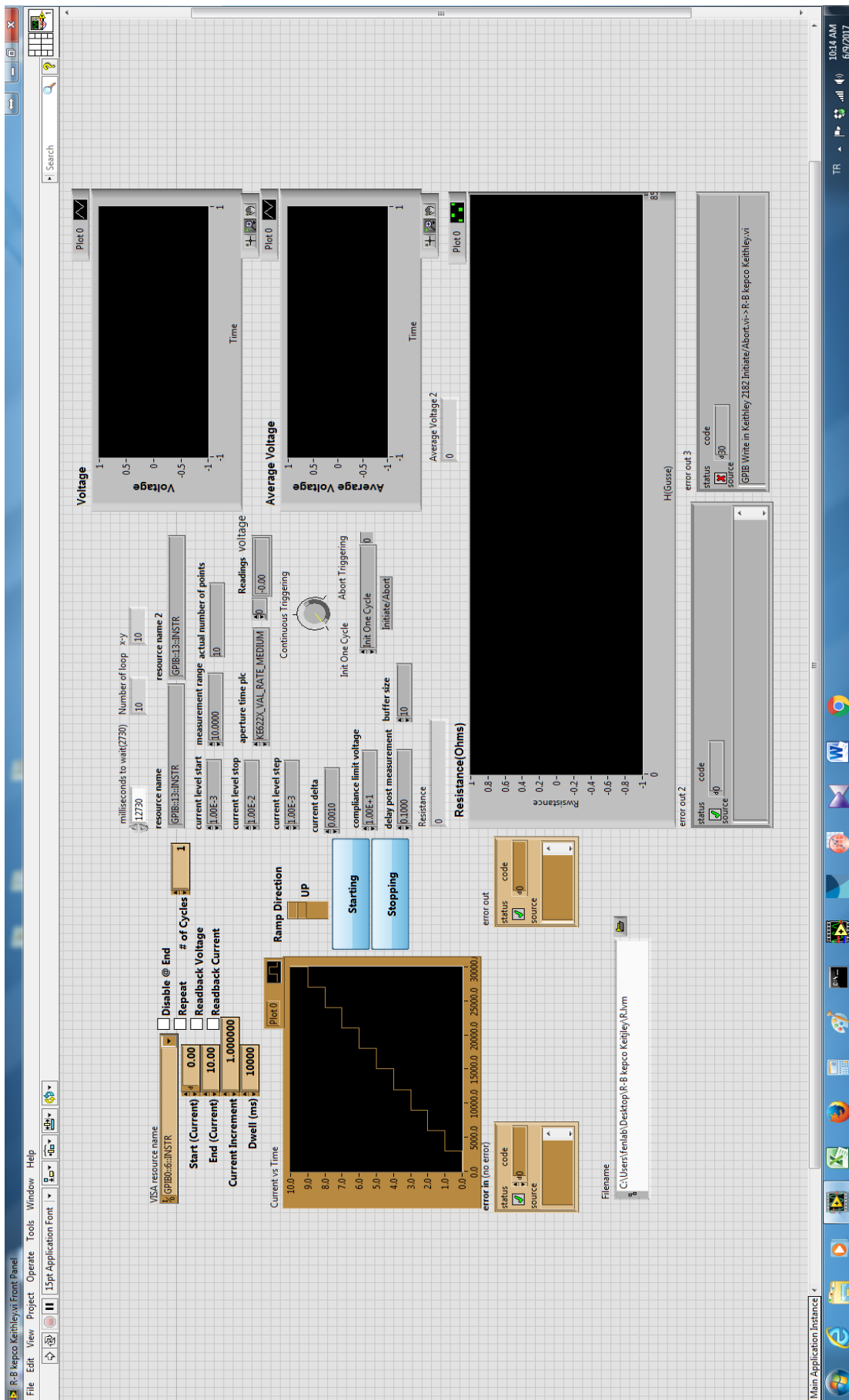
Bu sistem sayesinde alanı 1mm x 1mm den daha küçük bölgelerde litografi ile üretilen çiplere bağlantı yapılabilir.



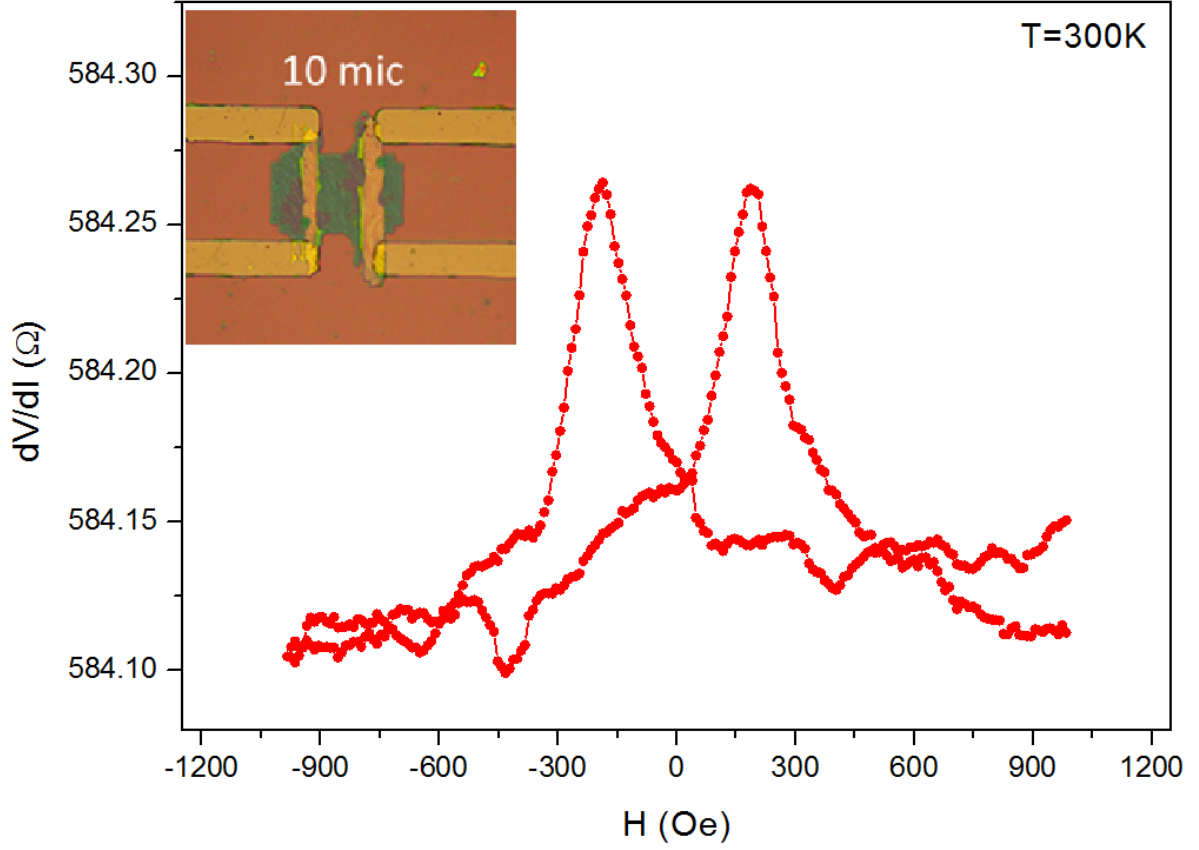
Şekil 5.1 Tel bağlayıcı ile bağlanmış 8 mikronluk bir spin filtresinin mikroskop altında görüntüsü. Kare kontakların büyüklüğü 200x 200 mikron. V+ , V-, I+ ve I- terminallerin bağlama şekli görülmektedir.

5.2 Labview kontrollü ölçüm

Üretilen Spin filitrelerinin ölçümü için bilgisayar kontrollü bir ölçüm sistemi kuruldu. Kontrol yazılımı olarak Labview yazılımı kullanıldı ve bu yazılım ile manyetik alanın oluşturulması için elektromıknatıs bipolar güç kaynağından kontrollü akım verilmesi, Keithley Delta mod sisteminden kontrollü akım verilmesi ve voltajın okunması işlemleri sırasıyla otomatik hale getirildi. Çipin zerine 4 kontak bağlandıktan sonra Keithley delta mod sistemine bağlantıları yapılmış örneğe 2 terminalden grafenden geçecek şekilde (Şekil 5. X) akım verildi ve karşı terminallerden voltaj okundu. Burada Keithley delto mod sistemi GPIB kartı ile kontrol edilirken elektromıknatıs güç kaynağıda National Instruments DAQ kartı ile kontrol edildi. Ölçüm rutini belirlenen manyetik alan aralıklarında belirlenen adımlarda gerçekleştirildi. İlk önce manyetik alan oluşturuldu, sonra bu sabit manyetik alanda örneğe akım verilip voltaj okundu ve direnç hesaplandı, ve bu işlem belirlenen manyetik alan adımlarında tekrarlandı. Böylece manyeto direnç ölçümü gerçekleştirilmiş oldu. Proje kapsamında birçok grafen spin filitresi üretildi. Bazılarında kontak problemleri yaşandı ve gürültülü sonuçlar elde edildi. Başarılı örneklerimizde 10 mikron luk grafen kanallarından spin iletimi oda sıcaklığında başarıyla sağlandı.



Şekil 5.2 Labview ölçüm programının ekran görüntüsü.

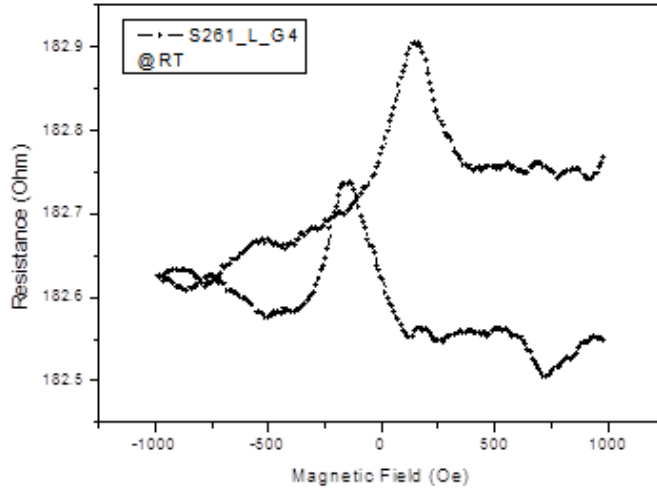
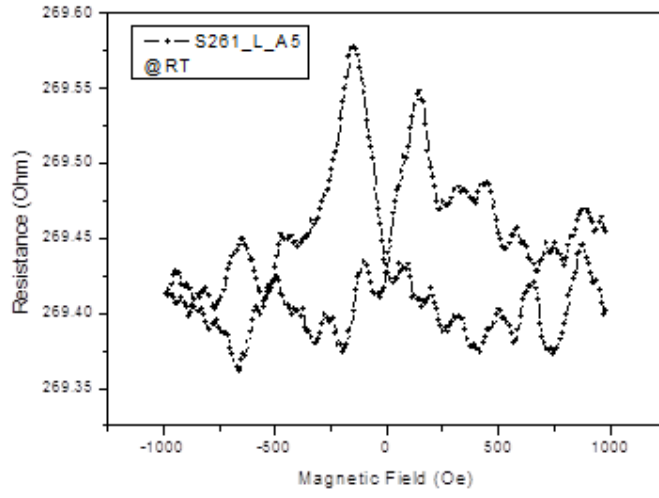


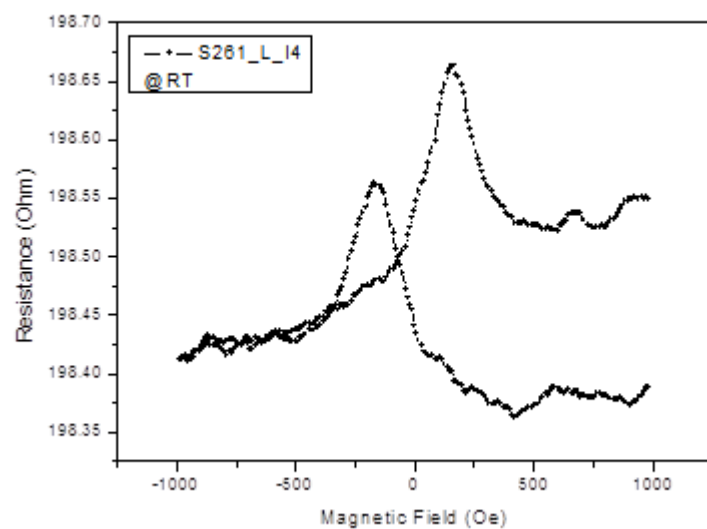
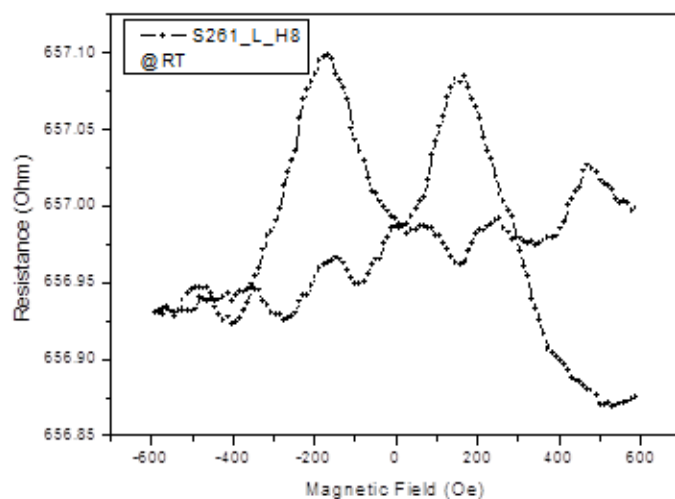
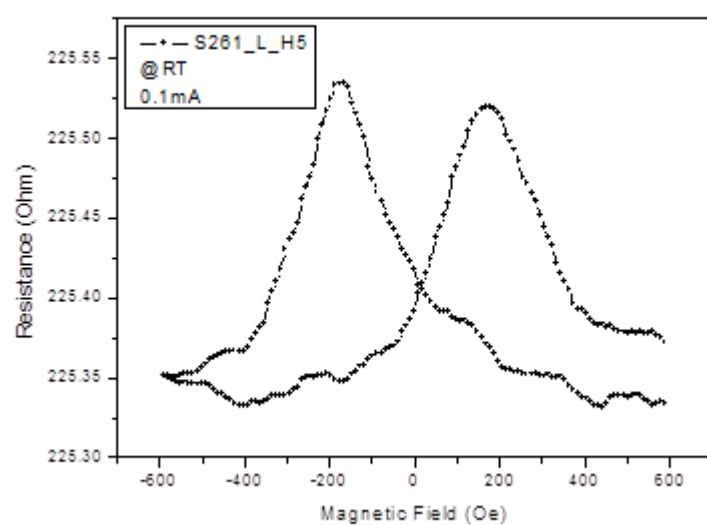
Şekil 5.3 Oda sıcaklığında lokal ölçümde alınmış 10 mikron grafen kanalı olan spin filitresine ait manyeto direnç eğrisi.

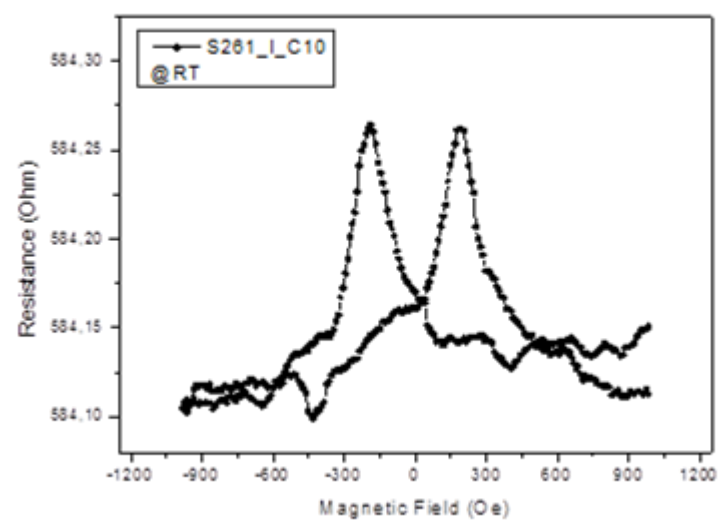
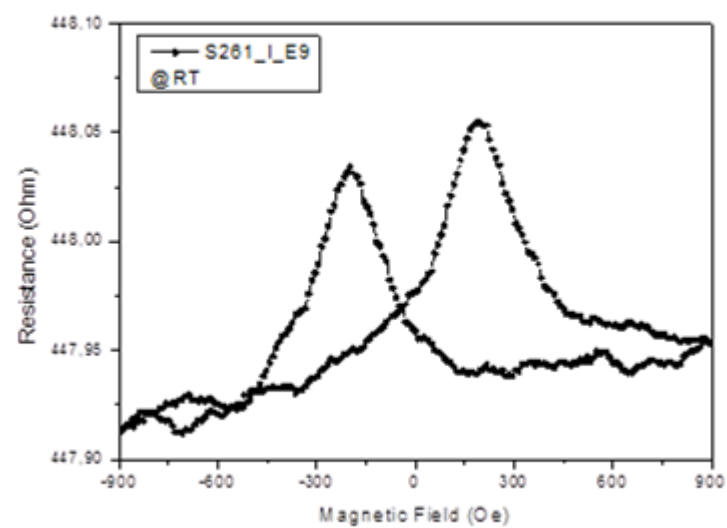
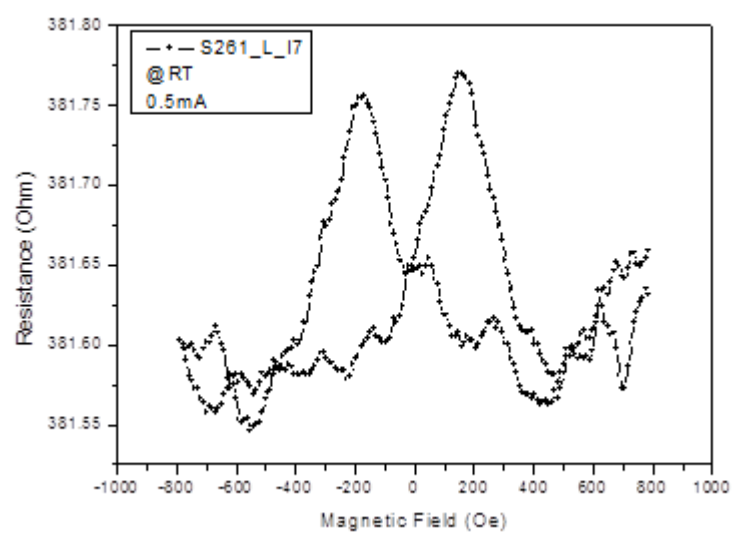
Spin filitreleri 1 mikron aralıktan 10 mikron aralığa kadar dizayn edildi ancak 1 ve 2 mikronluk kanalların litografi ile üretimi gerçekleşse de elektroların kaplanması ve sonraki plazma işlemleri sırasında bozuldu. Dolayısıyla sadece 3 mikrondan 10 mikrona kadar olan kanal aralıklarında spin filitreleri üretilebilmiştir ancak düzgün ölçümler en küçük 4 mikron kanal aralığında elde edilebilmiştir.

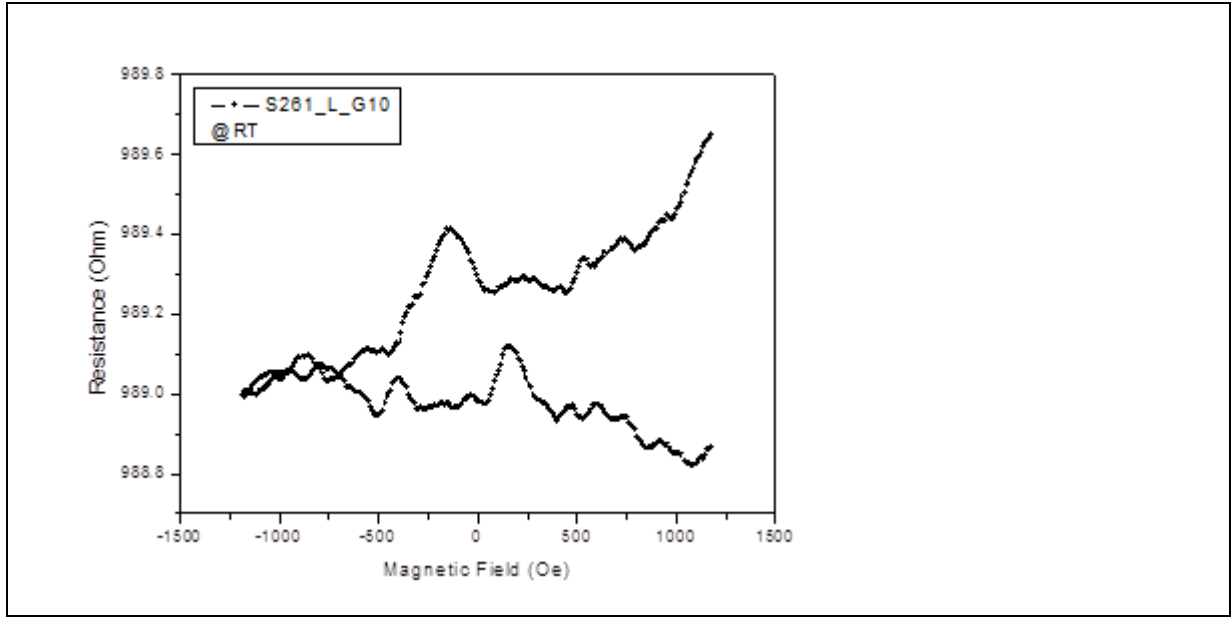
Diğer örneklerle ait Manyeto-direnç eğrileri aşağıda Şekil 5.4 te de verilmiş, ve manyetodirenç verileri de Tablo 2 de sıralanmıştır. Şekil 5.5 teki grafik tam olarak lineer şekilde azalmamaktadır, bunun bir sebebi de kontak bölgelerinde bulunan alüminyum oksit tünel bariyer tabakasının homojen olmayışından kaynaklanmaktadır. Mükemmel tünel bariyer üretme kapasitesinde olmadığımızdan farklı kontak dirençlerine ve de çok fazla kontrol edemediğimiz arayüz spin dönme olasılıkları farklılık arz edebilmektedir. Ancak her

durumda 10 mikron mesafede oda sıcaklığında spin taşınımı sağlanabilmiş ve başarılı bir şekilde spin filitreleri üretilmiştir.







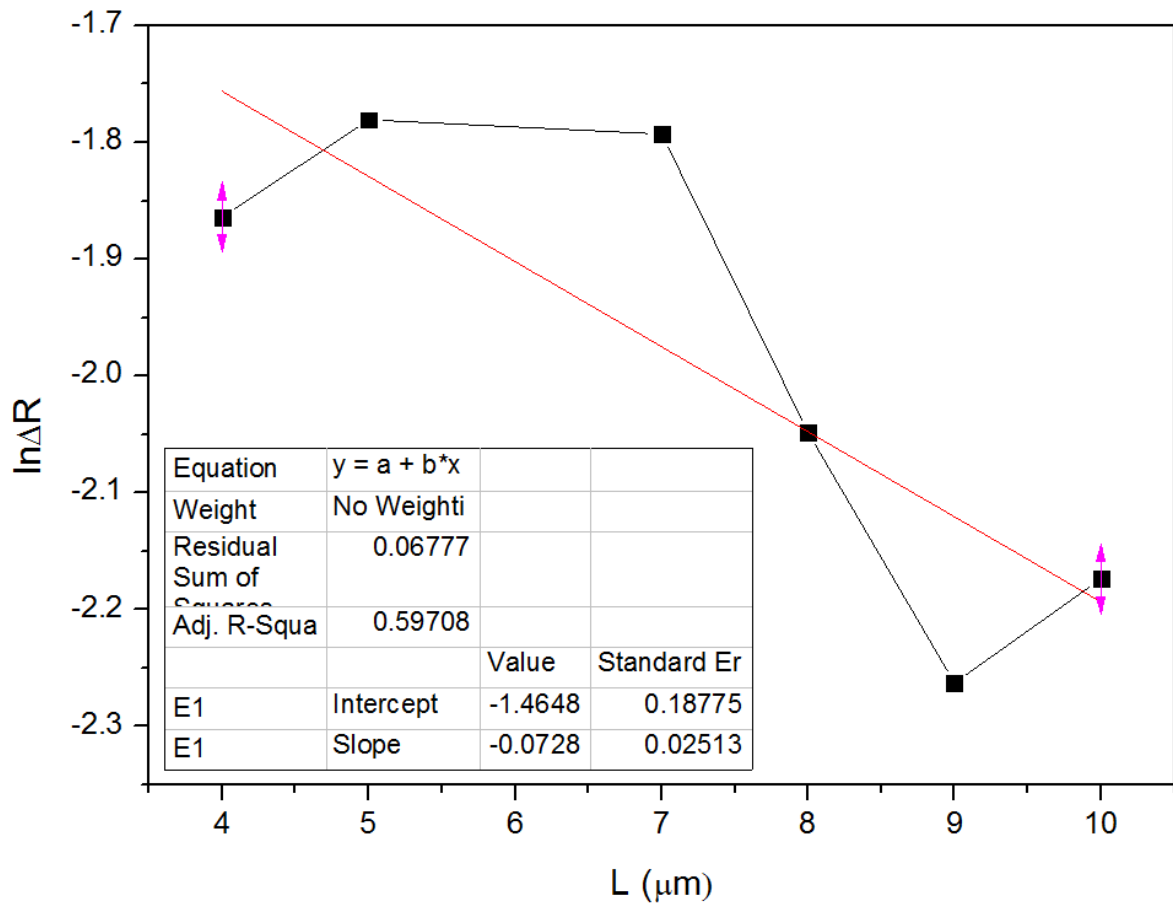


Şekil 5.4 Düzlemsel spin filitrelerinin oda sıcaklığındaki Manyeto-direnç eğrileri.

Örnek	Kanal aralığı (µm)	$R_{AP}(\Omega)$	$R_P(\Omega)$	$\Delta R(\Omega)$	$\Delta R(\Omega)$ (mean)
S261_I C10	10	583.8736	583.7556	0.118	0.11375
	10	583.8735	583.764	0.1095	
S261_I E9	9	448.0343	447.9315	0.1028	0.10405
	9	448.0545	447.9492	0.1053	
S261_L G10	10	989.4101	989.2023	0.2078	0.17125
	10	989.1159	988.9812	0.1347	
S261_L H8	8	657.0985	656.959	0.1395	0.12895
	8	657.0802	656.9618	0.1184	
S261_L I7	7	381.7549	381.5919	0.163	0.1665
	7	381.7702	381.6002	0.17	
S261_L A5	5	269.5776	269.401	0.1766	0.15635
	5	269.5478	269.4117	0.1361	
S261_L H5	5	225.5443	225.3522	0.1921	0.16855
	5	225.52	225.375	0.145	
S261_L G4	4	182.7354	182.5823	0.1531	0.1539
	4	182.9019	182.7472	0.1547	
S261_L I4	4	198.5628	198.4157	0.1471	0.15505
	4	198.6629	198.4999	0.163	

Tablo 2 Düzlemsel spin filitreleri ve oda sıcaklığındaki manyeto direnç değerleri.

Farklı kanal aralıklarına göre üretilmiş olan spin filitrelerinin manyeto direnç ölçümleri aşağıda Şekil 5.4.4 te de gösterilmiştir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında spin difüzyon uzunluğunu Albert Fert in modeline göre $\Delta R \propto \exp(-L/l_{sf})$ uyarladığımızda spin difüzyon uzunluğunu 13.7 mikron olarak bulduk. Bu da literatürde bugüne kadar elde edilmiş lokal ölçümlerdeki grafen spin filitrelerindeki en uzun spin difüzyon uzuluğudur. Buradaki ölçümlerde de görüleceği üzere ΔR değeri oldukça düşüktür. Buradaki değer Kamalakar ve arkadaşlarının çalışmalarında 10 miktrondan daha fazla olan örnekler için bizim değerlerimizle yaklaşık olarak örtüşmektedir. Daha küçük grafen kanalları için bu değer daha çok yüksek olması gerekmektedir, ancak bizim sonuçlarımız daha farklı çıkmıştır. Bu farklılığın birden fazla sebebi olabilir. Örneğin grafen tabakalarının kalitesi litografi işlemleri sırasında, özellikle ince film kaldırma (lift-off) sırasında bozulmuş olabilir, bir diğer problem tünel bariyer kalitesi farklılık gösterebilir. Direnç değişiminin toplam dirence göre çok düşük olması kontak direncinin çok farklı olması ile açıklanabilirki burada tünel bariyer kullanıldığı için bu farkın büyük olması normaldir.



Şekil 5.5 Oda sıcaklığında ölçülmüş grafen spin filitrelerinin $\ln \Delta R$ eğrisi ve Fert modeline uyurulmuş düz eğri. Doğrunun eğimi $1/l_{sf}$ spin difüzyon uzunluğuna eşittir.

5.3 Sonuçlar ve gelecek çalışmalar

Projede sonuç olarak Türkiyede ilk defa grafen tabanlı spin filitrelerini üretmeyi başardık. Ürettiğimiz spin filitrelerinde spin taşınımını 10 mikron uzaklıktaki bir ferrromanyetik elektroda başarıyla ulaştırdık. Bu sonuç literatürdeki benzer çalışmalar sadece lokal olmayan ölçüm senaryolarında elde edilmiştir. Ferromanyetik elektrotlar arasındaki mesafeye göre 4, 5,7,8,9 ve 10 mikron aralıklı spin filitrelerinin manyeto direnç farklarını Fert modeline göre plot ederek oda sıcaklığında grafen KBB ile üretilmiş grafen tabakalarında 13.7 mikrometre spin difüzyon uzunluğu ölçtük. Literatürdeki sonuçlardan farklı olarak bizim ürettiğimiz spin filitreleri pozitif manyeto direnç göstermektedir, yani antiparalel konfigürasyonun direnci daha yüksektir. Bu şekilde pozitif manyetodirenç Albert Fert grubunun ilk spin filitresi makalesinde 2 mikronluk kanallar için de lokal ölçüm geometrisinde gösterilmiştir. Bunun sebebi farklı kalitedeki kullanılan tünel bariyerler olabilir çünkü manyetodirenç arayüzlerden çok fazla etkilenmektedir. Sonuçlarımızı proje takviminin sonuna doğru aldığımızdan makale yazım aşaması da bu raporla aynı zamana denk geldi. Sonuçlarımızı Applied Physics Letters Dergisine gönderdik ancak hakem değerlendirmesi sonucu AIP Advances dergisine daha uygun olduğu belirtildi ve AIP Advances dergisine gönderdik, şu anda değerlendirme aşamasında. Ayrıca sonuçlar 62. Magnetism and Magnetic Materials (6-10 Kasım 2017, Pittsburgh, USA) konferansında sözlü sunum olarak da kabul aldı.

Proje sayesinde spintronik araştırmalara uygun bir ölçüm sistemi kuruldu ve grafen üretimi yapılabilecek bir Kimyasal Buhar biriktirme sistemi kuruldu. Sonraki aşamalarda öğrencilerimizin çok daha hızlı sonuçlar alabileceği bir altyapı kurulu durumdadır. Konu hakkındaki gelecekteki en önemli sorulardan biri grafen tabanlı dik spin filitrelerinin gösterilmesi ve bu sistemin neden çalışmadığının derinlemesine araştırılmasıdır. Ne yazık ki bu problem dünyadaki öncü spintronik araştırmacıları tarafından dahi çözülememiştir. Bizim laboratuvarımızdaki bir sonraki aşamamız daha kaliteli grafen üreterek, örneğin tek kristal grafit üreterek bunun üzerinde spin taşınmasını araştırmak olacaktır. Literatürdeki sonuçların birbirinden farklı olmasının temelinde üretilen polikristal grafenin her laboratuvarında farklı kalitede olmasındandır. Bu sebeple tek kristal grafen üzerinde çalışmalar gerek spintronik gerekse daha farklı grafen araştırmaları için önem arz etmektedir.

Ekler

Katalist									
Ni	Tavlama Parametreleri					Büyütme parametreleri			
örnek	P base	Gases	Flow	Duration	T	P work	Flow	Duration	T
	(mbar)		(sccm)	(min)	(°C)	(mbar)	(sccm)	(min)	(°C)
A1	3.4*10 ⁻⁶	CH ₄	0	0	1000	2*10 ⁻³	5	5	1000
02.12.2014		Ar	20				20		
		H ₂	5				0		

A2	3.4*10 ⁻⁶	CH ₄	0	0	1000	3.7*10 ⁻³	5	5	1000
04.12.2014		Ar	20				20		
		H ₂	5				0		

A3	3.4*10 ⁻⁶	CH ₄	0	0	1000	3.4*10 ⁻³	5	30	1000
04.12.2014		Ar	20				20		
		H ₂	5				0		

A4	3.4*10 ⁻⁶	CH ₄	0	0	1000	3.4*10 ⁻³	5	60	1000
09.12.2014		Ar	20				20		
		H ₂	5				0		

A5	3.4*10 ⁻⁶	CH ₄	0	30	1000	3.4*10 ⁻³	5	60	1000
09.12.2014		Ar	20				20		
		H ₂	5				0		

A6	3.4*10 ⁻⁶	CH ₄	0	60	1000	3.4*10 ⁻³	5	60	1000
----	----------------------	-----------------	---	----	------	----------------------	---	----	------

11.12.2014		Ar	20				20		
		H ₂	5				0		

A7		CH ₄	0	30min H ₂			10		
16.12.2014	3.4*10 ⁻⁶	Ar	20	60 min Ar parallel	1000	3.4*10 ⁻³	20	60	1000
		H ₂	5				0		

Katalist Ni (Sıcaklık varyasyonu)									
A8	2.710 ⁻²	CH ₄	0	60			10		
18.12.2014	mbar	Ar	200	(after arrived to1000 gas flow was continue for 1h)	1000	1.7mbar	200	60	1000
		H ₂	20				10		

A9	2.710 ⁻²	CH ₄	0	60			10		
18.12.2014	mbar	Ar	200	(after arrived to1000 gas flow was continue for 1h)	1000	1.7mbar	200	60	950
		H ₂	20				10		

A10	2.710^{-2}	CH ₄	0	120	1000	2 mbar	10	60	1000
23.12.2014	mbar	Ar	200	(after arrived to 1000 gas flow was continue for 1h)			200		
		H ₂	20				10		

A11	8102	CH ₄	0	120	1000	2 mbar	10	120	1000
25.12.2014	mbar	Ar	200	(after arrived to 1000 gas flow was continue for 1h)			200		
		H ₂	20				10		

A12	Atm	CH ₄	0	60	1000	Atm	10	60	1000
25.12.2014		Ar	200				200		
		H ₂	20				10		

A13	Atm	CH ₄	0	60	1000	Atm	10	60	950
30.12.2014		Ar	200				200		
		H ₂	20				10		

A14	Atm	CH ₄	0	60	1000	Atm	10	60	950
09.01.2015		Ar	200				200		

		H ₂	20				10		
--	--	----------------	----	--	--	--	----	--	--

A15	Atm	CH ₄	0	60	1000	Atm	10	60	970
15.01.2015		Ar	200				200		
		H ₂	20				10		

A16	4.3-10 ⁻⁶ mbar	CH ₄	0	10 min	950	3.8*10 ⁻⁶ mbar	0	60	950
(A14)		Ar	20	Anealing			20		
15.01.2015		H ₂	10				0		

Katalist Ni (Gaz akış varyasyonu)

A17	Atm	CH ₄	0	60	1000	Atm	5	120	1000
16.01.2015		Ar	200				200		
		H ₂	20				10		

A18	Atm	CH ₄	0	120	1000	Atm	10	120	1000
(likeA11)		Ar	200				200		
16.01.2015		H ₂	20				10		

A19	Atm	CH ₄	0	120	1000	Atm	10	120	1000
(A18)	4sample	Ar	200	4sample		4sample	200	4sample	
27.01.2015		H ₂	10				10		

A20	Atm	CH ₄	0	1h	1000	Atm	10	1h	950
(çift)	2silicon	Ar	200	2silicon		2silicon	200	2silicon	
29.01.2015		H ₂	20				10		

A21	Atm	CH ₄	0	1h	950	Atm	0	-	-
-----	-----	-----------------	---	----	-----	-----	---	---	---

-20	H ₂ Antil to achive 1000 ⁰ c	Ar	20				20		
03.02.2015		H ₂	0			Just Annealing	0		

A22	Atm	CH ₄	0				10		
(A14)	H ₂ Antil to achive 1000 ⁰ c	Ar	200	1h	1000	Atm	200	1h	950
05.02.2015		H ₂	20				10		

A23	4.310 ⁻⁶	CH ₄	0			3.710 ⁻³	0		
(A20or A21)	mbar	Ar	20	1h	950	mbar	20	-	-
05.02.2015		H ₂	0				0		

A24		CH ₄	0				10		
(A14)	Atm	Ar	200	1h	1000	Atm	200	15min	
05.02.2015		H ₂	0				10		

A27		CH ₄	0				10		
11.02.2015	Atm	Ar	200	1h	1000	Atm	100	15min	970
		H ₂	10				0		

A28(cift)	Atm	CH ₄	0				10		
12.02.2015	Growth graphene between sub and catalyst	Ar	200	1h	1000	Atm	200	15min	950
		H ₂	20				10		

A29(28-1)	Pb=5.1*10-6 mbar	CH ₄	0	1h	1000	Just Annealing	0	-	-
12.02.2015		Ar	20				20		
	Pw=3.4*10-3 mbar	H ₂	10				0		
			In start step until 1000 °C						

Katalist Ni₈₁Fe₁₉

B1	Atm	CH ₄	0	1h	1000	Atm	10	15min	1000
16.02.2015		Ar	200				200		
		H ₂	10				10		

B2	Atm	CH ₄	0	1h	1000	Atm	10	5min	1000
16.02.2015		Ar	200				200		
		H ₂	10				10		

B3	Atm	CH ₄	0	1h	1000	Atm	10	5min	950
16.02.2015		Ar	200				200		15min then 1000- H0- CH40- Ar200
		H ₂	10				10		

B4	Atm	CH ₄	0	1h	1000	Atm	10	2min	1000
----	-----	-----------------	---	----	------	-----	----	------	------

18.02.2015		Ar	200				200		
		H ₂	10				10		

B5		CH ₄	0				10		
18.02.2015	Atm	Ar	200	1h	1000	Atm	200	5min	950
		H ₂	10				10		

B6		CH ₄	0				10		
18.02.2015	Atm	Ar	200	1h	1000	Atm	200	5min	970
		H ₂	10				10		

B7		CH ₄	0				10		
18.02.2015	Atm	Ar	200	1h	1000	Atm	200	5min	1050
		H ₂	10				10		

flow

B8		CH ₄	0				5		
19.02.2015	Atm	Ar	200	1h	1000	Atm	200	5min	970
		H ₂	10				10		

B9		CH ₄	0				15		
19.02.2015	Atm	Ar	200	1h	1000	Atm	200	5min	970
		H ₂	10				10		

B10		CH ₄	0				20		
19.02.2015	Atm	Ar	200	1h	1000	Atm	200	5min	970
		H ₂	10				10		

B11	Atm	CH ₄	0	1h	1000	Atm	10	2min	970
-----	-----	-----------------	---	----	------	-----	----	------	-----

19.02.2015		Ar	200				200		
		H ₂	10				10		

B12		CH ₄	0				15		
20.02.2015	Atm	Ar	200	1h	1000	Atm	200	2min	970
		H ₂	10				10		

B13		CH ₄	0				3		
21.02.2015	Atm	Ar	200	1h	1000	Atm	200	2min	970
		H ₂	10				10		

B14		CH ₄	0				20		
25.02.2015	Atm	Ar	200	1h	1000	Atm	200	2min	1000
		H ₂	10				10		

B15		CH ₄	0				5		
25.02.2015	Atm	Ar	200	1h	1000	Atm	200	2min	967
		H ₂	10				10		

B16		CH ₄	0				10		
25.02.2015	Atm	Ar	200	1h	1000	Atm	200	10min	1000
		H ₂	10				10		

B17		CH ₄	0				10		
26.02.2015	Atm	Ar	200	1h	1000	Atm	200	5min	1073
		H ₂	10				10		

B18	Atm	CH ₄	0	1h	1000	Atm	5	3min	1000
-----	-----	-----------------	---	----	------	-----	---	------	------

26.02.2015		Ar	200				200		
		H ₂	10				10		

B19		CH ₄	0				5		
26.02.2015	Atm	Ar	200	30min	1000	Atm	200	3min	1000
		H ₂	10				10		

B20		CH ₄	0				5		
26.02.2015	Atm	Ar	200	15min	1000	Atm	200	3min	1000
		H ₂	10				10		

B21		CH ₄	0				5		
16.02.2015	Atm	Ar	200	2h	1000	Atm	200	3min	1000
		H ₂	10				10		

B22		CH ₄	0				5		
05.03.2015	Atm	Ar	200	2;30h	1000	Atm	200	3min	1000
		H ₂	10				10		

B23		CH ₄	0				5		
05.03.2015	Atm	Ar	200	3h	1000	Atm	200	3min	1000
		H ₂	10				10		

Katalist Co₅₀Ni₅₀

C1		CH ₄	0				5		
06.03.2015	Atm	Ar	200	1h	1000	Atm	200	2min	1000
		H ₂	10				10		

C2	Atm	CH ₄	0	1h	1000	Atm	5	5min	1000
06.03.2015		Ar	200				200		
		H ₂	10				10		

C3	Atm	CH ₄	0	2h	1000	Atm	5	5min	1000
11.03.2015				600					
		Ar	200	2h			200		
		H ₂	10	1000			10		

C4	Atm	CH ₄	0	5min	1000	Atm	5	5min	1000
11.03.2015		Ar	200				200		
		H ₂	10				10		

C5	Atm	CH ₄	0	1.10h	1070	Atm	5	5min	1070
11.03.2015		Ar	200				200		
		H ₂	10				10		

C6	Atm	CH ₄	0	1h	1000	Atm	15	10min	1000
18.03.2015		Ar	200				200		
		H ₂	10				20		

C7	Atm	CH ₄	0	1h	1000	Atm	10	10min	1000
18.03.2015		Ar	200				200		
		H ₂	10				20		

C8	Atm	CH ₄	0	1h	1000	Atm	5	5min	1000
19.03.2015		Ar	200				200		

		H ₂	10				20		
--	--	----------------	----	--	--	--	----	--	--

C9	Atm	CH ₄	0	1h	900	Atm	5	5min	900
19.03.2015		Ar	200				200		
		H ₂	10				5		

C10	Atm	CH ₄	0	1h	1000	Atm	5	5min	1000
19.03.2015		Ar	200				200		
		H ₂	10				5		

C11	Atm	CH ₄	0	1h	900	Atm	15	15min	1000
20.03.2015		Ar	200				200		
		H ₂	10				15		

C12	Atm	CH ₄	0	1h	1000	Atm	10	30min	1000
20.03.2015		Ar	200				200		
		H ₂	10				20		

C13	Atm	CH ₄	0	1h	1000	Atm	20	5min	1000
20.03.2015		Ar	200				200		
		H ₂	10				20		

C14	Atm	CH ₄	0	1h	1000	Atm	5	30min	1000
26.03.2015		Ar	200				200		
		H ₂	10				20		

C15	Atm	CH ₄	0	1h	1000	Atm	5	30min	1000
26.03.2015		Ar	200				200		

		H ₂	10				50		
--	--	----------------	----	--	--	--	----	--	--

C16	Atm	CH ₄	0	1h	1000	Atm	5	5min	950
26.03.2015		Ar	200				200		
		H ₂	10				10		

C17	Atm	CH ₄	0	1h	1000	Atm	5	5min	950
02.04.2015		Ar	200				200		
		H ₂	10				10		

C18	Atm	CH ₄	0	1h	1000	Atm	25	5min	1000
02.04.2015		Ar	200				200		
		H ₂	10				10		

C19	Atm	CH ₄	0	1h	1000	Atm	30	5min	1000
02.04.2015		Ar	200				200		
		H ₂	10				10		

A Proje Kapsamında Yayımlanmış Eserler

Yüksek Lisans Tezleri

Yok

Uluslararası makaleler

Erdem Demirci, Mostafa Dadashbaba and Huseyin Kurt “Local long-distance spin transport in single layer graphene spin filter” AIP Advances (hakemde) (kaynakça kısmından sonra manuscript eklenmiştir).

Uluslararası Bildiriler

Mostafa Dadashbaba and Hüseyin Kurt “Transfer–free single layer Graphene Deposition on Silicon Dioxide” Graphene Turkey 2015, Istanbul Turkey (poster) (kaynakça kısmından sonra özet eklenmiştir).

Erdem Demirci, Mostafa Dadashbaba and Hüseyin Kurt “Spin Filtering in Graphene” Bildiri özeti NanoTR 13 e gönderildi (kaynakça kısmından sonra özet eklenmiştir).

Mostafa Dadashbaba and Hüseyin Kurt “Ultrafast Delamination of Graphene” Bildiri özeti NanoTR 13 e gönderildi (kaynakça kısmından sonra özet eklenmiştir).

Ulusal Bildiriler

Yok

Kaynakça

- [1] Chappert, C., Fert, A., Van Dau, F.N. 2007."The emergence of spin electronics in data storage", *Nat Mater*, 6, 813-823.
- [2] Butler, W.H., Zhang, X.G., Schulthess, T.C., MacLaren, J.M. 2001."Spin-dependent tunneling conductance of Fe|MgO|Fe sandwiches", *Physical Review B*, 63, 054416.
- [3] Mathon, J., Umerski, A. 2001."Theory of tunneling magnetoresistance of an epitaxial Fe/MgO/Fe(001) junction", *Physical Review B*, 63, 220403.
- [4] Karpan, V.M., Giovannetti, G., Khomyakov, P.A., Talanana, M., Starikov, A.A., Zwierzycki, M., van den Brink, J., Brocks, G., Kelly, P.J. 2007."Graphite and Graphene as Perfect Spin Filters", *Physical Review Letters*, 99, 176602.
- [5] Idzuchi, H., Fert, A., Otani, Y. 2015."Revisiting the measurement of the spin relaxation time in graphene-based devices", *Physical Review B*, 91, 241407.
- [6] Martin, M.B., Dlubak, B., Weatherup, R.S., Piquemal-Banci, M., Yang, H., Blume, R., Schloegl, R., Collin, S., Petroff, F., Hofmann, S., Robertson, J., Anane, A., Fert, A., Seneor, P. 2015."Protecting nickel with graphene spin-filtering membranes: A single layer is enough", *Applied Physics Letters*, 107, 012408.
- [7] Kamalakar, M.V., Groenveld, C., Dankert, A., Dash, S.P. 2015."Long distance spin communication in chemical vapour deposited graphene", *Nature Communications*, 6, 6766.
- [8] Saha, S.K., Baskey, M., Majumdar, D. 2010."Graphene Quantum Sheets: A New Material for Spintronic Applications", *Advanced Materials*, 22, 5531-5536.
- [9] Oleg, V.Y. 2010."Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures", *Reports on Progress in Physics*, 73, 056501.
- [10] Wang, W.L., Yazyev, O.V., Meng, S., Kaxiras, E. 2009."Topological Frustration in Graphene Nanoflakes: Magnetic Order and Spin Logic Devices", *Physical Review Letters*, 102, 157201.
- [11] Zeng, M.G., Shen, L., Cai, Y.Q., Sha, Z.D., Feng, Y.P. 2010."Perfect spin-filter and spin-valve in carbon atomic chains", *Applied Physics Letters*, 96, 042104-042103.
- [12] Hill, E.W., Geim, A.K., Novoselov, K., Schedin, F., Blake, P. 2006."Graphene Spin Valve Devices", *IEEE Transactions on Magnetism*, 42, 2694-2696.
- [13] Avsar, A., Yang, T.-Y., Bae, S., Balakrishnan, J., Volmer, F., Jaiswal, M., Yi, Z., Ali, S.R., Güntherodt, G., Hong, B.H., Beschoten, B., Özyilmaz, B. 2011."Toward Wafer Scale Fabrication of Graphene Based Spin Valve Devices", *Nano Letters*, 11, 2363-2368.

- [14] Thamankar, R., Niyogi, S., Yoo, B.Y., Rheem, Y.W., Myung, N.V., Haddon, R.C., Kawakami, R.K. 2006."Spin-polarized transport in magnetically assembled carbon nanotube spin valves", *Applied Physics Letters*, 89, 033119-033113.
- [15] Han, W., Pi, K., McCreary, K.M., Li, Y., Wong, J.J.I., Swartz, A.G., Kawakami, R.K. 2010."Tunneling Spin Injection into Single Layer Graphene", *Physical Review Letters*, 105, 167202.
- [16] Han, W., Kawakami, R.K. 2011."Spin Relaxation in Single-Layer and Bilayer Graphene", *Physical Review Letters*, 107, 047207.
- [17] Dlubak, B., Martin, M.-B., Deranlot, C., Servet, B., Xavier, S., Mattana, R., Sprinkle, M., Berger, C., De Heer, W.A., Petroff, F., Anane, A., Seneor, P., Fert, A. 2012."Highly efficient spin transport in epitaxial graphene on SiC", *Nat Phys*, 8, 557-561.
- [18] Han, W., McCreary, K.M., Pi, K., Wang, W.H., Li, Y., Wen, H., Chen, J.R., Kawakami, R.K. 2012."Spin transport and relaxation in graphene", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 369-381.
- [19] Karpan, V.M., Khomyakov, P.A., Starikov, A.A., Giovannetti, G., Zwierzycki, M., Talanana, M., Brocks, G., van den Brink, J., Kelly, P.J. 2008."Theoretical prediction of perfect spin filtering at interfaces between close-packed surfaces of Ni or Co and graphite or graphene", *Physical Review B*, 78, 195419.
- [20] Yazyev, O.V., Pasquarello, A. 2009."Magnetoresistive junctions based on epitaxial graphene and hexagonal boron nitride", *Physical Review B*, 80, 035408.
- [21] Butler, W.H. 2008."Tunneling magnetoresistance from a symmetry filtering effect", *Science and Technology of Advanced Materials*, 9, 014106.
- [22] Edman, L., Sundqvist, B., McRae, E., Litvin-Staszewska, E. 1998."Electrical resistivity of single-crystal graphite under pressure: An anisotropic three-dimensional semimetal", *Physical Review B*, 57, 6227-6230.
- [23] Britnell, L., Gorbachev, R.V., Jalil, R., Belle, B.D., Schedin, F., Mishchenko, A., Georgiou, T., Katsnelson, M.I., Eaves, L., Morozov, S.V., Peres, N.M.R., Leist, J., Geim, A.K., Novoselov, K.S., Ponomarenko, L.A. 2012."Field-Effect Tunneling Transistor Based on Vertical Graphene Heterostructures", *Science*, 335, 947.
- [24] Stephan, R., Johan, Å., Bernd, B., Jean-Christophe, C., Mairbek, C., Saroj Prasad, D., Bruno, D., Jaroslav, F., Albert, F., Marcos, G., Francisco, G., Irina, G., Christian, S., Pierre, S., Christoph, S., Sergio, O.V., Xavier, W., Bart van, W. 2015."Graphene spintronics: the European Flagship perspective", *2D Materials*, 2, 030202.
- [25] van 't Erve, O.M.J., Friedman, A.L., CobasE, Li, C.H., Robinson, J.T., Jonker, B.T. 2012."Low-resistance spin injection into silicon using graphene tunnel barriers", *Nat Nano*, 7, 737-742.
- [26] Cubukcu, M., Martin, M.B., Laczowski, P., Vergnaud, C., Marty, A., Attané, J.P., Seneor, P., Anane, A., Deranlot, C., Fert, A., Auffret, S., Ducruet, C., Notin, L., Vila, L.,

Jamet, M. 2015."Ferromagnetic tunnel contacts to graphene: Contact resistance and spin signal", *Journal of Applied Physics*, 117, 083909.

[27] Li, X., Colombo, L., Ruoff, R.S. 2016."Synthesis of Graphene Films on Copper Foils by Chemical Vapor Deposition", *Advanced Materials*, 28, 6247-6252.

[28] Wang, Y., Zheng, Y., Xu, X., Dubuisson, E., Bao, Q., Lu, J., Loh, K.P. 2011."Electrochemical Delamination of CVD-Grown Graphene Film: Toward the Recyclable Use of Copper Catalyst", *ACS Nano*, 5, 9927-9933.

[29] Cherian, C.T., Giustiniano, F., Martin-Fernandez, I., Andersen, H., Balakrishnan, J., Özyilmaz, B. 2015."Bubble-Free' Electrochemical Delamination of CVD Graphene Films", *Small*, 11, 189-194.

[30] Singh, A.K., Eom, J. 2014."Negative Magnetoresistance in a Vertical Single-Layer Graphene Spin Valve at Room Temperature", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 2493-2496.

[31] Dlubak, B., Seneor, P., Anane, A., Barraud, C., Deranlot, C., Deneuve, D., Servet, B., Mattana, R., Petroff, F., Fert, A. 2010."Are Al₂O₃ and MgO tunnel barriers suitable for spin injection in graphene?", *Applied Physics Letters*, 97, 092502.

Local long-distance spin transport in single layer graphene spin filter

Erdem Demirci¹, Mostafa Dadashbaba² and Huseyin Kurt^{3*}

¹*Department of Physics, Gebze Technical University, Kocaeli, Turkey*

²*Department of Physics, Yeditepe University, Kayışdağı, Ataşehir, Istanbul, Turkey*

³*Department of Engineering Physics, Istanbul Medeniyet University, 34720 Istanbul, Turkey*

*Corresponding author e mail: huseyin.kurt@medeniyet.edu.tr

Keywords: spin diffusion length, spin filter, graphene

Abstract: Spin transport through single layer graphene grown by chemical vapor deposition has been measured in the local measurement configuration using aluminum oxide tunnel barriers and Co electrodes. Unlike the case of non-local measurements we report positive magnetoresistance for graphene channels as long as 10 microns at room temperature. Our analysis shows that the spin diffusion length in graphene is 14 ± 4 microns at room temperature, bringing us a step closer to spintronic applications based on graphene spin filters.

Spintronics devices compatible with flexible electronics is a requirement for novel technologies which combine logic and memory on the same chip¹⁻³. This would require a flexible interlayer and graphene is a perfect material for such an application. Due to its low atomic number carbon based interlayers, such as carbon nanotubes have been studied as an interlayer in spin valve devices⁴, but due to their difficult fabrication routines they have not been considered for real applications. Graphene, on the other hand would be more suitable since its 2 dimensional crystal structure can be obtained in wafer scale and they are much more reproducible compared to nanotubes⁵.

Owing to its extraordinary electronic and magnetic properties graphene has become the topic of research for condensed matter physics in more than ten years⁶. Due to its high mobility and long mean free path the spin transport in graphene should be realized over long distances. The spin valve geometries used so far for graphene based devices has measured the spin signals in the non-local geometries and the longest measured to date spin diffusion length was $16 \mu\text{m}$ ⁷,

even though the theoretical calculations suggest it can be in the order of $100\ \mu\text{m}$ ⁸. There are several factors affecting the spin transport through graphene. First, the free electron density difference at the contact areas create a huge potential causing spin flip probability to increase and thereby prohibiting the flow of spins through graphene^{1,2,9}. This is a common problem with several spin injection cases with semiconductors, but this has been solved to a large extent through the use of tunnel barriers at the contact regions¹⁰. Second, the quality of graphene layers differ a lot based on the method used to prepare the samples. The initial works were on single layer graphene on SiC substrates, where the purity of graphene and single crystal nature of it could be an advantage^{1,3,11} because graphene layers grown by chemical vapor deposition (CVD) is polycrystalline and may have much more defects and wrinkles¹². Later Kamalakar *et al.* have demonstrated that CVD graphene layers can also have very long spin diffusion length⁷. These works realize the spin transport measurement in the non-local geometry where the drift current is separate from the voltage leads. Here we report spin diffusion lengths of 13.7 micrometer at room temperature through CVD grown single layer graphene in the local measurement configuration.

Single layer graphene layers have been grown on 25 micron thick high purity Cu foils. Before loading the copper foils in the CVD furnace we clean them in acetone and isopropanol using ultrasonic agitation and blow dry. Then we flattened the copper foils using a roller press, which produces a mirror like finish. To grow graphene we load a $20 \times 100\ \text{mm}$ long piece of copper foil in a 22mm ID quartz tube and flow 200 sccm Ar (6N purity), and 50 sccm H_2 (5N5 purity) and raise the temperature to 1000°C and keep this gas flow steady at 1000°C for 1 hour. Then the graphene growth is done with 10 sccm CH_4 (5N5 purity), 5 sccm Ar and 5 sccm H_2 for 10 minutes. Then CH_4 gas is closed and 200 sccm Ar and 50 sccm H_2 is flown during a slow cool down which takes approximately 2 hours. The graphene layers on copper foil were separated by dissolving copper in a 1M ferric chloride bath and they were transferred to deionized water bath in a watch glass. Few drops of dilute HCl are used in this bath to remove any possible iron contamination from the ferric chloride bath. Then the graphene layers have been washed in new deionized water baths and then subsequently transferred to a Si/SiO_x wafer piece using standard transfer methods. Initially there is some water under the graphene layer, and we let this water to dry slowly in a refrigerator, which we found gives better adhesion on silicon oxide.

Spin filters have been designed and fabricated using standard microlithography, sputter deposition and plasma etching techniques. Thin films and plasma etching processes were performed in a high vacuum chamber with a base pressure of 1×10^{-7} Torr. Figure 2 shows a schematic of steps of the spin valve fabrication process. Ferromagnetic electrode shapes $1 \times 20 \mu\text{m}$ and $3 \times 20 \mu\text{m}$ have been defined to have different coercivities for magneto transport measurements. Standard ultraviolet microlithography techniques were used to fabricate graphene spin filters. First the shapes of Co electrodes were defined on a blanket transferred single layer graphene on Si/SiO_x substrate, then approximately 1 nm thick AlO_x tunnel barrier has been deposited by sputtering 0.2nm Al and then oxidizing in the vacuum chamber in ambient oxygen at 1×10^{-2} Torr partial pressure of pure oxygen, and this process has been repeated 4 times to get ~1 nm thick AlO_x tunnel barrier. This method has been proven to give almost pinhole free AlO_x tunnel barriers^{11,13}. Without breaking vacuum 10 nm thick Co was deposited by sputtering. Co target has been cleaned by pre-sputtering before deposition on AlO_x tunnel barrier. Then excess graphene layers were defined by lithography and removed by oxygen plasma. Top contact layers Ta (3nm)/ Cu (50nm) were deposited afterwards. Deposition and lift-off techniques were used throughout the microfabrication steps.

Magneto transport measurements were performed on the fabricated samples at room temperature using four-terminal wiring as shown in Figure 2. Figure 3 shows a typical Magnetoresistance (MR) curve for a 10 micron graphene channel at room temperature. This result is interesting from the point of view that the MR measurements with graphene spin filters measured in the non-local geometry all show negative MR¹⁴ while our results clearly and reproducibly show positive MR in the local measurement configuration in agreement with the results of Dlubak et al.⁸, where they demonstrate spin transport through 2 micron channels of graphene on single crystal silicon carbide substrates. Subsequent works simply utilized a non local spin injection and detection scheme where pure spin currents can give much better results, but this measurement geometry is not a real device terminal geometry, which utilizes terminals for both current injection and detection across the spacer layer. Spin diffusion length can be estimated from $\Delta R \propto \exp(-L/l_{sf})$ where l_{sf} is the spin diffusion length⁷. We have fabricated spin filters with 4,5,7,8,9 and 10 micron single layer graphene channels and plotted their $\ln \Delta R$ vs L as shown in Figure 4. According to the linear fit of these data points we found that the spin diffusion length in graphene is $14 \pm 4 \mu\text{m}$, which is in close agreement for the measurements reported in the work of Kamalakar et al.⁷.

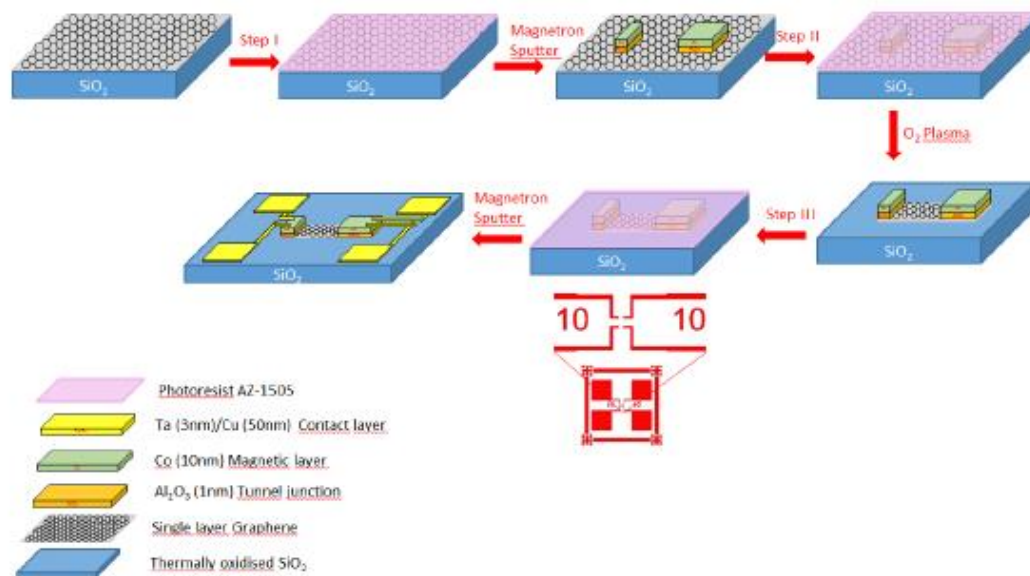


Figure 1. Micro fabrication steps of graphene spin filters.

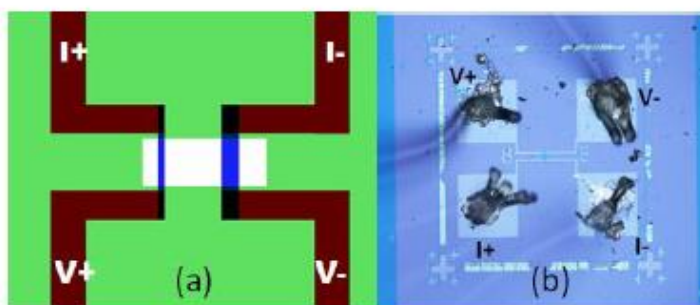
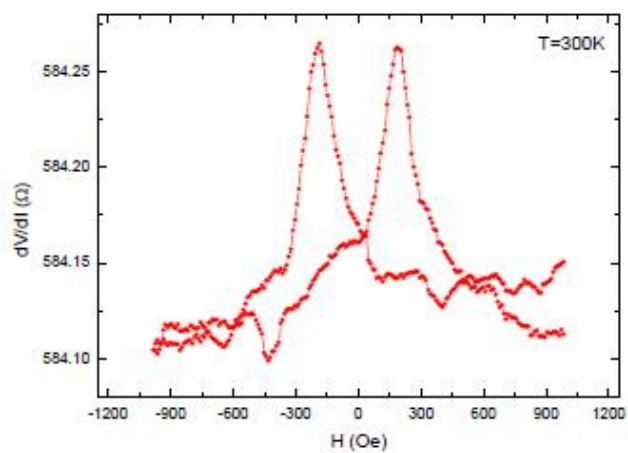


Figure 2 . (a) Central part of spin filter design and for terminals labelled (b) Actual graphene spin filter



device

Figure 3. Magnetoresistance curve of a 10 micron channel single layer graphene spin valve at room temperature.

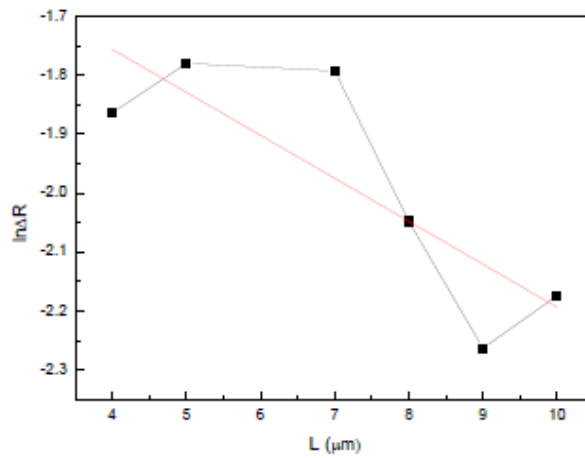


Figure 4. Natural logarithm of magnetoresistance vs. graphene channel length at room temperature.

In conclusion, we have demonstrated spin transport through 10 micron long CVD grown single layer graphene at room temperature. The magnetoresistance has a positive sign unlike in the case of non local measurements. Our results bring us a step closer to fully functional spin filters based on graphene which can be integrated in combined logic and memory chips in future flexible electronic devices.

Acknowledgment: This work was supported by Turkish Scientific and Technological Research Council (TUBITAK) under project number 113F161.

- ¹ P. Seneor, B. Dlubak, M. B. Martin, A. Anane, H. Jaffres, and A. Fert, MRS Bulletin **37** (12), 1245 (2012).
- ² Wei Han, Roland K. Kawakami, Martin Gmitra, and Jaroslav Fabian, Nat Nano **9** (10), 794 (2014).
- ³ Roche Stephan, Åkerman Johan, Beschoten Bernd, Charlier Jean-Christophe, Chshiev Mairbek, Dash Saroj Prasad, Dlubak Bruno, Fabian Jaroslav, Fert Albert, Guimarães Marcos, Guinea Francisco, Grigorieva Irina, Schönenberger Christian, Seneor Pierre, Stampfer Christoph, O. Valenzuela Sergio, Waintal Xavier, and Wees Bart van, 2D Materials **2** (3), 030202 (2015).
- ⁴ Maciej Misiorny and Carola Meyer, Physical Review Applied **7** (2), 024011 (2017).

- 5 Jae-Hyun Lee, Eun Kyung Lee, Won-Jae Joo, Yamujin Jang, Byung-Sung Kim, Jae Young Lim, Soon-Hyung Choi, Sung Joon Ahn, Joung Real Ahn, Min-Ho Park, Cheol-Woong Yang, Byoung Lyong Choi, Sung-Woo Hwang, and Dongmok Whang, *Science* **344** (6181), 286 (2014); H. Cheun Lee, Wei-Wen Liu, Siang-Piao Chai, Abdul Rahman Mohamed, Chin Wei Lai, Cheng-Seong Khe, C. H. Voon, U. Hashim, and N. M. S. Hidayah, *Procedia Chemistry* **19**, 916 (2016).
- 6 K. S. Novoselov, V. I. Falko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, *Nature* **490** (7419), 192 (2012).
- 7 M. Venkata Kamalakar, Christiaan Groenveld, André Dankert, and Saroj P. Dash, *Nature Communications* **6**, 6766 (2015).
- 8 Bruno Dlubak, Marie-Blandine Martin, Cyrile Deranlot, Bernard Servet, Stephane Xavier, Richard Mattana, Mike Sprinkle, Claire Berger, Walt A. De Heer, Frederic Petroff, Abdelmadjid Anane, Pierre Seneor, and Albert Fert, *Nat Phys* **8** (7), 557 (2012).
- 9 Jesse Maassen, Wei Ji, and Hong Guo, *Nano Letters* **11** (1), 151 (2011).
- 10 André Dankert, Ravi S. Dulal, and Saroj P. Dash, *3*, 3196 (2013); Sasaki Tomoyuki, Oikawa Tohru, Suzuki Toshio, Shiraishi Masashi, Suzuki Yoshishige, and Tagami Katsumichi, *Applied Physics Express* **2** (5), 053003 (2009); Berend T. Jonker, George Kioseoglou, Aubrey T. Hanbicki, Connie H. Li, and Phillip E. Thompson, *Nat Phys* **3** (8), 542 (2007).
- 11 B. Dlubak, P. Seneor, A. Anane, C. Barraud, C. Deranlot, D. Deneuve, B. Servet, R. Mattana, F. Petroff, and A. Fert, *Applied Physics Letters* **97** (9), 092502 (2010).
- 12 Yanhui Zhang, Haoran Zhang, Feng Li, Haibo Shu, Zhiying Chen, Yanping Sui, Yaqian Zhang, Xiaoming Ge, Guanghui Yu, Zhi Jin, and Xinyu Liu, *Carbon* **96**, 237 (2016); Qingkai Yu, Luis A. Jauregui, Wei Wu, Robert Colby, Jifa Tian, Zhihua Su, Helin Cao, Zhihong Liu, Deepak Pandey, Dongguang Wei, Ting Fung Chung, Peng Peng, Nathan P. Guisinger, Eric A. Stach, Jiming Bao, Shin-Shem Pei, and Yong P. Chen, *Nat Mater* **10** (6), 443 (2011).
- 13 B. Dlubak, M. B. Martin, C. Deranlot, K. Bouzehouane, S. Fusil, R. Mattana, F. Petroff, A. Anane, P. Seneor, and A. Fert, *Applied Physics Letters* **101** (20), 203104 (2012).
- 14 Arun Kumar Singh and Jonghwa Eom, *ACS Applied Materials & Interfaces* **6** (4), 2493 (2014).

Ultrafast Delamination of Graphene

Mostafa Dadashbaba¹ and Hüseyin Kurt^{2*}

¹ Department of Physics, Yeditepe University, Kayışdağı, Ataşehir, Istanbul, Turkey

² Department of Engineering Physics, Istanbul Medeniyet University, 34720 Istanbul, Turkey

Abstract— We present an electrochemical route to delaminate graphene grown by chemical vapor deposition almost instantly from copper foils. The new method does not utilize PMMA protection layers but works on the same principle of hydrogen evolution between the interface of graphene and copper foil. This could be an effective method to produce large flakes of single layer graphene which could be useful for applications involving large amount of graphene.

Producing large area graphene flakes are an important part of graphene research especially when large areas are needed to be coated with graphene. Electrochemical delamination methods presented involve dipping in copper foils with graphene layers in an electrochemical bath and allowing for H⁺ ion evolution at the copper foil graphene interface[1]. Electronic grade graphene layers are produced this way when the voltage is reduced down to 1.5V and slowing down the hydrogen evolution and superior properties have been demonstrated[2]. Here we demonstrate ultrafast delamination of graphene in an electrochemical bath.

Graphene layers have been grown on 25 micron thick 99.99% pure copper foils in a CVD furnace at atmospheric pressure. Subsequently the copper foil is connected to the negative terminal of a DC power supply, and the counter electrode is a 316 stainless steel rod already dipped in a 0.5M NaCl solution. We apply -8V and allow the reaction to work for 8 seconds and take out the foil from the solution, and immediately and quickly dip the foil back in the solution to delaminate graphene from the copper foil. The delamination occurs instantly.

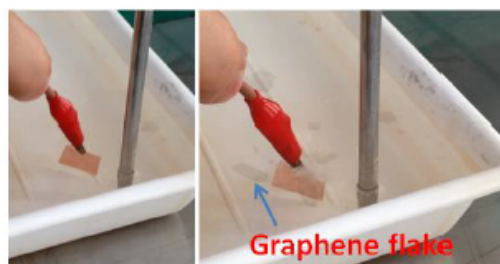


Figure-1: (left) Hydrogen evolution on copper/graphene foil. (right) Ultrafast delamination of graphene in the same bath.

The delaminated graphene layers have been washed several times in pure deionized water and transferred onto a Si/SiO₂ wafer. Raman Spectroscopy and optical microscope characterization were performed on the transferred graphene layers, which show high quality single layer graphene. Optical microscope image shows that there is a high density of micro holes in the graphene layer which we think speeds up the delamination process as the hydrogen evolution can take place much faster this way.

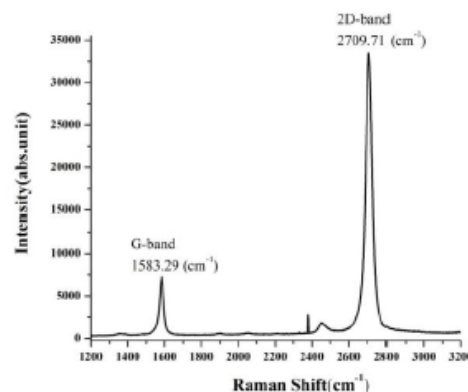


Figure-2: Raman Spectroscopy of a single layer ultrafast-delaminated graphene layer.

In conclusion, we have succeeded in delaminating graphene layers in a very fast way and Raman spectroscopy shows that the graphene layers are of high quality. We speculate that micro holes in the graphene layer enables ultrafast reaction throughout the copper foil allowing the delamination to take place easily. This could be an effective method to produce large flakes of graphene in large quantities.

Acknowledgement: This work was supported by Turkish Scientific and Technological Research Council (TUBITAK) under project number 113F161.

*Corresponding author: huseyin.kurt@medeniyet.edu.tr

1. Wang, Y., et al., *Electrochemical Delamination of CVD-Grown Graphene Film: Toward the Recyclable Use of Copper Catalyst*. ACS Nano, 2011. 5(12): p. 9927-9933.
2. Cherian, C.T., et al., *'Bubble-Free' Electrochemical Delamination of CVD Graphene Films*. Small, 2015. 11(2): p. 189-194.

Spin Filtering in Graphene

Erdem Demirci,¹ Mostafa Dadashbaba² and Hüseyin Kurt^{3*}

¹ Department of Physics, Gebze Technical University, Kocaeli, Turkey

² Department of Physics, Yeditepe University, Kayışdağı, Ataşehir, Istanbul, Turkey

³ Department of Engineering Physics, Istanbul Medeniyet University, 34720 Istanbul, Turkey

Abstract— Owing to its high mobility and long mean free path graphene layers can have very long spin diffusion length. We present magnetoresistance measurements of micro fabricated spin filters with 3-10 μm long single layer CVD graphene channels in local measurement geometry. Magneto transport measurements yield that the spin diffusion length in graphene layers are greater than 10 microns at room temperature, making graphene a very suitable for spintronic applications.

A spin filter is a structure composed of two ferromagnetic electrodes separated by a non-magnetic spacer layer which is usually designed to be shorter than its spin diffusion length, therefore substantial spin signals can be transmitted between electrodes. These are either non-magnetic metals or tunnel barriers. Many researchers have managed to make spin diffusion length measurements in graphene in the non-local measurement geometry or they calculated the spin diffusion lengths from the spin lifetime measurements using Hanle effect [1, 2]. Here we present direct local measurements on single layer graphene produced by chemical vapor deposition.

Graphene layers are grown on Cu foil by atmospheric pressure chemical vapor deposition using methane as a carbon carrier. At 1000°C chemically reduced surface of Cu foil acts as a catalyst for methane decomposition and insolubility of carbon in copper results in single layer graphene growth. Graphene layers are then subsequently removed by chemical etching and transfer methods on Si/SiO₂ substrates[3].

Spin filter geometries have been fabricated using standard lithography, thin film coating by sputtering and oxygen plasma ashing. Figure1 shows a schematic of a spin filter, which is composed of two Co strips of different aspect ratio to generate different coercivities. Spin injection into graphene layer is enabled through the use of AlOx tunnel barrier, which helps prevent spin flipping at the interfaces.

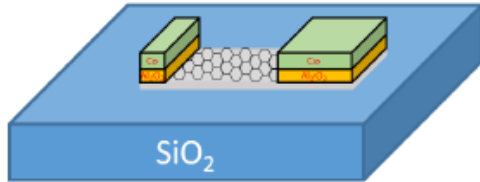


Figure-1: Schematic of a spin filter based on single layer graphene.

Magneto-transport measurements were performed using 4-terminal measurement geometry at room temperature using a computer controlled bipolar electromagnet and Keithley Delta Measurement system, which reveal that spin signals can be transported through 10 micron long channels as shown in Figure 2.

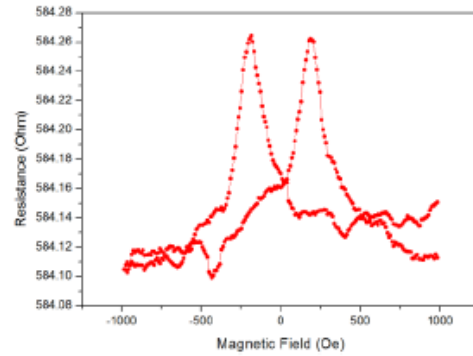


Figure-2: Magnetoresistance curve of a spin filter with 10 micron channel at room temperature.

In conclusion, graphene spin filters have been successfully fabricated and measured. Magnetoresistance curves show that spin signals can be transmitted through 10 micron long channels at room temperature. Our results in the local measurement geometry confirm that the spin diffusion length in graphene can be very long, which is in unison with previous studies with measurements performed in the non-local geometries[4].

Acknowledgement: This work was supported by Turkish Scientific and Technological Research Council (TUBITAK) under project number 113F161. We also thank Gebze Technical University for the use of the cleanroom and lithography facilities.

*Corresponding author: huseyin.kurt@medeniyet.edu.tr

1. Han, W., et al., *Graphene spintronics*. Nat Nano, 2014. 9(10): p. 794-807.
2. Seneor, P., et al., *Spintronics with graphene*. MRS Bulletin, 2012. 37(12): p. 1245-1254.
3. Chen, Y., X.-L. Gong, and J.-G. Gai, *Progress and Challenges in Transfer of Large-Area Graphene Films*. Advanced Science, 2016. 3(8): p. 1500343-n/a.
4. Kamalakar, M.V., et al., *Long distance spin communication in chemical vapour deposited graphene*. Nature Communications, 2015. 6: p. 6766.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. HÜSEYİN KURT
Proje No:	113F161
Proje Başlığı:	Grafen ve Grafit Spin Filtresi
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İSTANBUL MEDENİYET Ü. FEN F. FİZİK MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/10/2013 - 15/04/2017
Onaylanan Bütçe:	400805.0
Harcanan Bütçe:	314098.72
Öz:	İlk defa gösterilen spin filitrelemesi birçok bilim adamını benzer olayı gösteren farklı sistemleri araştırmaya yöneltti. Bu eklemler hem bilimsel hem de teknolojik uygulamaları açısından çok önemlidir. Çünkü bu sistemlerde oda sıcaklığında çok yüksek manyetorezistans (600%) elde etmek mümkündür ve bu rakam teorik hesaplamalara oldukça yakındır. Konuyla ilgili bilim çevrelerinde MgO tabanlı bu eklemlerin mevcut ve gelecek nesil yeni manyetik sensör, spin tork hafıza ve mikrodalga osilatör sistemlerinin tabanını oluşturacağı kanaati hakimdir. Gittikçe küçülen nano tünel eklemlerde rezistans $\times$ alan (RA) değeri yüksek frekans uygulamaları için sınırlayıcı faktördür, çünkü impedans eşitliğini sağlamak 100 nm den küçük tünel eklemlerde kolay değildir. Yüksek dielektrik özelliğinden dolayı MgO tünel bariyerlerini RA değerleri 1 ohm/ mikron karenin altında olacak şekilde büyütmek çok zordur. Alternatif spin filitreleme ve yüksek manyetorezistans sistemleri olarak, epitaksiyel [Ni (111) ve/veya Co(0001)]/grafen/[Ni (111) ve/veya Co(0001)] eklemleri teorik olarak 2007 yılında öngörülmüştür. Tamamen metalik olan bu sistemler sayesinde RA değeri çok daha iyi kontrol edilebilen nano aygıtları yapmak mümkündür. Ancak şimdiye kadar böyle bir sistem henüz deneysel olarak gösterilememiştir. Grafen ve Grafit Spin Filtresi adlı bu proje kapsamında grafen tabanlı spin filitreleri kimyasal buhar biriktirme metodu kullanılarak büyütülen grafen kullanılarak üretilmiş ve manyetoelektronik ölçümleri yapılmıştır. Akım düzleme dik spin filitrelerinin üretimin bu proje süresinde manyeto dirinç ölçümü yapılamadı. Üretilen sistemlerde özellikle Nikel grafen arayüzündeki spin saçılması kuvvetli olduğu için böyle bir sistemde henüz gerek bizim laboratuvarımızda gerekse dünyanın önde gelen spintronik laboratuvarlarında Karpan ve arkadaşlarının tahmin ettiği spin filitreleme özelliği gösterilememiştir. Ancak üretilen düzlemsel spin filitrelerinde spin sinyalinin 10 mikrondan daha uzağa taşınabileceği üretilen tek tabakalı grafen örneklerinde oda sıcaklığında lokal konfigürasyonda ölçülmüş ve gösterilmiştir. Bu değer dünyada önde gelen laboratuvarlarda elde edilen sonuçlara yakındır ve grafen tabanlı spin filitreleri uygulamaları için önemli bir sonuçtur.
Anahtar Kelimeler:	spin filitrelemesi, spin vanası, manyetik çoklu tabaka, dev manyetorezistans, grafen
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır