

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

**GRAFEN-BAKIR HETEROYAPILARIN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU  
VE ISI DAĞITIM PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ömer Refet ÇAYLAN**

**Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı**

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

**NİSAN, 2019**





Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

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

Bu tezin Yüksek Lisans/Doktora derecesinin tüm gereksinimlerini sağladığını onaylarım.

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

TOBB ETÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 161611015 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Ömer Refet ÇAYLAN**'ın ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“GRAFEN-BAKIR HETEROYAPILARIN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE ISI DAĞITIM PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ”** başlıklı tezi **09/04/2019** tarihinde aşağıda imzaları olan jüri tarafından kabul edilmiştir.

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

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

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

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

**Prof. Dr. H. Emrah ÜNALAN** .....

Orta Doğu Teknik Üniversitesi





## TEZ BİLDİRİMİ

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

Ömer Refet ÇAYLAN







## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### GRAFEN-BAKIR HETEROYAPILARIN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE ISI DAĞITIM PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Ömer Refet ÇAYLAN

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

Danışman: Doç. Dr. Z. Göknur BÜKE

Tarih: Nisan 2019

Günümüz mikroişlemci teknolojilerinde, işlemci bölgesinde oluşan ısıyı, bu alandan uzaklaştırmak için bakır gibi yüksek termal iletkenliğe sahip ısı dağıtıcı plakalar kullanılmaktadır; ancak bakırın, artan akım kaynaklı ısı yükleri karşısında giderek yetersiz kalması, bu kullanım alanında alternatif malzeme arayışını zorunlu kılmıştır. Bu yüksek lisans çalışması kapsamında, ısı dağıtmada tüm alanının efektif bir şekilde kullanımını sağlayacak, yenilikçi bir malzeme geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda, grafen-bakır heteroyapı tasarımları önerilmiştir. Bunun için öncelikle bakır yüzeyinde grafen oluşumu üzerine çalışılmış, sentez ve karakterizasyon çalışmaları ile grafen büyümesinde baskın deneysel parametrelerin etkileri sistematik bir şekilde incelenmiş ve kimyasal buhardan çöktürme (KBÇ) yöntemi ile bakır folyo yüzeyinde olabildiğince sürekli ve kaliteli grafen sentezi için parametreler başarıyla optimize edilmiştir. Sonrasında farklı sayıda grafen-bakır folyo ve sadece bakır folyo katmanlarından oluşan lamine yapılar hazırlanmış ve bunların termal özellikleri hem deneysel hem de hesaplamalı yöntemler ile incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda

yapıdaki grafenin termal iletimde beklenen artışı sağlayamadığı görülmüş, bu durum grafen-bakır lamine yapısında grafenin sistemde bakır katmana göre çok ince kalması ile açıklanmıştır.

Böylece çalışmalardan edinilen bilgilerin ışığında grafen-bakır gözenekli yapı tasarımı önerilmiş, grafen-bakır gözenekli yapı sentezi, karakterizasyonu ayrıntılı şekilde çalışılarak, termal ölçümleri gerçekleştirilmiş ve bu yapıda grafenin termal yayılım performansını arttırdığı gösterilmiştir. Grafenin termal özelliklere bu pozitif etkisi, grafenin yüksek termal yayılımının yanı sıra, bakır oksitlenmeden koruması ile de açıklanmıştır. Üçüncü yapı olarak, bakır tozlarının sinterlenmesini kısıtlayarak grafen oluşum yüzey alanını artırma amaçlı, Tour metodu ile sentezlenmiş grafen oksit (GO) katkılı grafen-bakır gözenekli yapılar da çalışılmış, ancak katkılama miktarları fazla olduğundan, yapıda bulunan bakırlar arasındaki mesafe açılmış ve termal difüzyon katkısında bulunan grafen miktarı, bu mesafelerden kaynaklanan ısı iletimindeki kayıpları dengeleyememiş ve termal difüzyon düşmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Grafen, Bakır, Lamine yapı, Isı dağıtıcı, Grafen-bakır gözenekli yapı, Kimyasal buhardan çöktürme.

## **ABSTRACT**

Master of Science

### **THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE-COPPER HETEROSTRUCTURES AND INVESTIGATION OF THEIR HEAT DISSIPATION PERFORMANCES**

Omer Refet CAYLAN

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

Supervisor: Assoc. Prof. Z. Goknur BUKE

Date: April 2019

In today's technology, heat spreaders, made from materials with high thermal conductivity values (e.g. copper), play important role in removing the heat generated within the microprocessor (CPU). However, these materials quickly became inefficient to dissipate the ever increased heat loads, hence novel alternative materials, with higher dissipation efficiency are required. In this thesis, the aim is to develop a novel heat spreader capable of effectively using its entire area for heat dissipation. In this context, the graphene-copper heterostructures' designs are proposed. For this, firstly the formation of graphene on copper foil is studied. The effects of the major processing parameters and the mechanisms were investigated. Hence the graphene synthesis on copper foil was optimized for the further graphene-copper laminate structures. After the optimizations, the thermal properties of graphene-copper laminates and copper laminates are investigated by both the computational methods and experimental thermal measurements. These studies showed that the presence of graphene failed to contribute to the thermal conductivity of overall laminate structure.

It was understood that the graphene in graphene-copper laminate structure was too thin compared to the copper layer in the system to achieve the expected increase in thermal conduction. Thus, in the light of the results obtained from the studies, graphene-copper porous structure is proposed. The graphene-copper porous structure synthesis and characterization were studied in detail and thermal measurements were carried out. The thermal diffusivity performance of the structure with graphene has been shown to increase. This positive effect of graphene on thermal properties is explained by the high thermal diffusivity of graphene as well as its protection of copper from oxidation. Finally, to increase the growth surface area of graphene, the addition of graphene oxide (GO) which is synthesized via Tour method is used as a stopping mechanism for the sintering behaviour of copper powders. However, the increased amount of GO created more porosity which results in loss of heat dissipation that could not be matched by the increased amount of the graphene's contribution to heat dissipation, resulting in a decrease in the overall thermal diffusivity.

**Keywords:** Graphene, Copper, Laminate structure, Heat spreader, Graphene-copper porous structure, Chemical vapor deposition.

## TEŞEKKÜR

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

Tüm başarılarımı borçlu olduğum, bana her zaman inanan ve kalbimde olan anneme, kardeşime ve aileme,

Lisans sürecimden bu yana karşılaştığım zorluklarda sevgisi ve desteği ile yanımda olan Özlem'e,

Yüksek lisans süresince hiçbir zaman yalnız hissettirmemiş, her anımı, sıkıntımı, sevincimi paylaştığım Doğukan'a, muhabbetiyle ve arkadaşlığıyla keyifli bir çalışma ortamı sağlayan Furkan'a ve değerli TOBB ETÜ Nano Malzemeler Grubu (NMG) üyelerine,

Bana her zaman destek olmuş başta Büşra, Zehra, Göktürk, Ferda, Pelin, Merve ve Akif olmak üzere tüm asistan arkadaşlarıma,

Çalışmalarım süresince gerek bilgileri gerek imkânlarıyla hiçbir desteği esirgememiş hocalarıma,

Yeri çok özel olan ilk çalıştığım projeye, verdiği desteklerden ötürü başta Dr. Oğuzcan Bülbül olmak üzere bütün Anadolu Efes ailesine,

Tezimin gerçekleşmesinde 216M042 numaralı proje ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a,

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

Çok teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>vi</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>viii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>ix</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	<b>xv</b>
<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>xvi</b>
<b>SEMBOL LİSTESİ</b> .....	<b>xvii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. LİTERATÜR ÖZETİ</b> .....	<b>5</b>
2.1 Grafenin Yapısı .....	5
2.2 Grafen Oluşturma Teknikleri .....	6
2.2.1 Mekanik soyma yöntemi .....	7
2.2.2 Elektrokimyasal ayırma yöntemi .....	9
2.2.3 Kimyasal soyma yöntemi .....	10
2.2.4 Silisyum karbür dekompozisyonu.....	11
2.2.5 Kimyasal buhardan çöktürme (KBC) yöntemi .....	12
2.3 Grafenin Özellikleri .....	13
2.4 Isı Dağıtma Uygulamalarında Grafen Kullanımı .....	14
2.5 Grafen-Bakır Heteroyapılar .....	18
2.6 Tezin Amacı .....	23
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEMLER</b> .....	<b>25</b>
3.1 Malzemeler.....	25
3.1.1 Bakır folyo .....	25
3.1.2 Bakır tozlar.....	26
3.2 Farklı Grafen-Bakır Heteroyapı Oluşturma Yöntemleri .....	26
3.2.1 Bakır yüzeyinde grafen büyütmeye kullanılan KBC sistemi.....	27
3.2.2 Grafen-bakır lamine yapıların hazırlanması.....	28
3.2.3 Grafen-bakır gözenekli yapıların hazırlanması.....	28
3.3 Grafen Oksit Yaprakçık Katkılı Grafen-Bakır Gözenekli Yapıların Hazırlanması.....	29
3.4 Oluşturulan Yapıların Karakterizasyonu.....	30
3.4.1 Taramalı elektron mikroskopu ve optik mikroskop .....	30
3.4.2 Raman spektroskopisi .....	31
3.4.3 Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi .....	31
3.4.4 X-ışını kırınımı.....	31
3.4.5 Diferansiyel taramalı kalorimetre .....	32
3.4.6 Cıva porozimetresi .....	32
3.4.7 Helyum piknometresi .....	32

3.5	Termal testler.....	32
<b>4.</b>	<b>BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>37</b>
4.1	Grafen-Bakır Lamine Yapılar .....	37
4.1.1	Bakır folyo üzerinde grafen sentezi ve karakterizasyonu .....	37
4.1.2	Grafen-bakır folyo lamine yapıların oluşturulması.....	41
4.1.3	Grafen-bakır folyo lamine yapıların termal test analizleri.....	42
4.1.4	Grafen-bakır folyo ısı dağıtıcı plaka sisteminin hesaplamalı metotlar ile incelenmesi.....	43
4.2	Gözenekli Grafen-Bakır Yapılar .....	45
4.2.1	Gözenekli grafen-bakır yapıların oluşturulması ve karakterizasyonu....	46
4.2.2	Gözenekli grafen-bakır yapıların ısı dağıtma performansları .....	55
4.3	GO Yaprakçık Katkılı Grafen-Bakır Gözenekli Yapılar.....	57
4.4.1	GO karakterizasyonu.....	57
4.4.2	GO yaprakçık katkılı grafen-bakır gözenekli yapıların ısı dağıtım performansları .....	61
<b>5.</b>	<b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>63</b>
	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>67</b>
	<b>EKLER.....</b>	<b>75</b>
	<b>ÖZ GEÇMİŞ.....</b>	<b>85</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1 Elektronik kartlarda kullanılan entegre devrenin şematik çizimi. ....	1
Şekil 1.2 “Grafen” i içeren çalışma sayılarının zamanla artış grafiği (Kaynak: Web of Knowledge, 01/03/2019).....	2
Şekil 2.1 Boyutluluklarına göre sınıflandırılmış en yaygın karbon yapılar [8] (0B: sıfır boyutlu, 1B: bir boyutlu, 2B: iki boyutlu, 3B: üç boyutlu).....	5
Şekil 2.2 Grafen, fulleren, karbon nanotüp ve grafitin yapı ilişkisinin gösterimi [9,10]. .....	6
Şekil 2.3 Karbon atomlarının (a) elektronik konfigürasyonu ve yapısı (b) Karbon-karbon sp <sup>2</sup> hibritleşmesi ve pi bağı etkileşimi (c) grafendeki karbon atomlarının dizilimi. ....	6
Şekil 2.4 Grafen üretim metotları ([12]’den uyarlanmıştır).....	7
Şekil 2.5 (a) HOPG üzerine yapışkan bant yapıştırılması (b) Grafen tabakalarının yapışkan bant ile ayrılması (c) Grafen tabakalarının alttaş üzerine tekrar yapıştırılması (d) Alttaş üzerine transfer edilmek istenen grafen tabakalarının yapışkan bandın ayrılmasıyla alttaş üzerinde kalması [13].....	7
Şekil 2.6 (a) Epoksi içerisine gömülmüş HOPG (b) Keskin kama ucunun HOPG ye göre hassas bir şekilde ayarlanması (c) Düzeneğe ait fotoğraf [15]. ....	8
Şekil 2.7 Üç silindri değirmen ile grafenin mekanik soyulması [16]. ....	8
Şekil 2.8 Grafitin elektrokimyasal yöntemle soyulması ([20]’den uyarlanmıştır). ....	9
Şekil 2.9 GO üretim yöntemlerinin yıllar içinde gelişimi ([24]’ten uyarlanmıştır)...	11
Şekil 2.10 (a) SiC yüzeyindeki atomik seviyedeki basamaklar ve teras yapılar (b) Yüksek sıcaklık ve yüksek vakum altında silisyumun buharlaştıktan sonra oluşan grafen tabakaları (c) Argon atmosferi altında silisyum süblimleşme hızı kontrol edilen SiC yüzeyinde en fazla üç katmanlı grafen oluşumu [29].....	11
Şekil 2.11 Karbon atomlarının bakır alttaş üzerinde grafen oluşturma mekanizması [32]. ....	13
Şekil 2.12 Grafenin termal iletkenliğinin ölçüldüğü konfokal mikro-Raman düzeneği ([58]’den uyarlanmıştır). ....	14
Şekil 2.13 (a) Transistör uygulamalarında az katmanlı grafen (Few Layer Graphene) yorgan uygulamasının şematik gösterimi (b) Sıcaklığa etkisi [4].....	15
Şekil 2.14 Bakırın yüzeyinde grafen oluşumu öncesi ve sonrası farklı aşamalardaki (a) mikroyapının optik ve elektron mikroskop görüntüleri, (b) Termal iletkenlik ölçüm sonuçları [66]. ....	16
Şekil 2.15 Elektronik ve optoelektronik aygıtlar için, “silicon-on-insulator” (SOI) teknolojisinde, ısı dağıtıcı olarak grafen kullanımı [74]. ....	17
Şekil 2.16 (a) Metal-Polimer katmanlardan oluşan lamine yapı [75], (b) Pirolitik grafit - metal katmanlardan oluşan sandviç yapı [80].....	18
Şekil 2.17 (a) Kanatçıklı yapılar (b) Metal köpükler ([86]’dan uyarlanmıştır). ....	18

Şekil 2.18 Trinsoutrot ve arkadaşları tarafından yapılmış çalışmada grafenin sentezinde alttaş olarak kullanılan nikel köpüğün SEM görüntüsü [88].....	19
Şekil 2.19 Sinterlenme basamakları (1) serbest tozlar (2) başlangıç (3) ara basamak (4) son [91].....	19
Şekil 2.20 800 °C’de sinterlenirken boyun vererek ağ oluşturmuş bronz tozlara ait SEM görüntüsü [91]......	20
Şekil 2.21 (a) 5 mikrometre boyutundaki bakır tozları (b) KBC fırınında 1000 °C’de 1 saat tavlandıktan sonra oluşan gözenekli yapı [92].....	20
Şekil 2.22 Grafen-bakır gözenekli yapı ve grafensiz bakır gözenekli yapıya ait 25-900 °C aralığında ölçülmüş termal iletkenlik değerleri [92].....	21
Şekil 2.23 (a) Bakır gözenekli yapı (b) Redüklenmiş GO-bakır gözenekli yapı [93]. .....	22
Şekil 2.24 Gözenekli bakır ve redüklenmiş GO katkılı gözenekli yapıya ait termal iletkenlik değerleri ([93]’ten uyarlanmıştır)......	22
Şekil 2.25 100 °C’de 24 saat fırında tutulan örneklerin fırından çıkartıldıktan 10 saniye sonra alınan (a) bakıra (b) gözenekli bakır yapıya (c) gözenekli GO katkılı yapıya ait termal kamera görüntüleri ([93]’ten uyarlanmıştır). ....	23
Şekil 3.1 25 mikrometre kalınlığında, %99.8 saflığa sahip bakır folyonun SEM görüntüsü.....	25
Şekil 3.2 (a) 325 elek altı küresel (325K), (c) 625 elek altı küresel (625K) bakır tozlarının SEM görüntüleri.....	26
Şekil 3.3 KBC sisteminin (a) şematik çizimi, (b) fotoğrafı. ....	27
Şekil 3.4 KBC fırını içerisinde laminasyon işlemi için üretilmiş grafit kalıpların (a) şematik çizimi, (b) gerçek fotoğrafı. İçinde grafen-bakır katmanlarının olduğu grafit kalıpların üzerine grafit blok ile yük oluşturularak laminasyon işleminin (c) şematik gösterimi ve (d) gerçek fotoğrafı. ....	28
Şekil 3.5 Grafen-bakır gözenekli yapıların elde edilebilmesi için tasarlanan grafit kayığın (a) teknik çizimi (mm) (b) fotoğrafı (c) KBC işlemi öncesinde bakır tozlar koyulduktan sonra alınmış fotoğraf (d) KBC işlemi sonrasında elde edilen grafen-bakır gözenekli yapı. ....	29
Şekil 3.6 (a) GO yaprakçıklarının üretim basamakları (b) Grafit, asit ve potasyum permanganat karışımının 24 saat 50 °C de tutulması ve (c) 24 saat sonra deiyonize buz, hidrojen peroksit eklenmesiyle oluşan sarı grafen oksit çözeltisi. 30	30
Şekil 3.7 625K tozları ile karıştırılan GO tozlarının grafit kayık üzerine yerleştirilmiş fotoğrafları.....	30
Şekil 3.8 Lazer Flaş Cihaz Şeması (Kaynak: Netzsch Gmbh LFA427, 01/03/2019).33	33
Şekil 3.9 Düzlem boyunca termal difüzyiviteyi ölçmek için üretilmiş aparat ve grafen kaplı bakır folyonun yerleştirilmesi [66]......	34
Şekil 3.10 Düzlem boyunca termal difüzyivite ölçümü için üretilmiş aparat ve ölçüleri. .....	34
Şekil 3.11 (a) Grafit aparata ait 3 boyutlu çizim, (b) Grafit aparata yerleştirilmiş 99.999% saflıkta alüminyum folyo ve (c) grafit aparat içerisindeki görüntüsü. 35	35
Şekil 4.1 Asit ön temizliğinin etkisini gösteren SEM görüntüleri (Temizlik: Değişken, T(H <sub>2</sub> ): 1010 °C, t(H <sub>2</sub> ): 3 saat, Q(H <sub>2</sub> ): 20 cm <sup>3</sup> /dk, T(CH <sub>4</sub> ): 1010 °C, t(CH <sub>4</sub> ): 30 dakika, Q(CH <sub>4</sub> ): 0.5 cm <sup>3</sup> /dk). ....	38
Şekil 4.2 Hidrojen tavlama süresinin etkisini gösteren 1 saat, 3 saat ve 5 saat tavllanmış bakır folyolara ait SEM görüntüleri (Temizlik: Var, T(H <sub>2</sub> ): 1010 °C, t(H <sub>2</sub> ):	

Değişken, Q(H <sub>2</sub> ): 20 cm <sup>3</sup> /dk, T(CH <sub>4</sub> ): 1010 °C, t(CH <sub>4</sub> ): 30 dakika, Q(CH <sub>4</sub> ): 0.5 cm <sup>3</sup> /dk).....	40
Şekil 4.3 KBC de üretilen grafenin silisyum alttaş üzerine transfer edildikten sonra alınmış Raman spektrumu.....	41
Şekil 4.4 Katmanlı bakır folyoların grafen kaplı ve tavllanmış olarak üretilip tek katmanlı, üç katmanlı, beş katmanlı lamine yapılar haline getirilmesi (grafit kayıklar arasında, 500 °C' de 1 saat 20 cm <sup>3</sup> /dk hidrojen akışı ile tavlansak laminsasyon yapılmıştır).....	42
Şekil 4.5 Isı kaynağı (kırmızı) ve ısı dağıtıcı lamine yapının (Bakır (sarı), grafen (gri)) modellenmesi için kurulmuş ağ sistemi (a) Sistemin üç boyutlu görünümü (b) Sistemin yukarıdan görünüşü (simülasyon bölgesi mavi renk ile gösterilmiştir). .....	44
Şekil 4.6 Belirli bir zamanda 3-boyutlu sistemdeki ısı dağılımı grafikleri. (a) Bakır (b) ısı iletimi hızlı 3 katman içeren sistem.....	44
Şekil 4.7 Bakır/grafen katman kalınlıkları oranının sisteme etkileri (a) Belirli bir zamanda sistemdeki ısı dağılımı grafikleri. (b) İç taraftaki grafik kesikli çizgi ile gösterilen profil üzerindeki sıcaklık değerlerini göstermektedir. ....	45
Şekil 4.8 Bu çalışma kapsamında grafen/bakır oranını arttırmak için önerilen gözenekli grafen-bakır yapının şematik gösterimi. ....	46
Şekil 4.9 325K tozlarının KBC işlemi (a) öncesi ve (b) sonrası görüntüleri. ....	46
Şekil 4.10 325K tozlara ait KBC işleminden önce ve KBC işleminden sonra alınmış SEM görüntüleri ve XRD grafikleri.....	47
Şekil 4.11 325K tabanlı grafen bakır gözenekli yapıların dağlanmadan ve dağlama sonrası alınmış SEM görüntüleri ve Raman spektrumu.....	48
Şekil 4.12 (a) 325K tozlarının başlangıç hali; 325K tozlar ile (b) H <sub>2</sub> tavlama yapılmadan ve (c) 1 saat (d) 2 saat (e) 3 saat (f) 5 saat H <sub>2</sub> tavlama yapıldıktan sonra üretilmiş gözenekli yapıların üzerinde büyütölen grafenin SEM görüntüleri (Temizlik: Yok, T(H <sub>2</sub> ): 1010 °C, t(H <sub>2</sub> ): Değişken, Q(H <sub>2</sub> ): 20 cm <sup>3</sup> /dk, T(CH <sub>4</sub> ): 1010 °C, t(CH <sub>4</sub> ): 30 dakika, Q(CH <sub>4</sub> ): 0.5 cm <sup>3</sup> /dk).....	50
Şekil 4.13 Metan tavlama süresinin etkisi: (a) 30 dakika (b) 60 dakika 0.5 cm <sup>3</sup> /dk CH <sub>4</sub> ile yüzeyinde grafen büyütölmüş 325K tabanlı gözenekli yapılara ait SEM görüntüleri. (Temizlik: Yok, T(H <sub>2</sub> ): 1010 °C, t(H <sub>2</sub> ): 3 saat, Q(H <sub>2</sub> ): 20 cm <sup>3</sup> /dk, T(CH <sub>4</sub> ): 1010 °C, t(CH <sub>4</sub> ): Değişken, Q(CH <sub>4</sub> ): 0.5 cm <sup>3</sup> /dk). ....	51
Şekil 4.14 Metan miktarının etkisi (a) 30 dakika 0.5 cm <sup>3</sup> /dk CH <sub>4</sub> (b) 30 dakika 1 cm <sup>3</sup> /dk CH <sub>4</sub> ile yüzeyinde grafen büyütölmüş 325K tabanlı gözenekli yapılara ait SEM görüntüleri. (Temizlik: Yok, T(H <sub>2</sub> ): 1010 °C, t(H <sub>2</sub> ): 3 saat, Q(H <sub>2</sub> ): 20 cm <sup>3</sup> /dk, T(CH <sub>4</sub> ): 1010 °C, t(CH <sub>4</sub> ): 30 dakika, Q(CH <sub>4</sub> ): Değişken). ....	52
Şekil 4.15 625K tozlara ait KBC işleminden önce ve KBC işleminden sonra alınmış SEM görüntüleri ve XRD grafikleri.....	53
Şekil 4.16 625K tabanlı gözenekli yapılar üzerinden alınan Raman spektrumu. ....	53
Şekil 4.17 Sabitlenmiş parametrelerle üretilmiş (a) 325K tabanlı (b) 625K tabanlı gözenekli yapılara ait SEM görüntüleri (Temizlik: Yok, T(H <sub>2</sub> ): 1010 °C, t(H <sub>2</sub> ): 3 saat, Q(H <sub>2</sub> ): 20 cm <sup>3</sup> /dk, T(CH <sub>4</sub> ): 1010 °C, t(CH <sub>4</sub> ): 30 dakika, Q(CH <sub>4</sub> ): 1 cm <sup>3</sup> /dk). .....	54
Şekil 4.18 325K, 625K tozlara H <sub>2</sub> tavlama yapılarak gözenekli yapı elde edilmesi ve H <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> tavlama yapılarak grafen-bakır gözenekli yapı elde edilmesi. ....	56
Şekil 4.19 (a) Grafit tozların (b) GO yaprakçıkların SEM görüntüsü.....	57
Şekil 4.20 GO yaprakçıklara ait FTIR spektrumu. ....	58

Şekil 4.21 Grafit ve GO yaprakçıklara ait Raman spektrumu.....	58
Şekil 4.22 625K tozlara farklı oranlarda GO katkılandıktan sonra oluşturulan gözenekli RGO-grafen-bakır yapıların KBC işlemi sonrasında çekilmiş fotoğrafları ve iki farklı büyütmede verilmiş SEM görüntüleri (T(H <sub>2</sub> ): 1010 °C, t(H <sub>2</sub> ): 3 saat, Q(H <sub>2</sub> ): 20 cm <sup>3</sup> /dk, T(CH <sub>4</sub> ): 1010 °C, t(CH <sub>4</sub> ): 30 dakika, Q(CH <sub>4</sub> ): 1 cm <sup>3</sup> /dk). .....	60



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 2.1 Ticari olarak bulunan yüksek termal iletkenliğe sahip ısı dağıtıcılar ...	17
Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılmış olan tozlara ait bilgiler .....	26
Çizelge 3.2 Bakır numunelerin ölçülmüş ve standart kırınım açıları.....	32
Çizelge 3.3 Grafit aparat ile oda sıcaklığında alınan değerlerin literatür değerleri ile karşılaştırılması .....	35
Çizelge 4.1 Bakır folyo üzerinde çalışılan süreç parametreleri. ....	37
Çizelge 4.2 1, 3 ve 5 Katmanlı grafensiz ve grafenli Cu folyoların düzlem boyunca (//) ölçülmüş oda sıcaklığındaki termal difüzyivite değerleri. ....	43
Çizelge 4.3 Bakır tozlar üzerinde çalışılan süreç parametreleri.....	48
Çizelge 4.4 325K ve 625K tabanlı gözenekli yapılara ait gözeneklilik yüzdeleri ve yoğunluk değerleri .....	55
Çizelge 4.5 325K ve 625K tabanlı gözenekli yapılara ait termal difüzyivite değerleri.....	56
Çizelge 4.6 GO yaprakçık katkılanan 625K tabanlı gözenekli yapılara ait termal difüzyivite ölçümleri. ....	61
Çizelge 5.1 Oda sıcaklığında alınmış tez kapsamında incelenen heteroyapılara ait yoğunluk, termal difüzyivite, öz ısı, termal iletkenlik ölçümleri ve literatürde bulunan yapılara ait veriler.....	65





## KISALTMALAR

- GO** : Grafen Oksit  
**KBÇ** : Kimyasal Buhardan Çöktürme  
**MFC** : Kütle Akış Kontrolü (Mass Flow Controller)  
**SEM** : Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)  
**OM** : Optik Mikroskop (Optical Microscopy)  
**FTIR** : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi  
**DSC** : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre  
**XRD** : X-ışını Kırınımı (X-ray Diffraction)  
**LFY** : Lazer Flaş Yöntemi  
**rGO** : Redüklenmiş Grafen Oksit







## SEMBOL LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

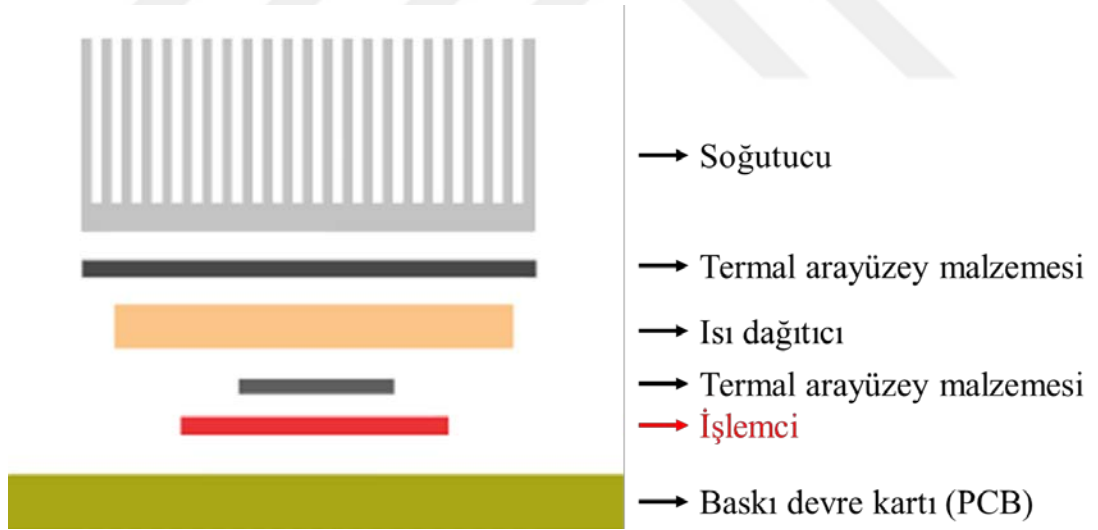
Simgeler	Açıklama
----------	----------

$T$	Sıcaklık
$\alpha$	Termal difüzyivite
$k$	Termal iletkenlik katsayısını
$\dot{q}$	Isı üretim hızı
$c_p$	Öz ısı
$\rho$	Yoğunluk



## 1. GİRİŞ

Yeni nesil elektronik sistemlerdeki teknolojik gelişim ile her geçen gün birim alandaki devre elemanlarının sayısı artmakta ve bu da daha hızlı ve verimli işlemcilerin üretimini sağlamaktadır. Bu durum aynı zamanda, devre elemanlarının daha yüksek akım yoğunluklarına dayanmasını ve ortaya çıkan akım kaynaklı ısıdan korunmalarını gerektirmektedir. İşlemcilerde oluşan bu ısının atılmaması durumu cihaz performansını düşürmekte bazı durumlarda da cihazın tamamen kullanım dışı kalmasına neden olabilmektedir. İşlemci içerisinde akım kaynaklı oluşan bu ısının hızlı ve verimli bir şekilde işlemciden atılması, günümüz mikro elektronik teknolojilerinin gelişimi önündeki en önemli teknolojik problemlerden bir tanesidir. Bu ısının atılması yönündeki her iyileştirme çok büyük öneme sahiptir ve bunun için daha gelişmiş teknolojik yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır.



Şekil 1.1 Elektronik kartlarda kullanılan entegre devrenin şematik çizimi.

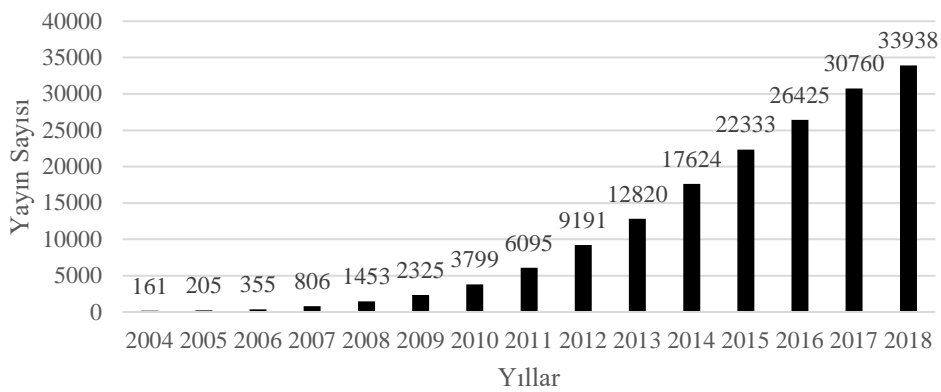
Genel olarak elektronik kartlarda kullanılan yapı şematik olarak Şekil 1.1’de verilmiştir. Günümüz teknolojisinde, işlemci bölgesinde oluşan ısıyı, bu alandan uzaklaştırmak için yüksek termal iletkenliğe sahip bakır ( $395 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ısı dağıtıcı plakalar kullanılmaktadır. Yukarıda da belirtildiği gibi, işlemci teknolojilerinin geliştirilmesi, mikro elektronik devrelerde ortaya çıkan ısının çok hızlı bir şekilde

devreden, ısı dağıtıcı plakalar ile alınıp soğutucuya iletilmesini gerektirmektedir. Bu da ısı dağıtıcı plaka sistemleri için çok daha yüksek ısı iletim kapasitesine sahip yeni malzemelerin geliştirilmesi ihtiyacını doğurmuştur.

Isı dağıtıcı plakalarda metal filmlerin kalınlığı azaldıkça elektron saçılmasından dolayı ısı iletkenlikleri de azalmaktadır [1]. Örneğin yığın alüminyumun ısı iletkenlik katsayısı  $237 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  iken, 140 nm kalınlığındaki alüminyum filminki  $94 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  olarak ölçülmüştür [2]. Benzer şekilde, 140 nm kalınlığında olduğunda bakırın iletkenliğinin de 395' den (yığın için),  $220 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 'e düştüğü gösterilmiştir [3]. Öte yandan, nanoteknolojide birçok uygulamada büyük dikkat çeken grafen, güçlü  $sp^2$  bağlarından dolayı  $5300 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [4] gibi çok yüksek bir termal iletkenlik ile ısı dağıtıcı plaka kullanımında da umut vadeden bir malzeme olarak öne çıkmaktadır.

İki boyutlu malzemelerin öncüsü olarak kabul edilen grafen, teorik olarak ilk defa 1947 yılında elektriksel yapısının incelenmesiyle çalışılmıştır [5]. 2004 yılında Novoselov ve arkadaşları ilk defa [6] grafeni iki boyutlu tek katman olarak bir altta üzerine yerleştirebilmiş ve üstün elektriksel özelliklerini göstererek [7], bu çalışma ile 2010 yılında Nobel Fizik Ödülünü almışlardır.

Elektriksel özelliklerinin yanı sıra grafen esnekliği, optik geçirgenliği, termal iletkenliği ve mekanik mukavemeti açısından üstün performans sergilediği için birçok araştırma grubunun ve endüstrinin ilgi odağı olmuştur. Günümüzde hala bu iki boyutlu malzemeye yönelik birçok çalışma yapılmaktadır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2 “Grafen” i içeren çalışma sayılarının zamanla artış grafiği (Kaynak: Web of Knowledge, 01/03/2019).

Grafen, üstün özellikleri sebebiyle birçok probleme çözüm olma potansiyelini taşımaktadır. Bu problemlerden bir tanesi de ısı dağıtımıdır. Bu kapsamda, bu tez çalışmasının ana amacı, grafen tabanlı heteroyapı tasarımları yapmak, üretmek, karakterize etmek ve önerilen yapıların ısı dağıtımındaki performanslarını inceleyerek, yapıdaki grafenin termal özelliklere etkilerini araştırmaktır. Bu bağlamda, bu çalışmada: (1) Grafen-bakır lamine yapı, (2) Grafen-bakır gözenekli yapı ve (3) Grafen oksit yaprakçık katkılı grafen-bakır gözenekli yapı olmak üzere 3 farklı grafen-bakır heteroyapı çalışılmıştır.



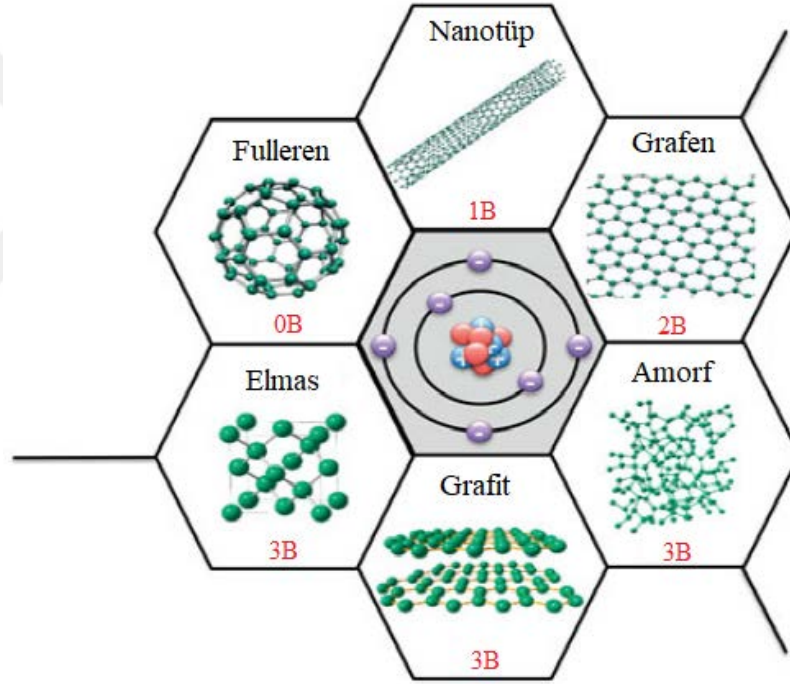




## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

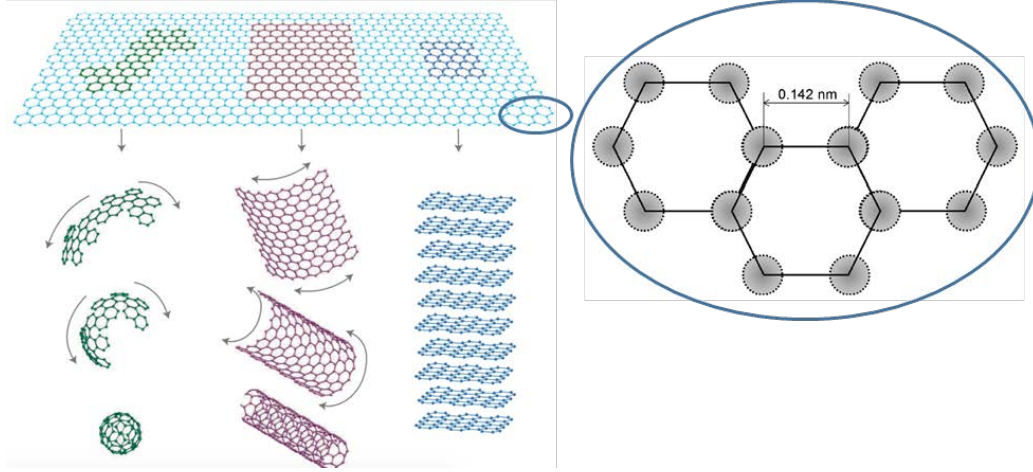
### 2.1 Grafenin Yapısı

Özel elektronik konfigürasyonu sayesinde ( $1s^22s^22p^2$ ) karbon atomları; sp hibritleşmesi ile karbinleri,  $sp^2$  hibritleşmesi ile grafit (3B) ve grafeni (2B),  $sp^3$  hibritleşmesi ile elması (3B),  $sp^2$  hibritleşmesi ile de fulleren (0B) ve nanotüpleri (1B) oluşturabilir (Şekil 2.1) [8].



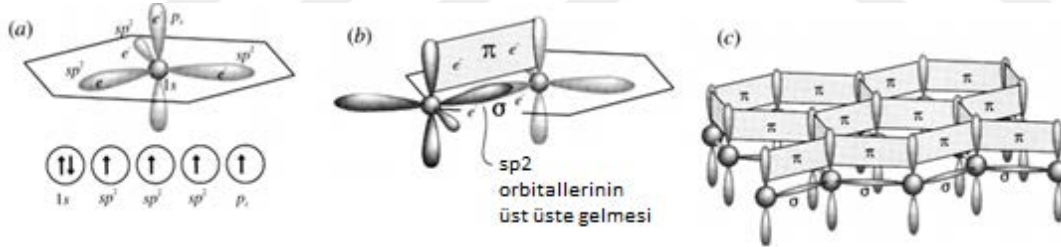
Şekil 2.1 Boyutluluklarına göre sınıflandırılmış en yaygın karbon yapıları [8] (0B: sıfır boyutlu, 1B: bir boyutlu, 2B: iki boyutlu, 3B: üç boyutlu).

Karbon atomlarının bal peteği örgüsü şeklinde dizilerek oluşturduğu, iki boyutlu olan grafen, aslında Şekil 2.2’de gösterilmiş olan birçok karbon allotropunun da yapı taşı olarak görülebilir.



Şekil 2.2 Grafen, fulleren, karbon nanotüp ve grafitin yapı ilişkisinin gösterimi [9,10].

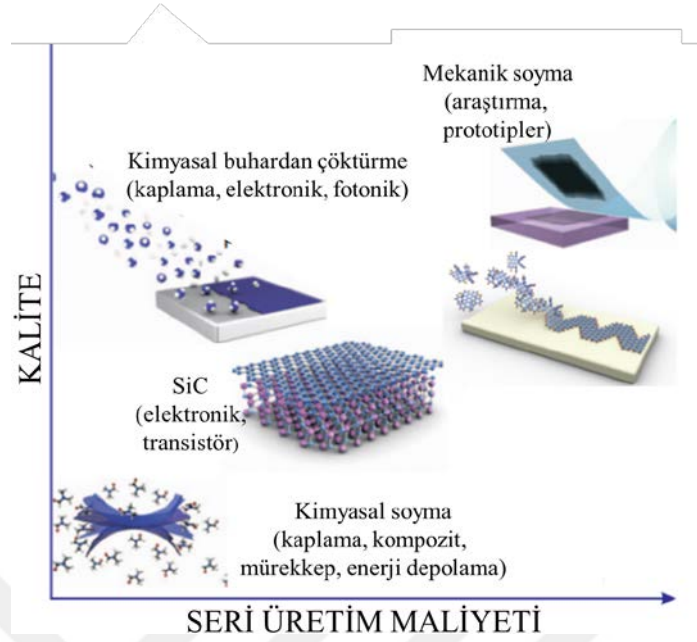
Karbon atomunun son yörüngesindeki dört adet elektrondan üçü  $sp^2$  hibritleşmesi ile bağ uzunluğu 0.142 nm (Şekil 2.2) olan kovalent ( $\sigma$ ) bağlarını oluşturur ve altıgen dizilimin stabil bir yapı olmasını sağlar. Grafenin üstün elektriksel özellikleri ise bu kafes yapıya dik bir şekilde konumlanan dördüncü,  $p_z$  orbitalindeki delokalize elektrondan kaynaklanmakta ve bu elektron etkileşimleri zayıf  $\pi$  bağlarını oluşturmaktadır (Şekil 2.3) [11].



Şekil 2.3 Karbon atomlarının (a) elektronik konfigürasyonu ve yapısı (b) Karbon-karbon  $sp^2$  hibritleşmesi ve  $\pi$  bağı etkileşimi (c) grafendeki karbon atomlarının dizilimi.

## 2.2 Grafen Oluşturma Teknikleri

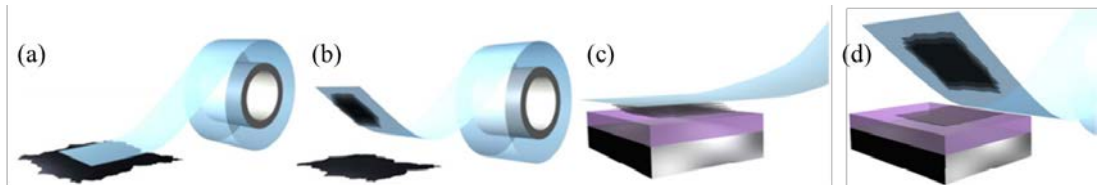
Grafen günümüzde çeşitli şekilde elde edilebilmektedir. Her metodun kendi içinde avantajları ve dezavantajları vardır. Bu metotlar arasından en uygun olanını belirlerken gereken grafen miktarı, kalitesi, maliyeti ve tekrarlanabilirliği göz önünde bulundurulur. Şekil 2.4'te üretilen grafen kalitesini seri üretim maliyeti ile kıyaslayan grafik görülmektedir.



Şekil 2.4 Grafen üretim metotları ([12]'den uyarlanmıştır).

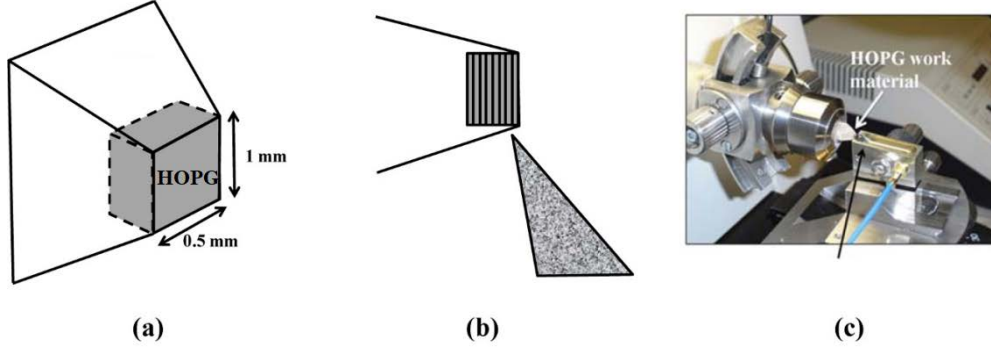
### 2.2.1 Mekanik soyma yöntemi

Mekanik soyma yöntemi, yüksek düzenlilikte pirolitik grafitin (HOPG) yüzeyinden grafen tabakalarının soyulması olarak özetlenebilir. Yapışkan bant ile pirolitik grafit üzerinden grafen tabakalarının ayrılmasıyla ilk defa gerçekleştirilmiş olan bu yöntem (Şekil 2.5), grafitin içerisinde üst üste duran ve birbirlerine zayıf Van-der-Walls ( $\pi$ ) bağlarıyla bağlı grafen tabakalarını ayırmak için kullanılmıştır [6,12,13]. Üretilen grafen yüksek kalitede ve herhangi bir alttaş üzerine rahat aktarılabilir olduğundan bu yöntem grafenin özgün özelliklerini belirleme gibi laboratuvar ölçekli çalışmalarında çokça tercih edilse de, grafen teknolojilerinin uygulamaları kapsamında yüksek miktarlarda üretim ve maliyet bakımında verimli bir metot değildir [12].



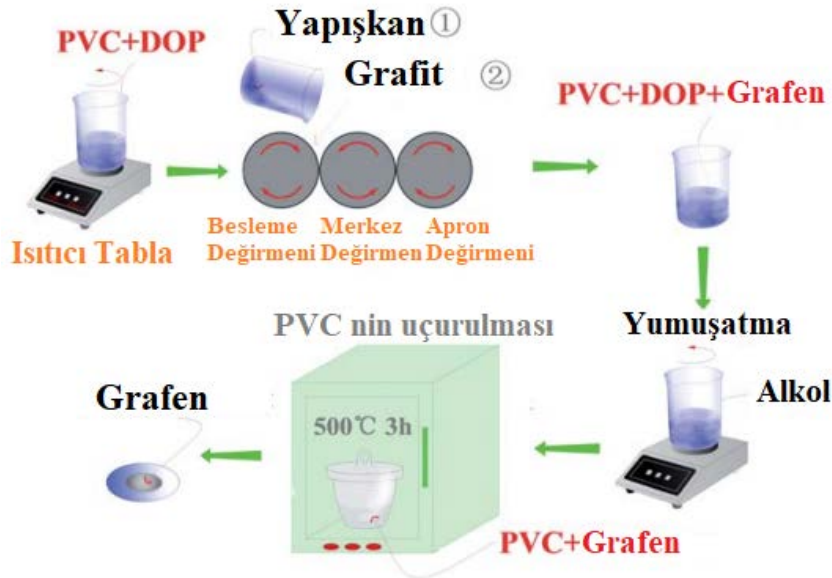
Şekil 2.5 (a) HOPG üzerine yapışkan bant yapıştırılması (b) Grafen tabakalarının yapışkan bant ile ayrılması (c) Grafen tabakalarının alttaş üzerine tekrar yapıştırılması (d) Alttaş üzerine transfer edilmek istenen grafen tabakalarının yapışkan bandın ayrılmasıyla alttaş üzerinde kalması [13].

Yapışkan bant metodu el işçiliğine de bağlı olduğu için insan kaynaklı hatalara çok açıktır [14]. Bunu ortadan kaldırabilmek amacıyla araştırmacılar talaşlı imalat tezgâhına benzer bir deney düzeneği hazırlamışlardır [15] (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 (a) Epoksi içerisine gömülmüş HOPG (b) Keskin kama ucunun HOPG ye göre hassas bir şekilde ayarlanması (c) Düzeneğe ait fotoğraf [15].

Bu düzenek HOPG'nin epoksi matris içerisine gömülüp ultrasonik osilasyon sistemi üzerine yerleştirilmiş aşırı keskin bir kama ucunun kullanılmasıyla HOPG üzerinden grafen tabakalarının soyulmasıyla çalışmaktadır. Bu düzeneği kullanarak az katmanlı grafen elde etmeyi başarmışlardır [15]. Diğer bir çalışmada ise kauçuk sektöründe sıklıkla kullanılan bir cihaz olan üç silindri değirmen ile grafenin mekanik soyulması çalışılmıştır (Şekil 2.7).



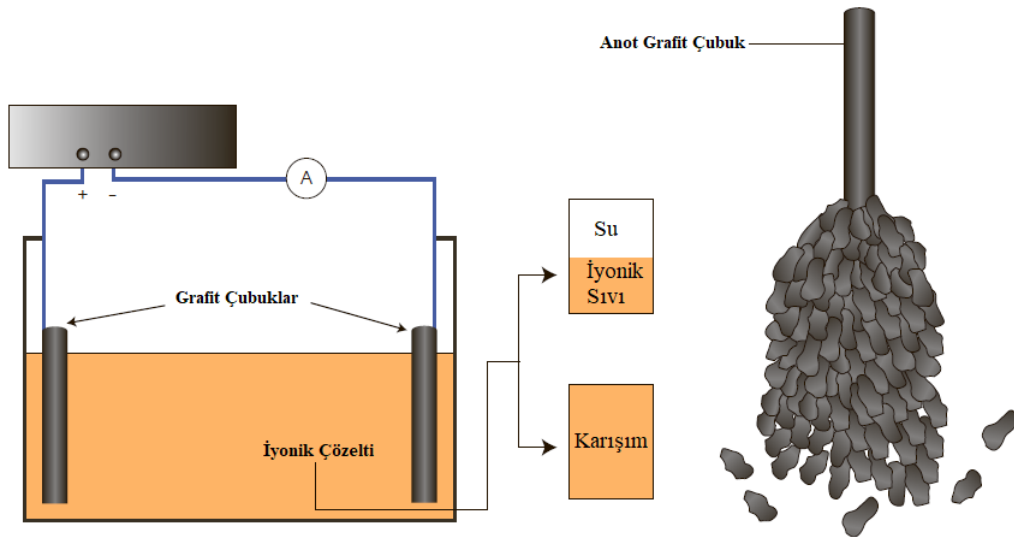
Şekil 2.7 Üç silindri değirmen ile grafenin mekanik soyulması [16].

Polivinil klorür (PVC), dop yağı (dioktil ftalat) içerisinde çözülmüş ve grafit parçaları bu çözelti içerisinde dağıtılmıştır. Yapışkan bant yöntemindeki yapışkan rolünü bu

polimer yapışkan almıştır. Elde edilen karışım değirmenler vasıtasıyla karıştırılırken polimer yapışkan grafit tabakalarını tekrar tekrar ayırarak grafenlerin içerisinde dağıldığı bir yapı haline getirmiştir. Daha sonra bu karışım alkol içerisinde karıştırılıp dop yağı uzaklaştırılmış, PVC-grafen karışımı da 500 °C de 3 saat tutularak PVC uzaklaştırılmıştır [16]. Elde edilen grafenlerin bir kısmının tek bir kısmının ise üç katmanlı olduğu rapor edilmiştir. Bu metot yapışkan bant metodundaki birçok problemi giderse de PVC ve dop yağının uzaklaştırılması üretim sürecini zorlaştırmıştır [14].

### 2.2.2 Elektrokimyasal ayırma yöntemi

Elektrokimyasal ayırma yöntemi hızlı ve basit olması açısından birçok araştırma grubu tarafından tercih edilmektedir [17]. Bu yöntemde, grafit çubuklar, hazırlanmış olan iyonik çözelti içerisinde daldırılır ve çubuklara potansiyel fark uygulanır. Grafen yaprakları uygulanan potansiyel fark ile grafit çubuktan soyularak çözelti içerisine karışır. Bu yöntemle üretilen grafen yapraklarının etrafında fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Sistem her ne kadar basit olsa da üretilen grafen yapraklarının kalınlığı 1 nm [17], 3-5 nm [18], 0.3-0.7 nm [19] olarak raporlanmıştır. Bu kalınlık değerleri voltaj farkı, kullanılan grafit kalitesi ve yapısı, çözelti, anot ve katot arasındaki mesafe gibi birçok faktörden etkilenmektedir [20].



Şekil 2.8 Grafitin elektrokimyasal yöntemle soyulması ([20]'den uyarlanmıştır).

İdeal durumda elektrokimyasal soyma işlemi en dış tabakadaki grafitte gerçekleşmesi beklense de gerçekte bu durum grafit anodun her bölgesinde gerçekleşmekte, tek katman ya da rapor edilen az katmanlı grafen yapraklarıyla beraber solüsyona grafit parçaları da karışmaktadır. Çözelti yoğunluğunun değişmesi, voltaj dalgalanmaları bu işlemin sürekliliğini etkileyen faktörlerden birisidir. Grafitin soyulma mekanizması daha detaylı araştırılarak bu engellerin önüne geçilebileceği, elektrokimya yönteminin daha verimli ve istikrarlı olabileceği belirtilmiştir [21].

### 2.2.3 Kimyasal soyma yöntemi

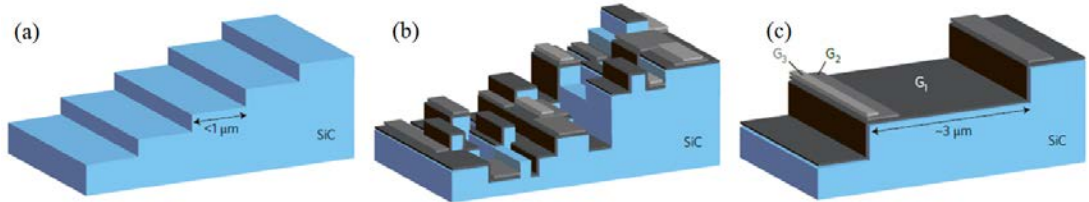
Grafenin kimyasal soyma yöntemiyle üretimi en sık kullanılan yöntemlerden birisidir. Grafenin ilk defa sentezlendiği yöntem olan kimyasal soyma yöntemi 1859 yılından beri çalışılmaktadır [22]. İlk defa 1859 yılında Brodie, dumanlı nitrik asit (D.  $\text{HNO}_3$ ) içerisindeki grafit üzerine potasyum klorat ( $\text{KClO}_3$ ) ekleyerek grafen oksit (GO) sentezlemeyi başarmıştır. Çalışmasında oksitleme işlemlerini tekrarlayarak oksijen miktarını arttırdığını, ancak bu işlem tekrarlandıkça bir yerden sonra artık reaksiyona girmediğini görmüştür. Aynı zamanda elde ettiği bu yapının saf su içerisinde dağılabildiğini ancak asidik ortamlarda çöktüğünü fark etmiştir. Bundan dolayı bulunduğu bu yapıya “Karbonik Asit” adını vermiştir [7]. 1898’de Staudenmaier, Brodie’nin reçetesine yoğunlaştırılmış sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) eklemiş ve grafen oksit üretmiştir [23]. Oksitleyici ajan miktarını da arttırmış olan Staudenmaier’in metodu tek bir adımda yüksek derecede oksitlenmiş grafen elde edilmesinin önünü açmıştır ancak açığa çıkarttığı zehirli gazlardan ve üretim çok uzun sürdüğü için diğer araştırmacılar tarafından geliştirilmeye çalışılmıştır [24]. Hofmann 1937 senesinde dumanlı nitrik asit yerine yoğunlaştırılmış nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ) kullanmış ve yoğunlaştırılmış sülfürik asit, potasyum klorat ile karıştırmıştır. 1958’de Hummers ve Offeman reçeteden potasyum klorat ve nitrik asidi çıkartmış potasyum permanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) ve sodyum nitrat ( $\text{NaNO}_3$ ) kullanarak grafen tabakalarını ayırıp oksitlemeyi başarmışlardır [25]. 2010 yılında ise geçmiş metotlara kıyasla hem verim olarak üstün hem de zehirli gaz çıkışı gözlenmeyen Tour metodu literatüre girmiştir [26]. Tour yönteminde fosforik asit ve sülfürik asit karışımı grafitle karıştırılmış ve bu karışımın üzerine potasyum permanganat eklenip grafen oksit üretilmiştir.

Grafen Oksit Üretim Yöntemleri				
Brodie Yöntemi (1859)	Staudenmaier Yöntemi (1898)	Hofmann Yöntemi (1937)	Hummers Yöntemi (1937)	Tour Yöntemi (2010)
<ul style="list-style-type: none"> <li>D. <math>\text{HNO}_3</math></li> <li><math>\text{KClO}_3</math></li> <li>Toksik</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>D. <math>\text{HNO}_3</math></li> <li><math>\text{KClO}_3</math></li> <li><math>\text{H}_2\text{SO}_4</math></li> <li>Toksik</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{HNO}_3</math></li> <li><math>\text{KClO}_3</math></li> <li><math>\text{H}_2\text{SO}_4</math></li> <li>Toksik</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{H}_2\text{SO}_4</math></li> <li><math>\text{NaNO}_3</math></li> <li><math>\text{KMnO}_4</math></li> <li><math>(\text{NO}_x)</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{H}_3\text{PO}_4</math></li> <li><math>\text{H}_2\text{SO}_4</math></li> <li><math>\text{KMnO}_4</math></li> </ul>

Şekil 2.9 GO üretim yöntemlerinin yıllar içinde gelişimi ([24]'ten uyarlanmıştır).

#### 2.2.4 Silisyum karbür dekompozisyonu

Silisyum karbürün (SiC) dekompozisyonu ile grafen sentezi ilk defa 1975 yılında yüksek vakum ve sıcaklık altında ince grafitik filmlerin yüzeyde oluşmasıyla gerçekleştirilmiştir [27]. Tek kristal SiC numunelerin, vakumlu fırında tavllanması sonucunda silisyum atomları yüzeyden ayrılır ve kalan karbon atomları grafen tabakalarını oluşturur [28]. Haliyle bu metot ile sentezlenen grafenin kalitesini etkileyen en önemli faktörlerden birisi SiC yüzeyinin morfolojisidir. SiC yüzeyinde atomik düzeyde basamaklar ve düz teraslar bulunmaktadır. Bunlar da SiC yüzeyinde oluşan grafenin küçük boyutlarda kalmasına sebep olabilmektedir (Şekil 2.10) [29].



Şekil 2.10 (a) SiC yüzeyindeki atomik seviyedeki basamaklar ve teras yapıları (b) Yüksek sıcaklık ve yüksek vakum altında silisyumun buharlaştıktan sonra oluşan grafen tabakaları (c) Argon atmosferi altında silisyum süblimleşme hızı kontrol edilen SiC yüzeyinde en fazla üç katmanlı grafen oluşumu [29].

2009 yılında yapılan bir çalışmada [30] ise ampul filamentlerinin ömrünü uzatmak için yapılan çok eski bir strateji [31] kullanılmıştır. Silisyum atomlarını vakum altında uçurmak yerine neredeyse atmosferik basınçta yoğun argon gazı altında silisyum uzaklaştırılmış ve bu yoğun gaz silisyumun süblimleşme hızını azaltarak yüzeyin daha düzgün kalmasını ve grafen tabakalarının sürekliliğini arttırmıştır [30]. SiC dekompozisyonu ile üretilen grafen kalitesi yüksek olup elektronik uygulamalar ve ileri teknolojiler için sıklıkla çalışılan bir yöntem olmasına rağmen tek kristal SiC maliyeti çok yüksektir.

### **2.2.5 Kimyasal buhardan çöktürme (KBÇ) yöntemi**

KBÇ yöntemi yüksek kaliteli grafen elde etmek için tekrarlanabilirliği yüksek, en verimli ve seri üretime en uygun metottur [32]. KBÇ sistemlerinin birçok türü olsa da genel olarak vakum sistemi, gaz girişleri ve fırından oluşmaktadır. Karbon kaynağı olarak genellikle hidrokarbon gazlar (asetilen [33–35], etilen [36,37], metan [38,39]) kullanılsa da sıvı [40,41] (benzen, hekzan, alkol türevleri) ya da katı [42] (polimetil metakrilat, sükroz, floren) prekürsörler ile grafen sentezi de literatürde mevcuttur. Yüksek saflıkta hidrokarbon kaynakları, gaz olarak daha rahat elde edilebildiğinden dolayı grafen sentezinde prekürsör olarak gaz kullanılan çalışmalara daha sık rastlanılmaktadır [43].

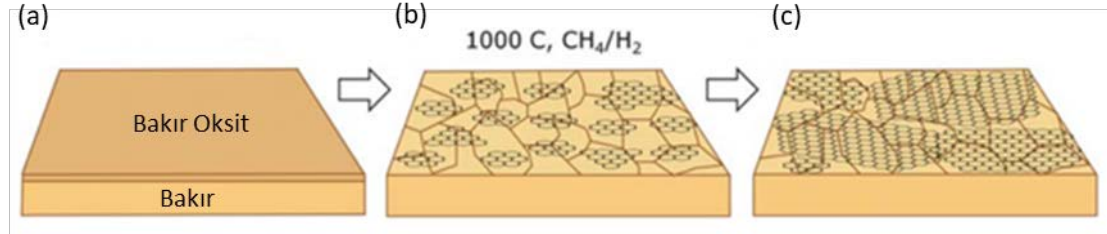
Grafen, kobalt [44], platin [37,44,45], paladyum [44,46], rutenyum [47], iridyum [36,48] gibi geçiş metalleri üzerinde sentezlenebilir. Öte yandan bakır ve nikel maliyet yönünden ve asit dağlama ile kolayca temizlenip grafenin transfer edilmesini kolaylaştırdığı için en sık çalışılan alttaşlar olmuştur [32].

Alttaş olarak nikel kullanıldığında, oluşan grafenin çok katmanlı [49–51] olması ve yanal boyutlarının küçük olmasından dolayı nikel, tek katmanlı ve sürekli grafen üretimi istendiğinde tercih edilmemektedir [38].

Alttaş olarak bakır kullanıldığında ise milimetre boyutlarına erişebilen tek katmanlı grafen sentezlenebilmektedir [52]. Bundaki temel sebep ise nikel üzerinde grafenin yüzeyde birikerek oluştuğu, sıcaklığın düşmesi ile beraber nikelin içinde çözmüş olduğu karbon atomlarının da yüzeyde biriktiği anlaşılmıştır [38]. Grafenin bakır alttaş



üzerinde büyüme mekanizmasında nikelde olduğu gibi karbon atomları yüzeyde birikmek yerine bakırın yüzeyinin katalizör gibi davrandığı ve bakırın karbonu ihmal edilebilecek kadar az çözmesi sebebiyle tek katmanlı, sürekli grafen üretiminde ideal olduğu gösterilmiştir (Şekil 2.11).

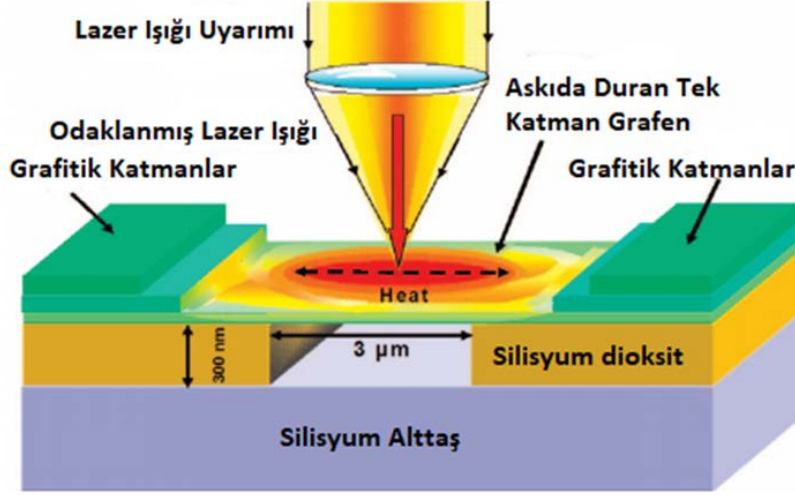


Şekil 2.11 Karbon atomlarının bakır alttaş üzerinde grafen oluşturma mekanizması [32].

### 2.3 Grafenin Özellikleri

Grafen sahip olduğu üstün özellikler sebebiyle mucize malzeme olarak adlandırılmaktadır [53]. Şimdiye kadar sentezlenmiş en ince malzeme olup, gazları geçirmeyen yapısı [54], yaklaşık 1 TPa elastik modülüs değeri [55] ve beyaz ışığın yalnızca %2.3 ünü soğurduğu için şeffaf olması [56] bu özelliklerin bir kısmını oluşturmaktadır. Aynı zamanda esnek bir malzeme olması ve esnerken elektriksel özelliklerini kaybetmemesi grafeni birçok malzemedен üstün kılmaktadır [51]. Elektriksel özellikleri grafenin bu denli popüler olmasındaki en büyük sebeplerden birisidir [53]. 200 000 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> elektron mobilitesi onu mükemmel bir iletken yapmaktadır [57].

Grafenin termal iletkenliği oda sıcaklığında 4840-5300 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür [58]. Tek atom kalınlığında olan grafen 3 $\omega$ , lazer flaş gibi yöntemlerle ölçülemediği için grafen konfokal mikro-Raman spektroskopisi yöntemiyle termal özellikleri anlaşılmıştır (Şekil 2.12). 2008 yılında gerçekleştirilmiş olan bu çalışma karbon atomlarına ait pikleri incelemekte kullanılan Raman spektroskopisini yeni bir teknikle kullanarak grafenin üstün termal özellikleriyle ısı performansı düşük ya da iyileştirme gerektiren birçok uygulamada çözüm olabileceğini göstermiştir.



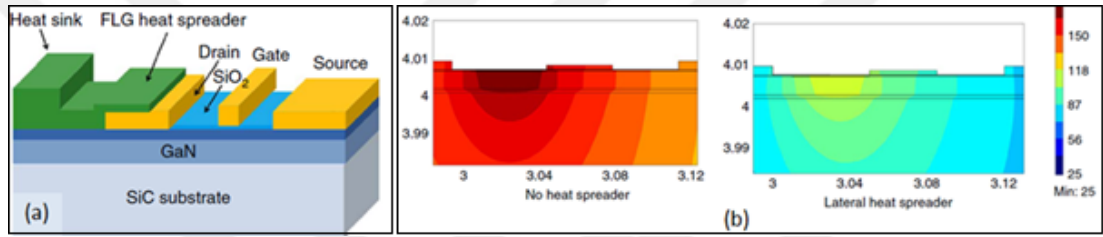
Şekil 2.12 Grafenin termal iletkenliğinin ölçüldüğü konfokal mikro-Raman düzeneği ([58]'den uyarlanmıştır).

Grafenin Raman spektrumunda bulunan G pikinin sıcaklıktan etkilendiğini [59] ve bu pikin sıcaklık hassasiyetini, lazer uyarılmasından grafen üzerindeki bölgesel sıcaklık değişikliklerini gözlemlemek için kullandıklarını raporlamışlardır. Yığın malzemelerde Raman lazeri kullanılarak yapılan ölçümlerin lazerden gelen ısının malzeme yapısı içerisinde hızlı bir şekilde dağılmasından dolayı sağlıklı sonuç alınamayan bu metod termal iletkenliği zayıf malzemeler ve ince filmler için kullanılmıştır [60,61]. Yığın malzemelerde görülen ısının yapı içerisinde hızlı dağılma probleminin, grafenin tek katmanlı yapısında görülemeyeceği için bu ölçüm kısıdını ortadan kaldıracaklarını belirtmişlerdir [58]. Ölçüm metodu grafeni bir silisyum alttasına oyuk açıldıktan sonra üzerine aktarılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Lazer ile uyarılan grafen, havada asılı kaldığı ve havanın termal iletkenliği  $0.025 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  olduğundan dolayı düzlem boyunca ısı akışı olduğunu gözlemlemişler ve düzlem boyunca var olan sıcaklık dalgalanmalarını G pikinde var olan şiddet artışları ile başarıyla ölçmüşlerdir [58].

## 2.4 Isı Dağıtma Uygulamalarında Grafen Kullanımı

Grafenin ısı dağıtıcı plakalarda kullanımı konusunda literatürdeki ilk çalışmalarda, Barua ve arkadaşları çip üzerinde grafen uygulamasını, sonlu eleman yöntemi kullanarak [62]; Grishakov ve arkadaşları da AlGaIn/GaN yüksek elektron hareket kabiliyetine sahip transistörlerde elmas ve grafen ısı dağıtıcı tabakaların termal ve

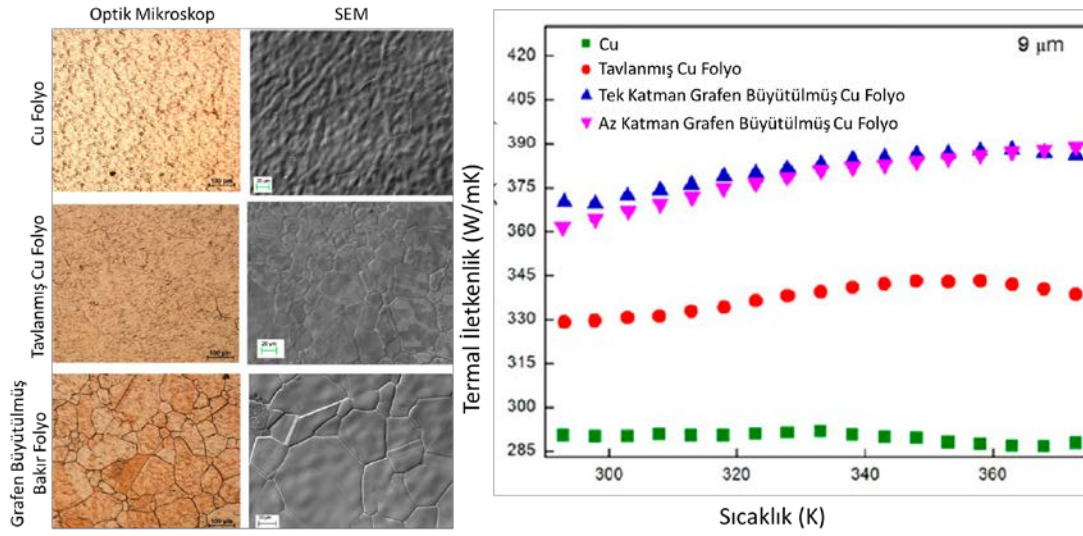
elektriksel özelliklerine etkisini sayısal yöntemlerle araştırmış [63] ve her iki çalışmada da grafen ısı dağıtıcı tabakaların, ısınma sonucu oluşan maksimum sıcaklığı azalttığı, cihaz ömrünü arttırdığı ve akım voltaj karakteristiğini iyileştirdiği gösterilmiştir. Bunlara paralel olarak, Jagannadham'ın yapmış olduğu 2012'deki çalışmasında 200 mikrometre kalınlığında grafenin bakır üzerine elektrokimyasal biriktirilmesi ile ortam sıcaklığındaki elektrolitik bakırın termal iletim katsayısının  $387 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 'den  $460 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 'e arttığı tespit edilmiştir [64]. Yan ve arkadaşları Şekil 2.13a'da verilen geometrili yüksek güç transistör uygulamalarında soyma ile elde edilmiş az katmanlı grafen yorgan uygulamasının etkisini incelemiş ve bu uygulamanın, sıcak alanların sıcaklığını azaltarak (Şekil 2.13b) transistör ömrünü uzattığını rapor etmiştir [4].



Şekil 2.13 (a) Transistör uygulamalarında az katmanlı grafen (Few Layer Graphene) yorgan uygulamasının şematik gösterimi (b) Sıcaklığa etkisi [4].

Ancak soyma yöntemi ile elde edilen grafen, büyüklük ve seri üretim bakımından bu tip endüstriyel uygulamalar için uygun değildir. Gao ve arkadaşları, çeşitli katman sayılarında grafeni kimyasal buhardan çöktürme, KBC ile üretilip, polimer ile çip üzerine transfer ederek elektronik paketlemede ısı dağıtıcı olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir. Tek katmanda grafen uygulandığında sıcak nokta (hot spot) sıcaklığının  $13 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 6-10 katmanlı grafen uygulandığında ise  $8 \text{ }^\circ\text{C}$  azalma olduğunu belirtmişlerdir [65].

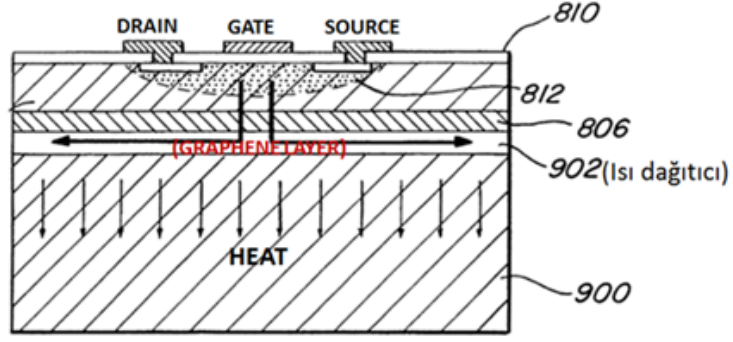
Yakın bir geçmişte yapılan bir çalışmada ise, kimyasal buhardan çöktürme (KBC) yöntemi ile 9 mikrometre ve 25 mikrometre kalınlığındaki bakır folyoların yüzeyinde grafen sentezlenmiş; oluşturulan grafen kaplı bakır yapısının, referans ve tavlınmış bakıra göre termal iletkenlik katsayısını 9 mikrometre için %24, 25 mikrometre için %16 arttırdığı gözlenmiştir (Şekil 2.14) [66].



Şekil 2.14 Bakırın yüzeyinde grafen oluşumu öncesi ve sonrası farklı aşamalarındaki (a) mikroyapının optik ve elektron mikroskop görüntüleri, (b) Termal iletkenlik ölçüm sonuçları [66].

Öte yandan bu çalışmada, bu termal iletkenlik artışının KBC yöntemiyle grafen sentezlerken bakırın morfolojisindeki değişimlerden kaynaklandığı öne sürülmüştür. Elektroniklerde ısı dağıtmada performans iyileştirilmesine yönelik grafen kullanımı içeren patentler de mevcuttur. Bu araştırmalarda grafen genellikle nanoparçacık - katkı malzemesi olarak; termal ara yüz malzemesi (TIM), fan veya soğutucu gibi bileşenlerde çalışılmıştır [67–73].

Grafenin ısı dağıtıcı olarak kullanımı ile ilgili patentler arasında, önerilen çalışmaya en yakın olarak, US 20100085713 A1 numaralı patentte [74], elektronik ve optoelektronik aygıtlar için, “silicon-on-insulator” (SOI) teknolojisinde (Şekil 2.15), ısı dağıtıcı olarak grafen film kullanımı araştırılmış ve termal iletkenliğin ve dolayısıyla ısı atma performansında iyileşme olduğu gösterilmiştir. Buradaki grafen filmin çöktürme (KBC) veya dekompozisyon (SiC tavlama) ile sentezlenip transfer edilerek hazırlanabileceğine değinilmiştir. Ayrıca bu çalışmada, önerilen projedeki “flip chip” yapısında da, termal ara yüz malzemesi olarak grafen nanoparçacık katkısının performansı iyileştirdiğinden bahsedilmiş; ancak önerilen projede kullanılacak olan “flip chip” konfigürasyonunda grafenin ısı dağıtıcı olarak kullanımı araştırılmamıştır.



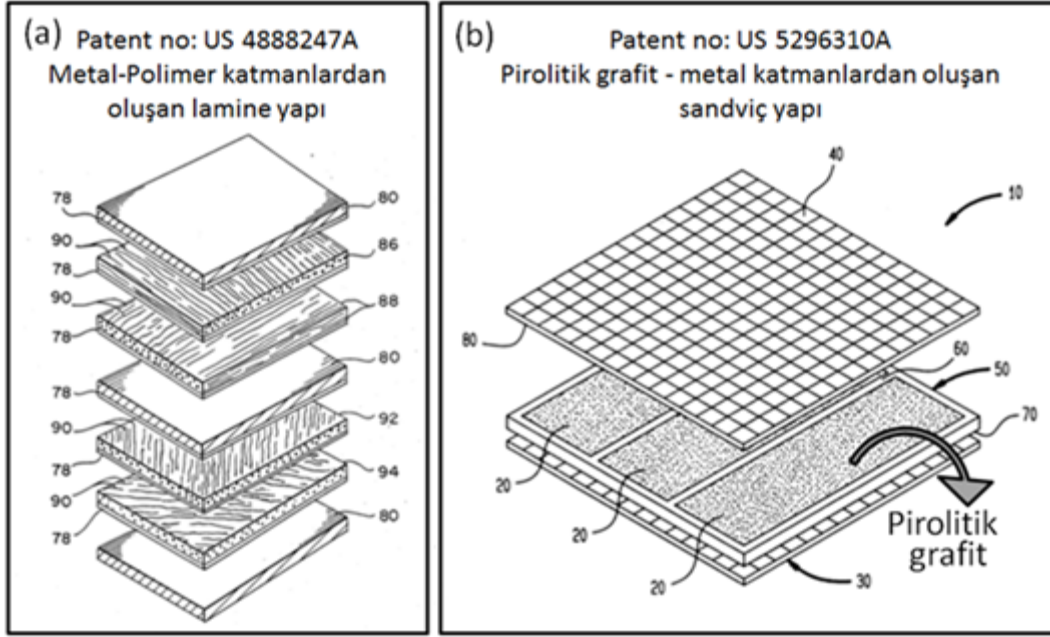
Şekil 2.15 Elektronik ve optoelektronik aygıtlar için, “silicon-on-insulator” (SOI) teknolojisinde, ısı dağıtıcı olarak grafen kullanımı [74].

Dünyada ticarileşmiş endüstriyel ürünler kapsamında araştırma yapıldığında, elektronik soğutma alanında ısı dağıtıcı plaka olarak pirolitik grafit kullanımının ilgi çektiği görülmektedir. Pirolitik grafit içerikli bu ürünlerden başlıcaları Thermacore firmasının k-core, Minteq firmasının Pyroid HT 3D Isotropic Spreader ve HALA firmasının TFO-Y025-PG ürünleridir. Bu ürünlerin ısıl özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir. Kullanılan malzemelerin yanı sıra, geometrik yapı bakımından, ısı dağıtıcılarda performansı arttırmaya yönelik çalışmalarda özellikle lamine veya sandviç yapı uygulamaları dikkat çekmektedir [75–80].

Çizelge 2.1 Ticari olarak bulunan yüksek termal iletkenliğe sahip ısı dağıtıcılar

	<b>Yüzey Termal İletkenlik Katsayısı</b>
k-core	1700 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Pyroid HT	1200 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
TFO-Y025-PG	1600 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

Zweben ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada bu lamine yapı metal ve polimer katmanlardan meydana gelmektedir (Şekil 2.16a) [75], Kibler ve arkadaşları tarafından alınan patentte ise pirolitik grafit iki tabaka arasına yerleştirilerek sandviç yapı halinde üretilmiş ve bu hibrit yapıda (Şekil 2.16b) termal iletkenliğin 1500 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>’e ulaştığı gösterilmiştir [80].

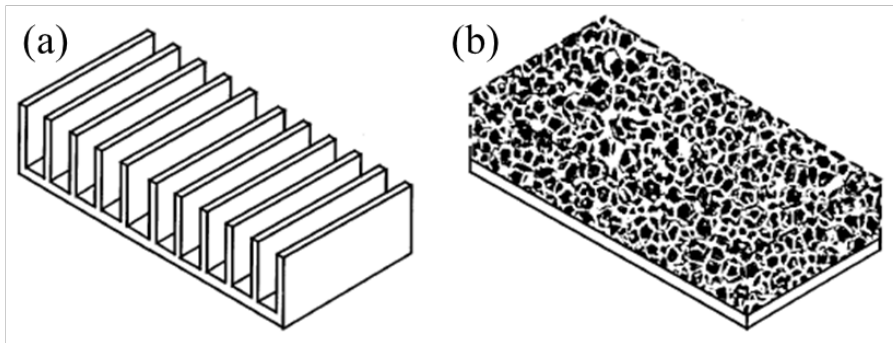


Şekil 2.16 (a) Metal-Polimer katmanlardan oluşan lamine yapı [75], (b) Pirolitik grafit - metal katmanlardan oluşan sandviç yapı [80].

## 2.5 Grafen-Bakır Heteroyapılar

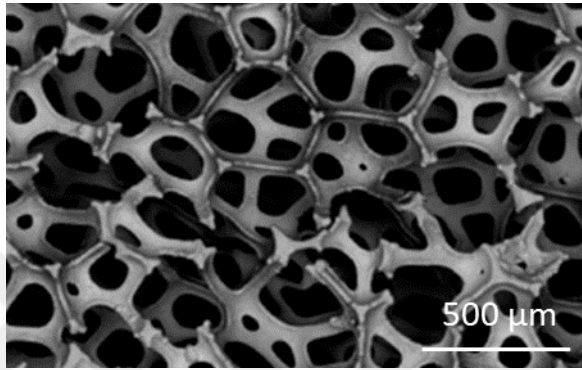
Grafenin üstün termal iletkenliğinden [58] verimli bir şekilde yararlanabilmek için birçok araştırma grubu grafenin yüzey alanını arttırmaya çalışmaktadır. Bunun için grafeni üç boyutlu yapılar üzerinde sentezlenerek bu heteroyapıların ısı dağıtıcı olarak uygulaması potansiyel çözüm olarak görülmektedir [81,82].

Isı dağıtıcılarının geometrisi üzerine yapılan çalışmalar, üç boyutlu kanallara sahip gözenekli yapıların geleneksel kanatçıklı yapılara kıyasla (Şekil 2.17) biriken ısıyı daha verimli ve etkili bir şekilde uzaklaştırdığını göstermiştir [83–85].



Şekil 2.17 (a) Kanatçıklı yapılar (b) Metal köpükler ([86]'dan uyarlanmıştır).

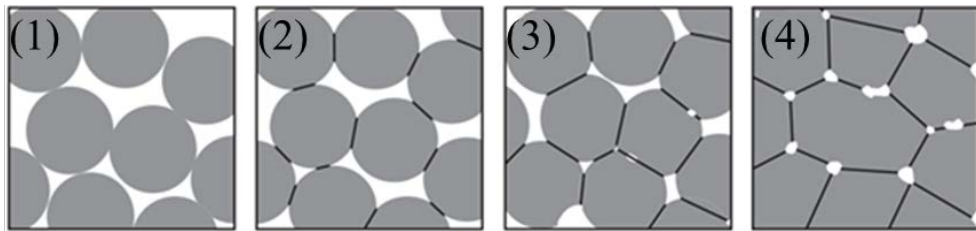
Alüminyum metal köpüklerin, zorlanmış konveksiyon koşulları altında ısının mükemmel bir şekilde attığı, elektronik çiplerin soğumasının kanatçıklı yapılara kıyasla %25'lik iyileştirme sağladığı raporlanmıştır [87]. Hafif olması, ısı dağıtım performansları metal köpükleri cazip kılmıştır. Hem grafenin özelliklerinden hem de metal ağ örgüsünden yararlanmak için bakır ve nikel ağlar üzerinde üretilmiş grafen çalışmaları literatürde mevcuttur [88,89]. Ancak bu çalışmalar ağırlıklı sentez ve süreç parametrelerinin iyileştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır (Şekil 2.18).



Şekil 2.18 Trinsoutrot ve arkadaşları tarafından yapılmış çalışmada grafenin sentezinde alttaş olarak kullanılan nikel köpüğün SEM görüntüsü [88].

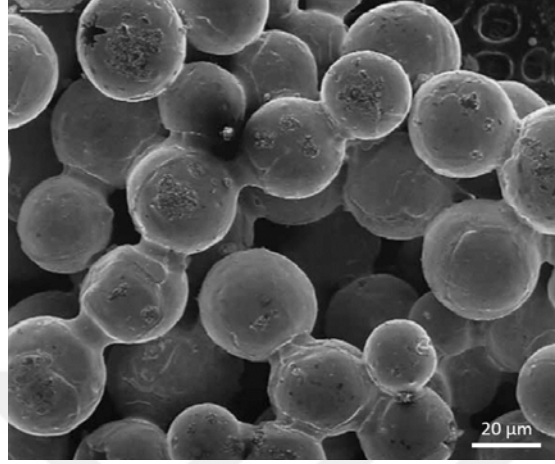
Metal köpükler ısı transferi probleminin çözülebilmesi için yüksek potansiyel taşınmasına rağmen, düşük mekanik mukavemetleri, üretimlerinin maliyetli olması ve iyi performans göstermeleri için zorlanmış konveksiyona ihtiyaç duymaları kısıtlarından bazılarıdır [90].

Bu kısıtlar daha uygun maliyetli yöntemlerin bulunmasını teşvik etmiştir. Bu yöntemlerden birisi de tozların sinterlenme mekanizmasından yararlanarak gözenekli yapılar oluşturmaktır. Tozların sinterlenmesi 4 basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 2.19).



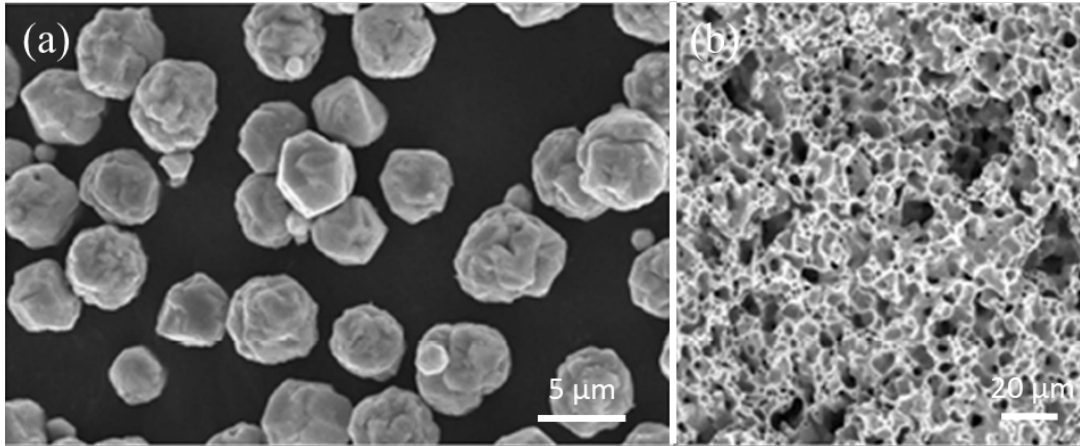
Şekil 2.19 Sinterlenme basamakları (1) serbest tozlar (2) başlangıç (3) ara basamak (4) son [91].

Sinterleme işlemi son basamağa gelmeden durdurulursa gözenekliliği fazla olan birbirlerine boyun vererek tutunmuş bir ağ yapı elde edilebileceği görülmektedir. Şekil 2.20’de gösterilmiş olan başlangıç boyutları 26 mikrometre olan bronz tozlarına ait görüntü bu ağ yapıya bir örnek olarak gösterilebilir.



Şekil 2.20 800 °C’de sinterlenirken boyun vererek ağ oluşturmuş bronz tozlara ait SEM görüntüsü [91].

2015’te Rho ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada bakır tozlar kullanılmış ve bu çalışmada KBC yöntemindeki yüksek sıcaklıktan dolayı bakır tozlar sinterlenmiş ve aynı zamanda metan tavlama yapıldığı için yüzeyde grafen büyütülmüştür [92]. SEM görüntüleri Şekil 2.21’de verilmiştir.

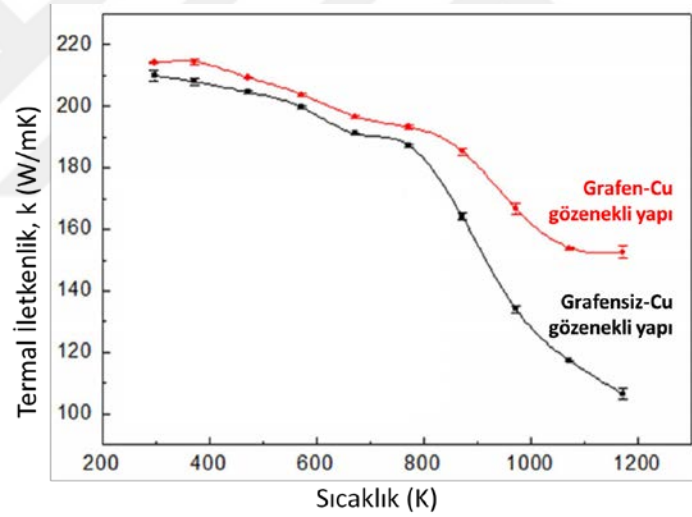


Şekil 2.21 (a) 5 mikrometre boyutundaki bakır tozları (b) KBC fırınında 1000 °C’de 1 saat tavlandıktan sonra oluşan gözenekli yapı [92].

Şekil 2.21’de SEM görüntüleri verilmiş gözenekli yapıları KBC yöntemiyle tek katman grafen ile kaplandığı raporlanmış ve bu yapıların aynı tozlar ile üretilen grafen kaplanmamış gözenekli yapılara kıyasla termal difüzyon hızı ölçümleri lazer flaş ile

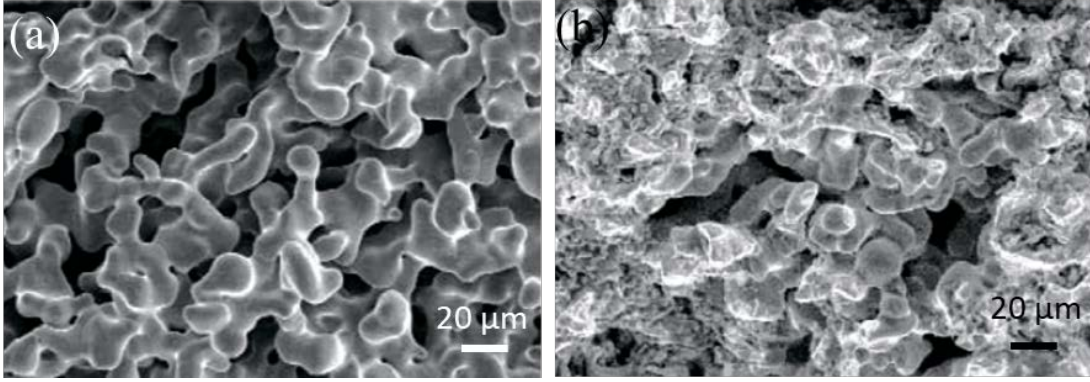


yapılmış, diferansiyel taramalı kalorimetre ile öz ısılarına bakılmış, yoğunluk verileri alındıktan sonra da termal iletkenlikleri hesaplanmıştır [92]. Buna göre oda sıcaklığında grafensiz bakır gözenekli yapının termal iletkenliği  $209 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , grafenli bakır gözenekli yapının ise  $214 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  olarak bulunmuştur (şekil 2.22). Üzerinde grafen sentezlenmiş gözenekli yapıların, yüksek sıcaklık değerlerinde ve konveksiyon koşulları altında çok iyi performans sergiledikleri belirtilmiştir. Grafen-bakır heteroyapıların yüksek sıcaklıklardaki iyi performansının temel sebeplerinden birisi olarak, ısı iletimini elektron hareketleri ile sağlayan bakırın, elektronların ortalama serbest yollarının azalmasından dolayı ısı iletiminin azalacağını ancak ısı iletimini fonon hareketleri ile gerçekleştiren grafenin, fononların ortalama serbest yollarının sıcaklık artışından ciddi bir şekilde etkilenmediği için ısı iletiminde değişiklik yaşanmayacağından ötürü birbirlerini dengelemesi olduğu düşünülmektedir [93].



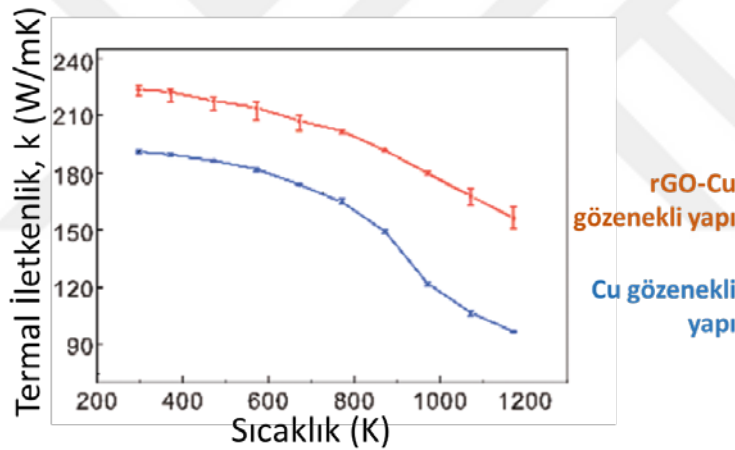
Şekil 2.22 Grafen-bakır gözenekli yapı ve grafensiz bakır gözenekli yapıya ait 25-900 °C aralığında ölçülmüş termal iletkenlik değerleri [92].

Yine aynı grup tarafından yapılan başka bir çalışmada bakır tozları KBC fırınına yüklenmeden önce grafen-oksit yapraklarıyla karıştırılmış ve yüksek sıcaklıkta tavlansmıştır [93]. Bu çalışmada da benzer şekilde gözenekli yapılar elde etmişler ve yüksek sıcaklıkta grafen oksit yaprakçıklarının redüklendiklerini raporlamışlardır. KBC işlemlerinden sonra aldıkları SEM görüntüleri Şekil 2.23'de verilmiştir.



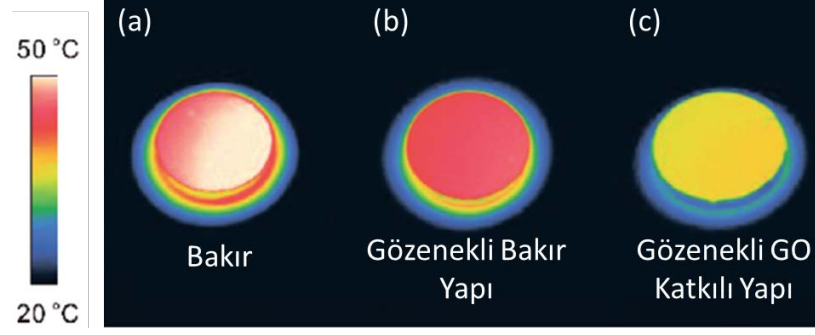
Şekil 2.23 (a) Bakır gözenekli yapı (b) Redüklenmiş GO-bakır gözenekli yapı [93].

Ürettikleri GO yapraklarını bakır tozlarına katkılarak, gözenekli yapının havaya daha rahat ısı atabilme özelliğinden yararlanmayı, yüksek sıcaklıkta redüklenen GO katkısı sayesinde de ısı transferini arttırmayı amaçlamışlardır [93]. Buna yönelik yapıları ürettikten sonra termal iletkenlik ölçümlerini yapmışlardır (Şekil 2.24).



Şekil 2.24 Gözenekli bakır ve redüklenmiş GO katkılı gözenekli yapıya ait termal iletkenlik değerleri ([93]'ten uyarlanmıştır).

Şekil 2.24'te görülen redüklenmiş GO katkılı gözenekli yapıların termal iletkenliğinin gözenekli yapıya kıyasla fazla oluşu grafenin varlığıyla açıklanmıştır. Performans incelemesi olarak, 100 °C'de 24 saat tutulmuş numuneleri, soğumaya bıraktıktan 10 saniye sonra termal kamera ile görüntülemiştir (Şekil 2.25) [93].



Şekil 2.25 100 °C’de 24 saat fırında tutulan örneklerin fırından çıkartıldıktan 10 saniye sonra alınan (a) bakıra (b) gözenekli bakır yapıya (c) gözenekli GO katkılı yapıya ait termal kamera görüntüleri ([93]’ten uyarlanmıştır).

Termal kamera görüntüleri incelendiğinde sentezlenmiş GO katkılı yapının bakıra ve gözenekli bakır yapıya kıyasla çok kısa bir sürede ısıyı atabildiği görülmüştür. Bu da her ne kadar yapılan termal özellik ölçümlerinde yığın bakır yapıya ya da gözenekli bakır yapıya göre beklenen üstünlük sağlanamasa da, grafen tabanlı heteroyapıların ısı yükünü başarıyla uzaklaştırabilme açısından umut vadeden özellikler taşıdığını göstermiştir.

## 2.6 Tezin Amacı

Grafen, üstün özellikleri sebebiyle birçok probleme çözüm olma potansiyelini taşımaktadır. Bu problemlerden bir tanesi de ısı dağıtımıdır. Bu kapsamda, **bu tez çalışmasının ana amacı, grafen tabanlı heteroyapı tasarımları yapmak, üretmek, karakterize etmek ve önerilen yapıların ısı dağıtımadaki performanslarını inceleyerek, yapıdaki grafenin termal özelliklere etkilerini araştırmaktır.** Bu bağlamda, 3 farklı grafen-bakır heteroyapı çalışılmıştır:

1. Grafen-bakır lamine yapılar
2. Grafen-bakır gözenekli yapılar
3. Grafen oksit yaprakçık katkılı grafen-bakır gözenekli yapılar

Bu tez kapsamında aşağıdaki soruların cevaplanması hedeflenmiştir:

1. KBÇ ile grafen sentezinde, kritik süreç parametrelerinin oluşan grafenin morfolojisine etkileri nelerdir? Bakır folyo yüzeyinde kaliteli (sürekli ve tek katmanlı) grafen oluşumu için optimize edilmiş KBÇ parametreleri farklı alttaşlar (Bakır folyo, toz) için nelerdir?

2. Grafen/bakır oranı oldukça düşük olan grafen-bakır folyo sisteminde bulunan grafenin termal özelliğe etkisi olabilir mi?
3. Grafen-bakır folyo katmanlarının birleştirilmesiyle oluşturulan lamine yapılarda, grafen-bakır katman sayısının artmasının ısı dağıtımındaki performansa etkisi nedir? Neden?
4. Grafen-bakır heteroyapı sisteminde grafen/bakır miktarını arttırmak için toz kullanılarak oluşturulan gözenekli grafen-bakır yapılardaki grafenin varlığı termal performansta bir iyileşme yaratabiliyor mu?
5. Gözenekli grafen-bakır yapıların oluşumunda kullanılan bakır toz boyutunu değiştirerek, grafen, gözenek miktarını ve termal özellikleri kontrol etmek mümkün mü?
6. Gözenekli grafen-bakır yapılara Tour metodu ile sentezlenmiş GO katkılayarak grafen, gözenek miktarını ve termal özellikleri kontrol etmek mümkün mü?

### 3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

Bu tez kapsamında 3 farklı grafen-bakır heteroyapı çalışılmıştır:

#### 1. Grafen-bakır lamine yapılar

- 1 katlı
- 3 katlı
- 5 katlı

#### 2. Grafen-bakır gözenekli yapılar

- 325 elek altı
- 625 elek altı

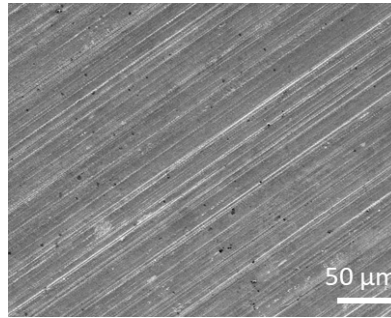
#### 3. Grafen oksit yaprakçık katkıli grafen-bakır gözenekli yapılar

- 5 mg grafen oksit yaprakçık katkıli 625 elek altı tozlar
- 10 mg grafen oksit yaprakçık katkıli 625 elek altı tozlar
- 15 mg grafen oksit yaprakçık katkıli 625 elek altı tozlar

### 3.1 Malzemeler

#### 3.1.1 Bakır folyo

Alfa Aesar (13382) şirketinden satın alınmış olan bakır folyo, 25 mikrometre kalınlığında ve %99.8 saflığına sahiptir. Bakır folyonun üzerinde oksitlenmeye karşı ince film kaplama bulunmaktadır. İşlem öncesindeki bakır folyonun SEM görüntüsü Şekil 3.1 de verilmiştir.



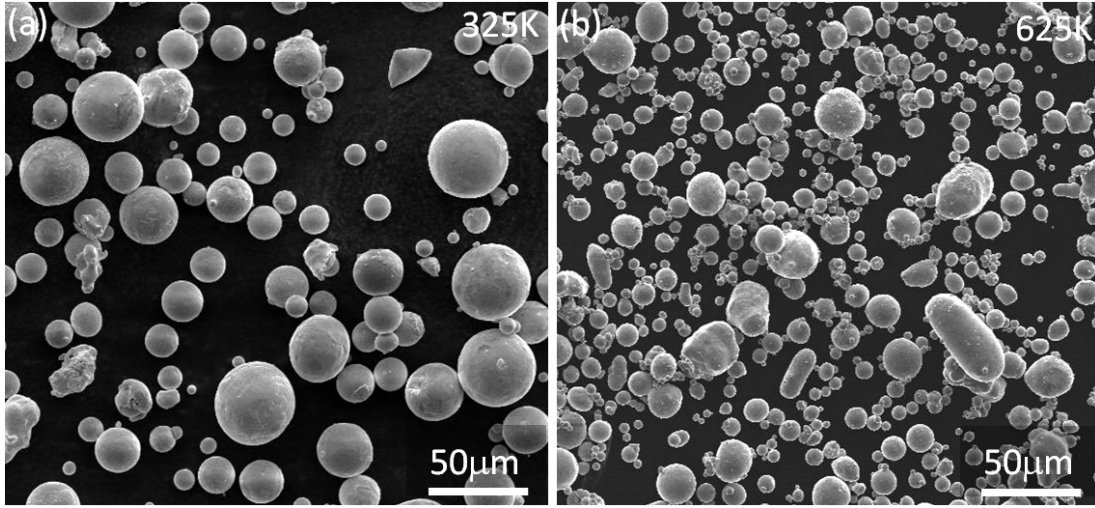
Şekil 3.1 25 mikrometre kalınlığında, %99.8 saflığına sahip bakır folyonun SEM görüntüsü.

### 3.1.2 Bakır tozlar

Çalışmada 3 farklı bakır toz kullanılmıştır. Bu tozlara ait bilgiler Çizelge 3.1’de, tozların SEM görüntüleri Şekil 3.2’de verilmiştir. Buna göre, genel olarak 325 elek altı küresel tozların 50 mikrometre altında, 625 elek altı küresel tozların ise 20 mikrometre altında olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılmış olan tozlara ait bilgiler

Firma	Boyut	Şekil	Safılık (%)	Kısaltması
Nanografi	325 elek altı (<50µm)	Küresel	99.99	325K
Nanokar	625 elek altı (<20µm)	Küresel	99.95	625K



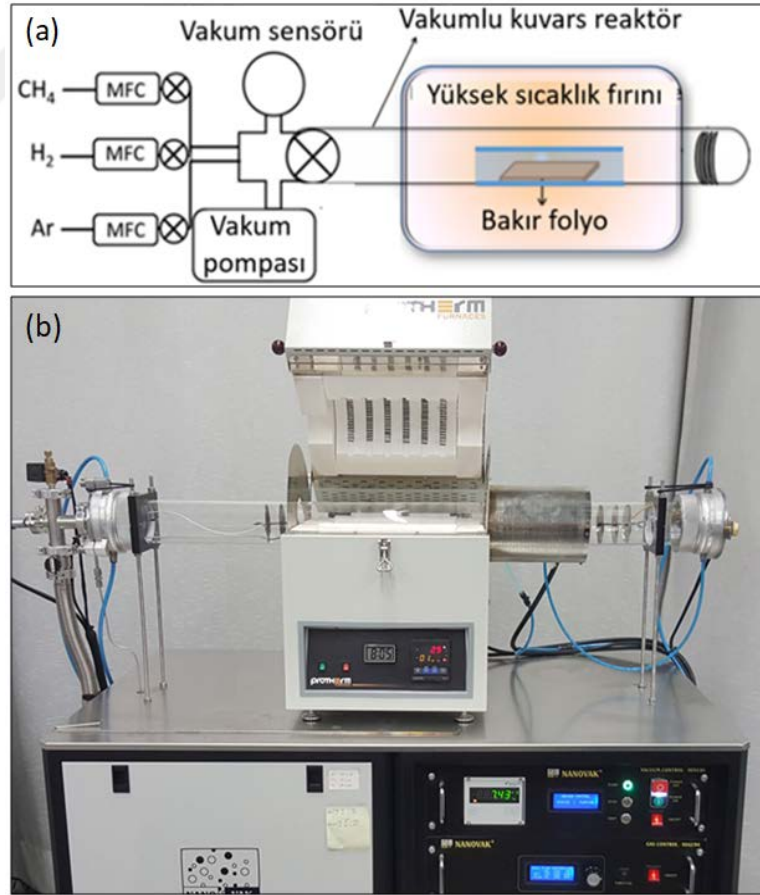
Şekil 3.2 (a) 325 elek altı küresel (325K), (c) 625 elek altı küresel (625K) bakır tozlarının SEM görüntüleri.

### 3.2 Farklı Grafen-Bakır Heteroyapı Oluşturma Yöntemleri

Bakır yüzeyinde grafen, aşağıda ayrıntıları verilen KBC sistemi kullanılarak oluşturulmuştur. Yüksek sıcaklıkta tavlama ve grafen büyütme işlemleri farklı bakır folyolarda ve farklı bakır tozlarda ayrıntılı şekilde çalışılmıştır. Folyolar ve tozların kristal yönelimleri, saflıkları, üretim metotları birbirlerinden farklı olduğu için ön temizlik, hidrojen tavlama süresi, metan tavlama sıcaklığının etkisi, birbirlerinden ayrı olarak incelenerek, süreç en kaliteli grafen üretimi için optimize edilmiştir.

### 3.2.1 Bakır yüzeyinde grafen büyütmede kullanılan KBC sistemi

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan KBC sistemi Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Sistem yüksek sıcaklığa çıkabilen fırın (Protherm ASP 11/70/250), 3 adet kütle akış kontrolörü (MFC) (Horiba SEC-N11MGRW), kuvars tüp (Boy: 100 cm, Çap: 8 cm), skroll tip kuru pompa (Edwards xds10i), vakum sensörü (Inficon PSG 500), termokupldan oluşmaktadır. Kuru vakum pompa, gaz akışı olmadığında kuvars reaktörü en fazla  $10^{-3}$  Torr mertebesinde tutabilmekte, MFC'ler argon, hidrojen ve metan için kalibrasyonları yapılmış olup farklı akış aralığında,  $0.1 \text{ cm}^3/\text{dk}$  hassasiyetinde çalışmaktadır. Argon  $0-100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ , hidrojen  $0-20 \text{ cm}^3/\text{dk}$ , metan  $0-20 \text{ cm}^3/\text{dk}$  aralıklarında reaktöre beslenebilmektedir. Numuneler fırının içerisine kuvars, grafit, alüminadan üretilmiş çeşitli kayıklar vasıtasıyla (Şekil 3.3) sıcak bölgenin merkezine yerleştirilir. Fırın  $25-1100 \text{ }^\circ\text{C}$  arasında,  $1 \text{ }^\circ\text{C}$  hassasiyet ile çalışmaktadır. Sıcaklık ve deney süreleri fırın üzerinde bulunan gelişmiş adım kontrol cihazı (ORDEL PC771) ile programlanabilmektedir.

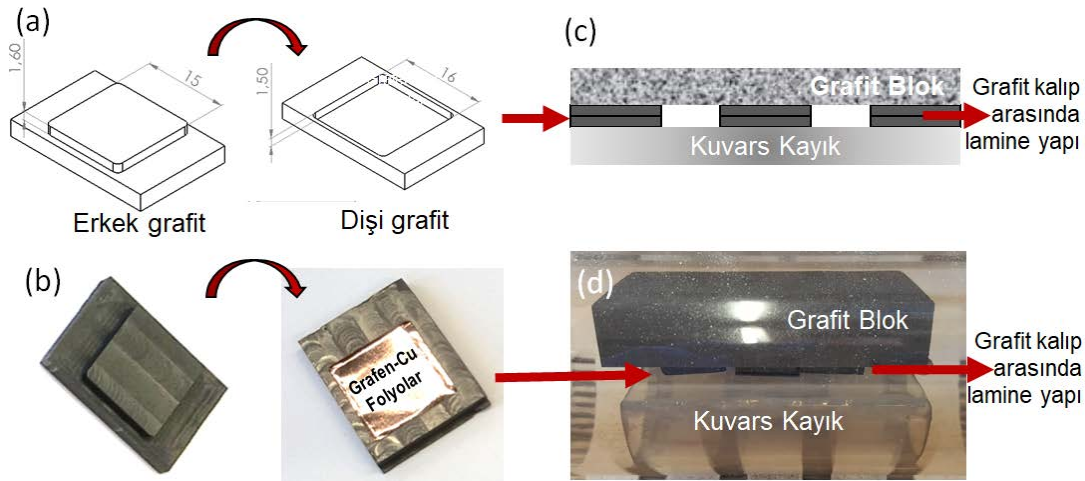


Şekil 3.3 KBC sisteminin (a) şematik çizimi, (b) fotoğrafı.

### 3.2.2 Grafen-bakır lamine yapıların hazırlanması

**Bakır yüzeyinde grafen sentezi:** Bakır folyolar istenilen boyutta kesildikten sonra sırasıyla; 150 ml saf asetik asit (Sigma-Aldrich No. 27225), 150 ml de-iyonize su, 150 ml saf etil alkol (Merck 1.00983) içerisinde 10'ar dakika çalkalanarak yıkanmıştır. Numuneler etil alkol içerisinde toz bırakmayan peçeteler üzerine alınmış ve yüksek saflıkta azot gazı (%99,999) ile kurutulmuştur. Temizlikten sonra fırın içerisine kayıklar vasıtasıyla yerleştirilmiş, argon ile 10 dakika  $70 \text{ cm}^3/\text{dk}$  akış ile reaktör süpürüldükten sonra  $10^{-3}$  Torr basınca vakumlanmıştır. Fırın  $1010 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye  $20 \text{ cm}^3/\text{dk}$  hidrojen akışı ile ısıtılmıştır.  $1010 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de hidrojen akışı ile beraber numuneler 3 saat tavlansmıştır. Grafen büyütülmesi yine aynı sıcaklıkta  $20 \text{ cm}^3/\text{dk}$  hidrojen ve  $0.5 \text{ cm}^3/\text{dk}$  metan akışıyla 30 dakika tavlansarak sağlanmıştır [95].

**Grafen-bakır lamine oluşturma:** Grafen kaplı bakır folyolar (1, 3, 5 katmanlı) üst üste dizilerek grafit kalıplar içerisine yerleştirilmiş ve KBC fırınında  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de, 1 saat boyunca,  $20 \text{ cm}^3/\text{dk}$  hidrojen akışıyla, basınç uygulanarak (grafit blok yükü altında, 170 gram, her kayık için 2.47 kPa basınç) tavlansmıştır (Şekil 3.4).



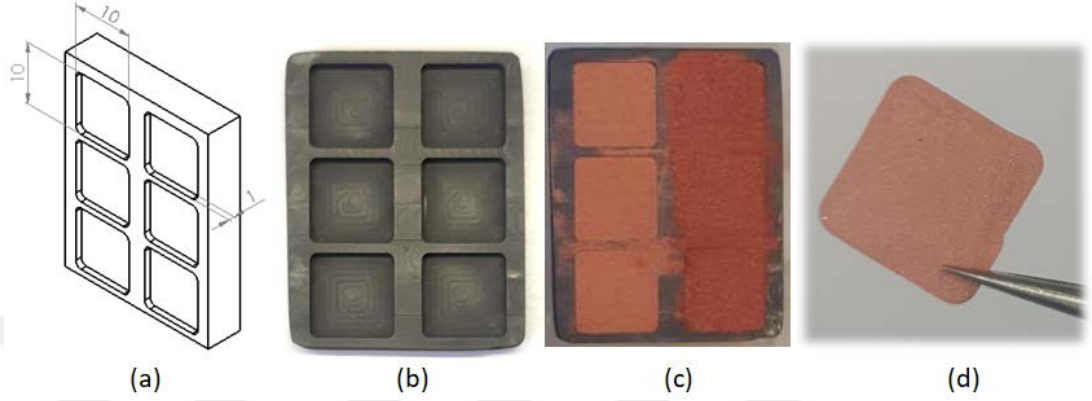
Şekil 3.4 KBC fırını içerisinde laminasyon işlemi için üretilmiş grafit kalıpların (a) şematik çizimi, (b) gerçek fotoğrafı. İçinde grafen-bakır katmanlarının olduğu grafit kalıpların üzerine grafit blok ile yük oluşturularak laminasyon işleminin (c) şematik gösterimi ve (d) gerçek fotoğrafı.

### 3.2.3 Grafen-bakır gözenekli yapıların hazırlanması

Grafen-bakır gözenekli yapıları tekrarlanabilir şekilde hazırlayabilmek için Şekil 3.5'te verilen grafit kayık tasarlanıp üretilmiştir. Başlangıç malzemesi toz olduğu için



yapılan deneyler de bakırların yerleştirildiği kayıkların geometrisi deneyden sonra elde edilen bakır köpüklerin geometrisini doğrudan etkilemektedir (Şekil 3.5c). Grafit kayıkların içerisindeki her bir kareye yaklaşık 0.5 gram toz koyulmuş, preslenmemiştir. KBC işlemi sonrası, tozlar arası boyun oluşması ile grafen-bakır gözenekli yapı oluşumu sağlanmıştır (Şekil 3.5d).

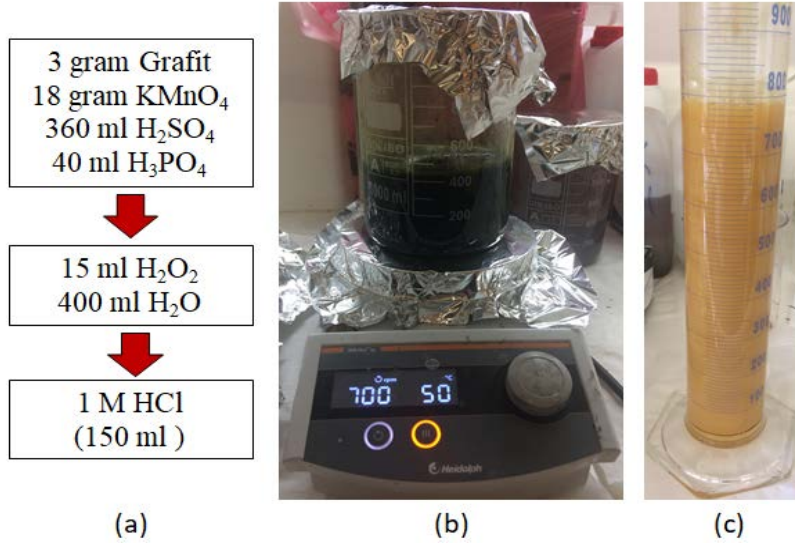


Şekil 3.5 Grafen-bakır gözenekli yapıların elde edilebilmesi için tasarlanan grafit kayığın (a) teknik çizimi (mm) (b) fotoğrafı (c) KBC işlemi öncesinde bakır tozlar koyulduktan sonra alınmış fotoğraf (d) KBC işlemi sonrasında elde edilen grafen-bakır gözenekli yapı.

### 3.3 Grafen Oksit Yaprakçık Katkılı Grafen-Bakır Gözenekli Yapıların Hazırlanması

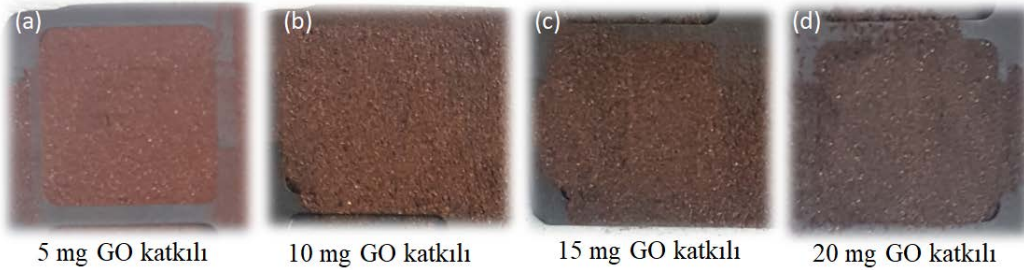
Grafen-bakır heteroyapıların gözenekliliğini değiştirebilmek için KBC fırınına yüklenmeden önce bakır tozlar grafen oksit (GO) yapraklarıyla karıştırılmış, reaktöre yüklenmiştir ve üzerinde grafen büyütülmüştür. Bu amaçla kullanılan grafen oksit yaprakları Tour metodu kullanılarak [26] üretilmiştir.

Grafen oksit sentezi için grafit yaprakları (Alfa Aesar No. 43480, %99, 7-10 mikron) sülfürik asit (Sigma Aldrich No.07206, %95-97) ve fosforik asitten (Merck No. 1.00573, %85) oluşan çözeltiliye eklenmiş, üzerine potasyum permanganat (Aklar Kimya) eklenerek 50 °C de 24 saat karıştırılmıştır. Elde edilen karışım soğutulduktan sonra de-iyonize buz üzerine dökülerek hidrojen peroksit (Merck No.1.08600, %35) eklenip renk değişimi gözlenene kadar karıştırılmıştır (Şekil 3.6). Elde edile çözeltili empüritelere kurtulmak amacıyla hidroklorik asit çözeltisinden geçirilmiş ve pH'ı nötrlenene kadar yıkanmıştır. GO yaprakçıklarının üretimine ait şema Şekil 3.6'da özetlenmiştir.



Şekil 3.6 (a) GO yaprakçıklarının üretim basamakları (b) Grafit, asit ve potasyum permanganat karışımının 24 saat 50 °C de tutulması ve (c) 24 saat sonra de-iyonize buz, hidrojen peroksit eklenmesiyle oluşan sarı grafen oksit çözeltisi.

GO ve bakır toz karışımları oluşturulurken 625K bakır tozları kullanılmıştır. Bakır tozları sırasıyla 5 ml, 10 ml, 15 ml ve 20 ml GO solüsyonları (1 mg/ml) ile santrifüj edilerek karıştırılmış ve homojen karışım 50 °C de kurutulduktan sonra reaktöre grafit kayak üzerinde tartılıp yerleştirilmiştir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 625K tozları ile karıştırılan GO tozlarının grafit kayak üzerine yerleştirilmiş fotoğrafları.

### 3.4 Oluşturulan Yapıların Karakterizasyonu

#### 3.4.1 Taramalı elektron mikroskobu ve optik mikroskop

Üretilen numuneler, işlem öncesinde ve sonrasında yüzey karakterizasyonları taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Quanta 200 FEG, FEI) ve optik mikroskop (OM) (Eclipse LV150N, Nikon) kullanılarak yapılmıştır. SEM cihazı UNAM Bilkent

bünyesinde kullanılmış, görüntüler alınırken genellikle yüzey bilgisini alabilmek için 5 kV voltaj kullanılmıştır.

### **3.4.2 Raman spektroskopisi**

Raman spektroskopisi, karbon atomlarının  $sp^2/sp^3$  hibritleşmelerini karakterize etmek ve karbon bazlı malzemelerin düzenli/düzensiz kristal yapılarını incelemek için kullanılan en yaygın metottur. [8–11] Sentezlenmiş karbon yapıların Raman spektroskopisi UNAM bünyesindeki Witec Alpha 300S cihazıyla 532 nm dalga boyundaki lazer kullanılarak yapılmıştır. Alınan sonuçlar ile KBC yöntemiyle üretilmiş grafenin katman sayısı, varlığı ve grafen oksit sentezinde oksidasyon işleminin başarılı olup olmadığı değerlendirilmiştir.

Grafen katman sayısının belirlenmesi için Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Bakır folyo üzerinde sentezlenen grafen, demir (III) nitrat kullanılarak (Sigma-Aldrich No. 254223) hazırlanılan çözeltide (1 M, 40 ml) bakırın dağlanması ile silisyum alttaş üzerine alınmıştır. Transfer edilen grafen analizinde 2D/G piklerinin şiddet oranı hesaplandığında üretilen grafen filmin tek katmanlı olduğu görülmüştür [7,14].

Bakır tozlardan alınan Raman spektroskopisi verileri sadece grafenin varlığını tespit etmek için, grafen oksit yapraklarından alınan veriler ise hidroksil ve epoksi gruplarının grafen yapraklarına bağlanıp bağlanmadığını anlamak için kullanılmıştır [96,100].

### **3.4.3 Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi**

Satın alınmış grafit, sentezlenmiş GO üzerindeki fonksiyonel gruplar, yalıtılmış toplam yansıma (ATR) tekniği kullanılarak fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (Vertex 70v, Bruker) ile Unam Bilkent bünyesinde yapılmıştır.

### **3.4.4 X-ışını kırınımı**

Bakır alttaşların işlem öncesinde ve işlemden sonraki kristalografik yapısının anlaşılabilmesi için XRD analizi (D8 Advance Bruker,  $CuK\alpha$ ) Unam Bilkent bünyesinde ve Gazi Üniversitesinde (D8 Advance Bruker,  $CuK\alpha$ ) yapılmıştır. XRD ölçümleri 1 derece/dakika tarama hızında ve  $2\theta = 40-80^\circ$  tarama açısı aralığında gerçekleştirilmiştir.

Ölçüm sonucu alınan  $2\theta$  değerlerine ait 43.3, 50.4, 74.1 dereceleri sırasıyla bakırın (111), (200) ve (220) düzlemlerine ait olduğu gözlemlenmiş ve bakıra ait standart difraksiyon kartı ile karşılaştırılmıştır (JCPDS, bakır, no. 04-0836). Çizelge 3.2’de bakıra ait ölçülmüş olan değerler ile standart kırınım açıları verilmiştir. XRD analizi yapının yüzey merkezli bakır olduğunu doğrulamaktadır.

Çizelge 3.2 Bakır numunelerin ölçülmüş ve standart kırınım açıları.

Ölçüm Sonucu Alınan Kırınım Açıları (2 $\theta$ , derece)		Bakır için Standart Kırınım Açısı (2 $\theta$ , derece) (JCPDS 04-0836)
325K tabanlı numuneler	625K tabanlı numuneler	
43.3	43.3	43.3
50.4	50.4	50.4
74.1	74.1	74.1

### 3.4.5 Diferansiyel taramalı kalorimetre

Bakır tozların diferansiyel taramalı kalorimetre ölçümleri dakikada 10 °C ısıtılarak oda sıcaklığından 400 °C’ye kadar ölçülmüştür. Bu veriler tavlanmış tozlar ve grafen büyütülmüş tozlar için ayrı ayrı alınmıştır. Ölçümler Hacettepe Üniversitesi bünyesinde bulunan cihaz ile yapılmıştır (DSC 8000, Perkin Elmer).

### 3.4.6 Cıva porozimetresi

Bakır tozlar KBC fırınında işlem gördükten sonra gözeneklilik değerleri için ODTÜ Merlab bünyesinde bulunan cıva porozimetre cihazında (Poremaster 60, Quantachrome) test edilmiştir.

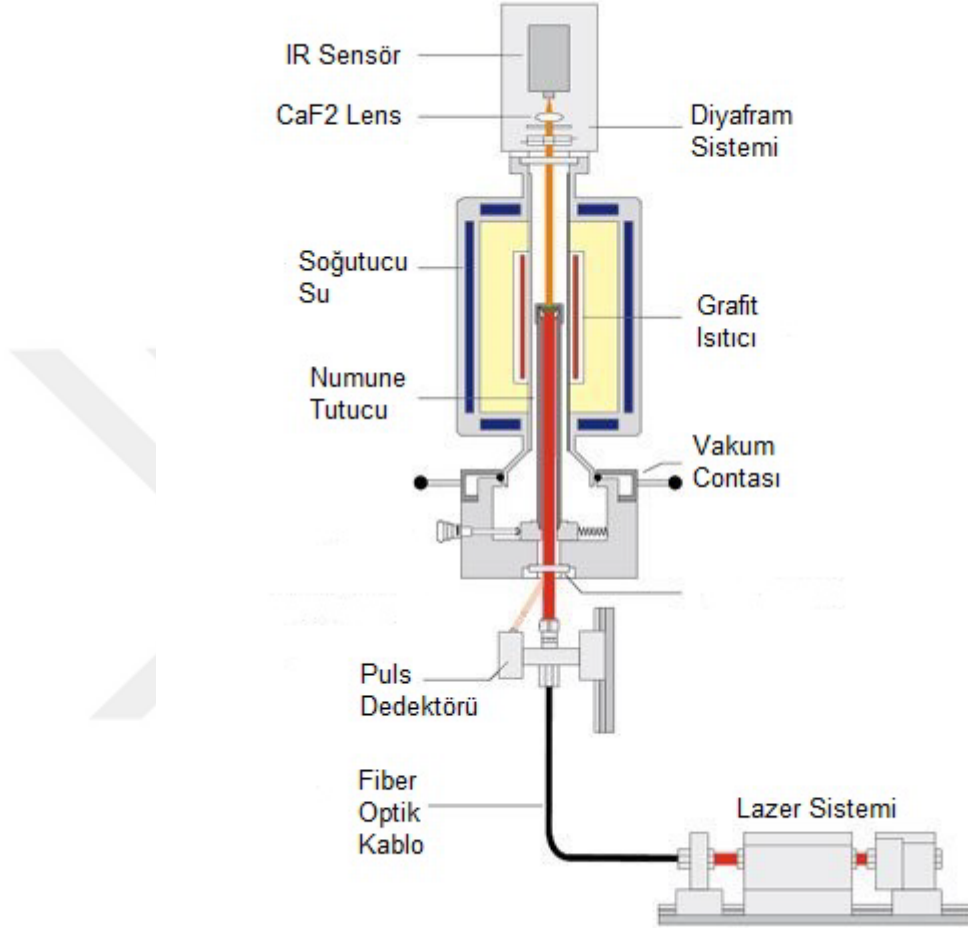
### 3.4.7 Helyum piknometresi

Grafen-bakır gözenekli yapıların yoğunluğu ODTÜ Merlab bünyesinde bulunan helyum piknometre cihazında (Quantachrome Ultrapycnometer 1000) ölçülmüştür.

## 3.5 Termal testler

Üretilen numunelerin termal özelliklerini belirlemede Lazer Flaş Yöntemi (LFY) kullanılmıştır. 1961 yılında Parker ve arkadaşları [101] tarafından geliştirilen Lazer Flaş Yöntemi, malzemelerin termal difüzyonunu istenilen sıcaklık aralıklarında kayıpları minimumda tutarak ölçülebilmektedir. Netzsch GmbH firmasından uyarlanan şekil 3.8’de görüldüğü gibi, çalışma prensibi numunenin ölçüm öncesinde

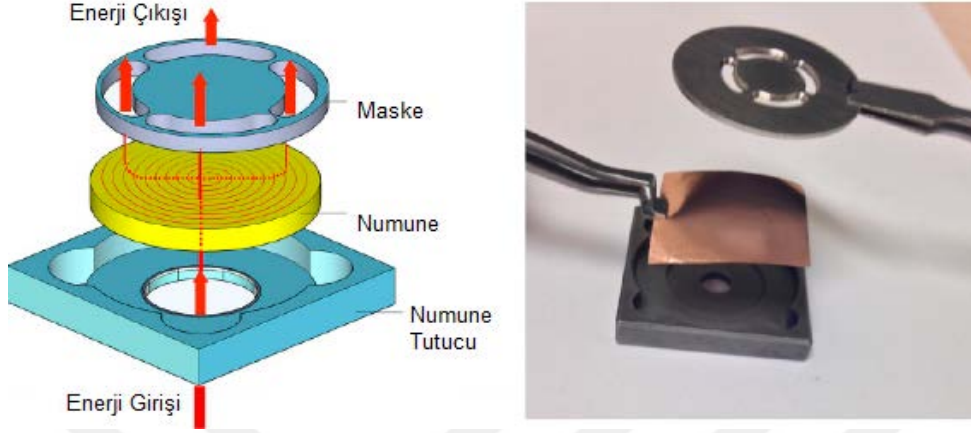
opaklaştırıldıktan sonra numunenin alt yüzeyinden kısa ısıtıcı lazer darbeleriyle ısıtılması ve emilen bu enerjinin üst yüzeye iletilmesi; üst yüzeyde gerçekleşen bu ısı değişiminin numunenin üzerine yerleştirilmiş olan Kızılötesi Detektör (IR Sensör) tarafından algılanması ve ölçülmesidir [102].



Şekil 3.8 Lazer Flaş Cihaz Şeması (Kaynak: Netzsch GmbH LFA427, 01/03/2019).

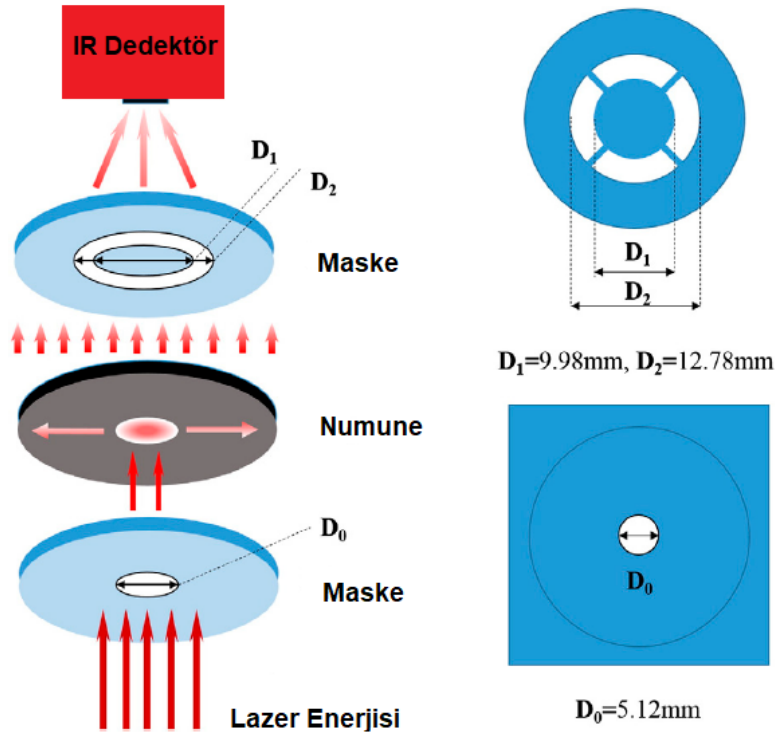
Çalışmalar kapsamında, termal ölçümlerin düzlem boyunca yapılması gerektiğinden, ülkemizde lazer flaş yöntemiyle ölçüm yapan tüm kurum ve kuruluşlardaki (Süleyman Demirel Üniversitesi/Deymam; İTÜ, Eskişehir Anadolu Üniversitesi, Yıldırım Beyazıt Üniversitesi) cihaz ve ölçüm aparatları araştırılmış, ancak sadece düzleme dik ölçüm yapan (cross plane measurement) aparatların olduğu, düzlem boyunca (in-plane) termal difüzyon değerini ölçebilecek aparata sahip bir yer olmadığı saptanmıştır. Bunun üzerine literatür çalışmaları yapılmış ve LFY ile ölçüm yapan çalışmalarda ilk defa düzlem boyunca ölçüm yapmayı sağlayan aparatı geliştiren 2014 yılındaki çalışmada [66] 9 ve 25 mikrometre kalınlığındaki folyolara ait termal

difüzyon değeri paslanmaz çelikten (Şekil 3.9) üretilmiş oldukları aparat ile düzlem boyunca ölçtükleri görülmüştür.



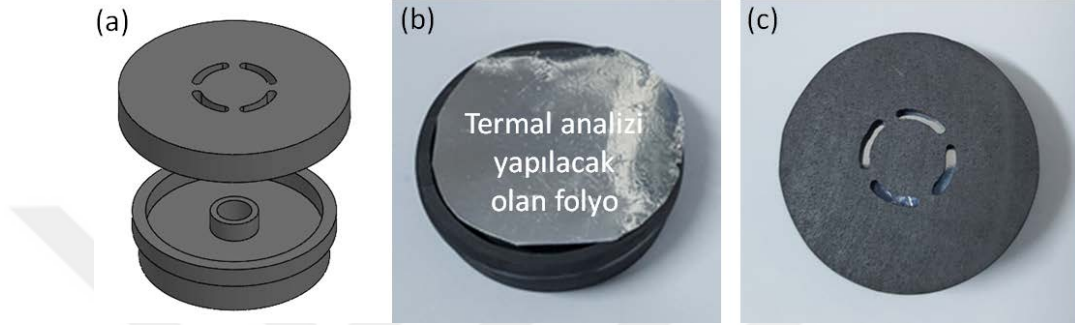
Şekil 3.9 Düzlem boyunca termal difüzyon ölçmek için üretilmiş aparat ve grafen kaplı bakır folyonun yerleştirilmesi [66].

2015 yılında yapılan çalışmada benzer şekilde maskeleme yapılmış (Şekil 3.10) ve maskelenen yerlerin ölçüsü verilmiştir [103].



Şekil 3.10 Düzlem boyunca termal difüzyon ölçümü için üretilmiş aparat ve ölçüleri.

Bu çalışmalardan esinlenilerek, tez kapsamında kullanılacak olan cihaz sorumlusu firmayla görüşülmüş ve Linseis LFA 1000 cihazında kullanılan aparatın grafitten üretildiği bilgisi alınmıştır. Böylece Şekil 3.11’de verilen grafit aparat üretilmiştir. Grafit aparat Isparta Süleyman Demirel Üniversitesi Deyman’da %99.999 saflıkta 12 mikrometre kalınlığında alüminyum folyonun ve %99.8 saflıkta 25 mikrometre kalınlığındaki bakır folyonun düzlem boyunca termal difüzyon hızı ölçülerek test edilmiştir.



Şekil 3.11 (a) Grafit aparata ait 3 boyutlu çizim, (b) Grafit aparata yerleştirilmiş 99.999% saflıkta alüminyum folyo ve (c) grafit aparat içerisindeki görüntüsü.

Üretilen grafit aparat ile oda sıcaklığında ölçümler yapılmış, alınan değerler literatür değerleri ile Çizelge 3.3’te karşılaştırılmıştır. Başlangıçta alınan bu değerler literatürle örtüşmekte ve aparatın başarıyla çalıştığına işaret etmektedir. Linseis ile yapılan görüşmelerde düzlem boyunca yapılan ölçümlerde 150 mikrometreyi geçen kalınlıklardaki numunelerden, bu aparat ile sağlıklı ölçüm alınamayacağı belirtilmiştir.

Çizelge 3.3 Grafit aparat ile oda sıcaklığında alınan değerlerin literatür değerleri ile karşılaştırılması

Termal Difüzyon Hızı (cm <sup>2</sup> /s) Literatür Değeri [101]		Termal Difüzyon Hızı (cm <sup>2</sup> /s) Üretilen Grafit Aparat ile Alınan Değer	
Bakır	Alüminyum	Bakır (%99.8, 25 µm)	Alüminyum (%99.999, 12 µm)
1.07 – 1.15	0.86 – 0.94	1.08 -1.11	0.86 – 0.89

Termal difüzyon hızı ölçümleri, bakır folyolar için düzlem boyunca, bakır tozlar içinse düzleme dik olarak yapılmıştır.





## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Grafen-Bakır Lamine Yapılar

#### 4.1.1 Bakır folyo üzerinde grafen sentezi ve karakterizasyonu

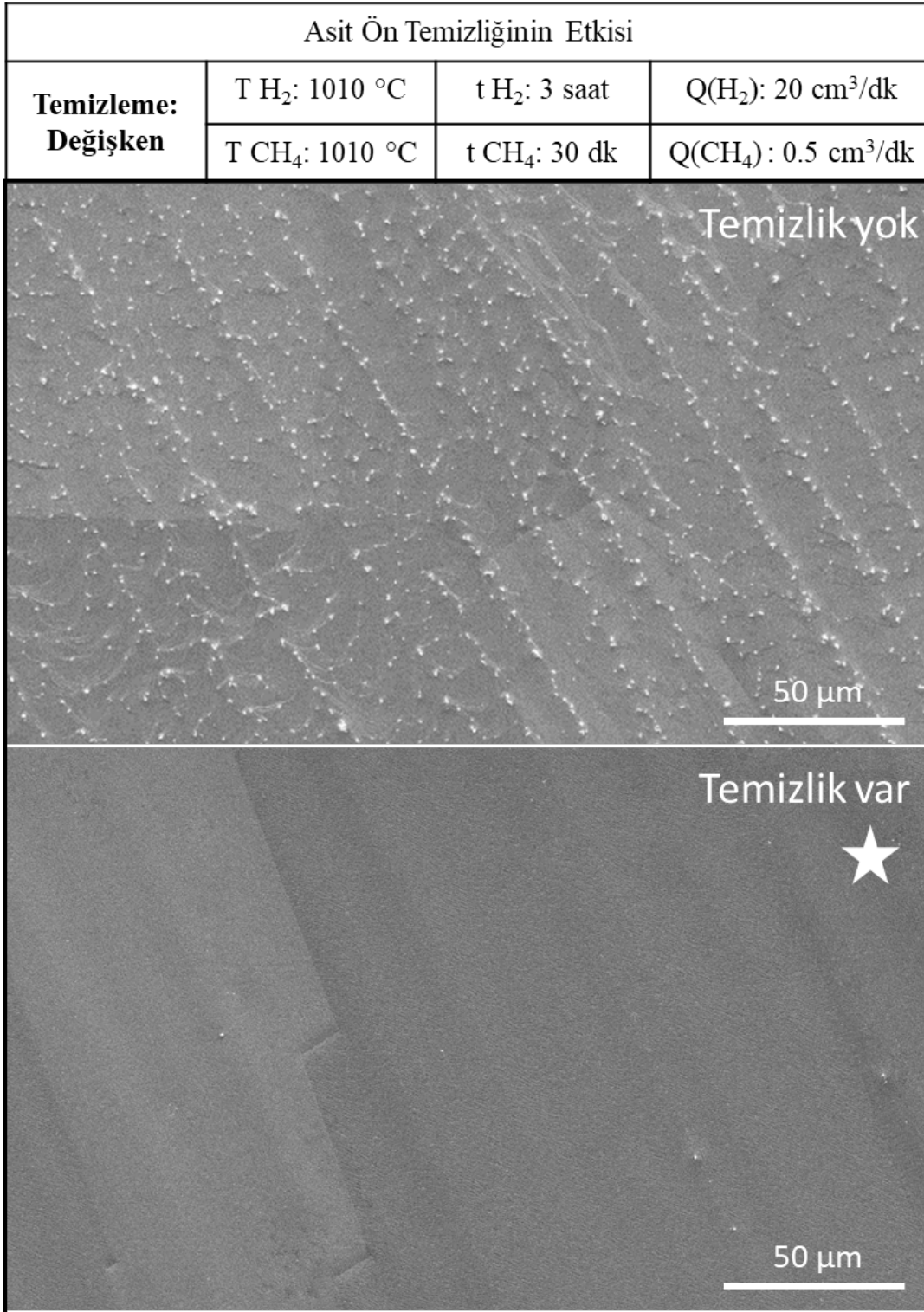
Tez kapsamında, alttaşlar üzerinde kullanılan süreç parametreleri: Alttaşların ön temizliği, hidrojen tavlama sıcaklığı ( $T(H_2)$ ), hidrojen tavlama süresi ( $t(H_2)$ ), hidrojen akış miktarı ( $Q(H_2)$ ), metan tavlama sıcaklığı ( $T(CH_4)$ ), metan tavlama süresi ( $t(CH_4)$ ), metan akış miktarı ( $Q(CH_4)$ ) olarak özetlenebilir. Bakır yüzeyinde kaliteli (sürekli ve tek katman) grafen oluşumunu optimize etmek için, aşağıdaki çizelgede verilen şekilde süreç parametrelerinin oluşan grafen morfolojisine etkileri araştırılmıştır.

Çizelge 4.1 Bakır folyo üzerinde çalışılan süreç parametreleri.

Çalışılan Süreç Parametreleri		
Parametreler	Asit Ön Temizliğinin Etkisi	H <sub>2</sub> Tavlama Süresinin Etkisi
Temizleme:	Değişken (var, yok)	Var
T(H <sub>2</sub> ) :	1010°C	1010°C
t(H <sub>2</sub> ) :	3 saat	Değişken (1, 3, 5 saat)
Q(H <sub>2</sub> ) :	20 cm <sup>3</sup> /dk	20 cm <sup>3</sup> /dk
T(CH <sub>4</sub> ) :	1010°C	1010°C
t(CH <sub>4</sub> ) :	30 dakika	30 dakika
Q(CH <sub>4</sub> ) :	0.5 cm <sup>3</sup> /dk	0.5 cm <sup>3</sup> /dk

KBÇ işlemi sonrasında bakır yüzeylerden alınmış SEM görüntüleri (Şekil 4.1) incelendiğinde asit ön temizliği yapılmış bakır folyonun yüzeyinin daha düzgün olduğu, temizlenmemiş folyoya ait görüntüde ise yüzeyde dizilmiş empüriteler (beyaz noktacıklar) bulunduğu ve pürüzlülüğün fazla olduğu görülmektedir. Empüritelerin varlığı bakır yüzeyini ve dolayısıyla büyüyen grafen sürekliliğini doğrudan

etkilemektedir. Bu empürütelerin giderilmesi, grafen sürekliliğini arttıracacağı ve bakır tane boyutlarının daha da büyümesini sağlayacağı için çok önemlidir.

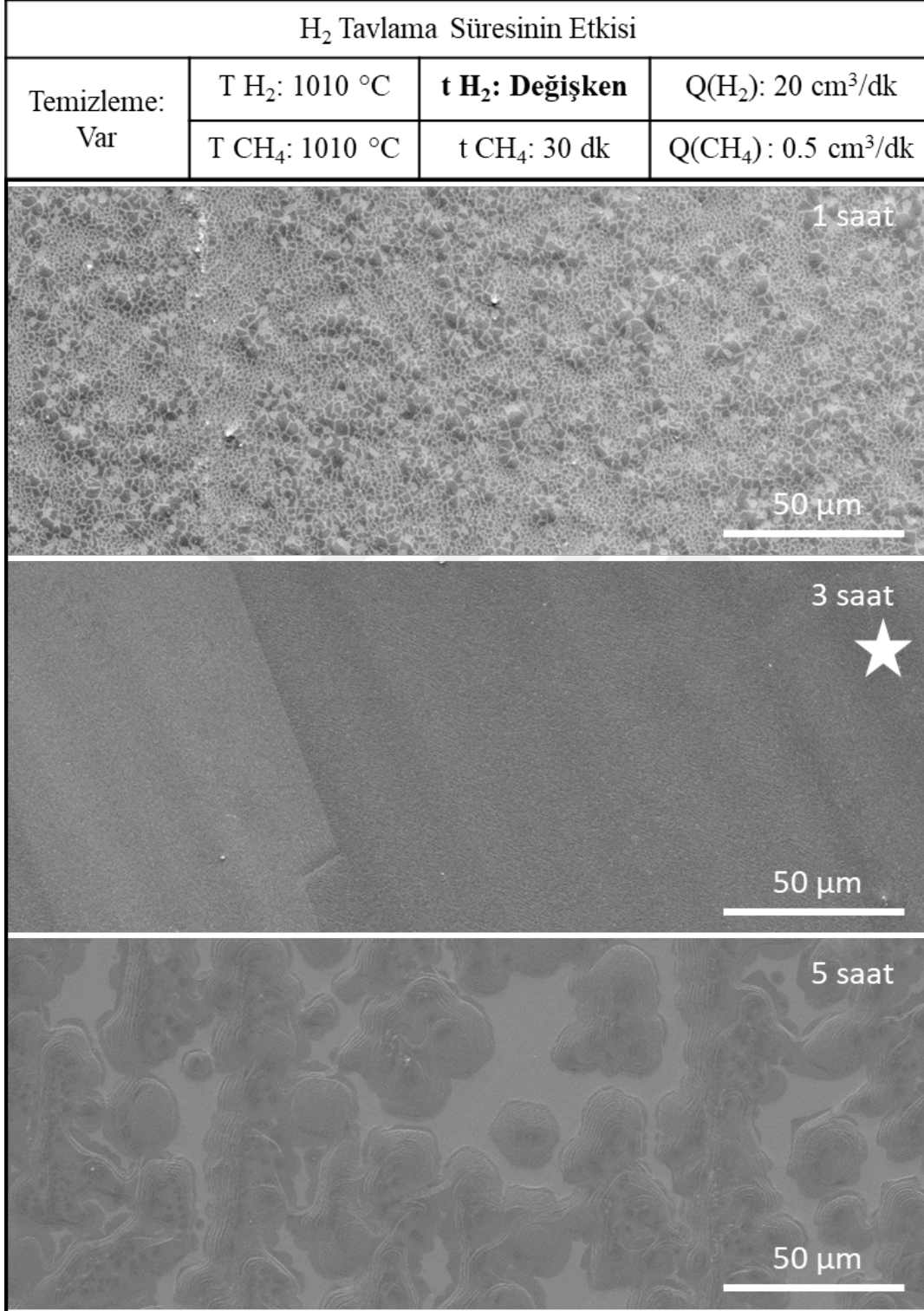


Şekil 4.1 Asit ön temizliğinin etkisini gösteren SEM görüntüleri (Temizlik: Değişken, T(H<sub>2</sub>): 1010 °C, t(H<sub>2</sub>): 3 saat, Q(H<sub>2</sub>): 20 cm<sup>3</sup>/dk, T(CH<sub>4</sub>): 1010 °C, t(CH<sub>4</sub>): 30 dakika, Q(CH<sub>4</sub>): 0.5 cm<sup>3</sup>/dk).

Şekil 4.1 incelendiğinde asit ön temizliğinin yapılmadığı folyo üzerinde empüritelerin sayısının çok fazla olduğu görülmektedir. Bu empüritelerin kalsiyum silikat ( $\text{CaSiO}_3$ ) olduğu raporlanmıştır [104]. Bakır folyoların üretilirken içerisinde kalan kalsiyum atomlarının yüksek sıcaklıkta yüzeye çıkmasıyla kuvars reaktörden yağın silisyum atomlarıyla bu bileşiği oluşturduğu bilinmektedir [104]. Bu empüriteler grafenin sürekliliğini engellemekte, transferini zorlaştırmakta ve özelliklerini etkilemektedir. Asit ön temizliği gerçekleştirilerek bu empüritelerin oluşumu engellenmiştir.

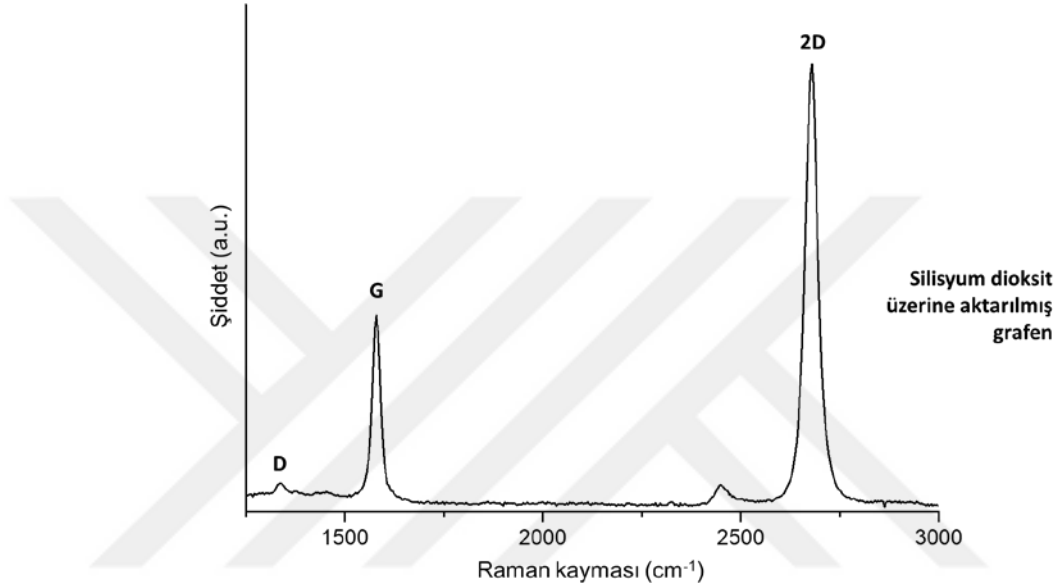
KBC ile grafen sentezinde diğer önemli bir parametre de hidrojen tavlama süresidir. Hidrojen tavlama süresi, polikristal bakır folyoların, iç gerilimlerini, yüzey kristolografisini ve pürüzlülüğünü, tane boyutlarını etkilediği gibi [94], bakırın yüzeyindeki oksit tabakanın redüklenmesinde de büyük rol oynar. Alttaş tane boyutları ne kadar büyük, yüzey ne kadar düzgün olursa sentezlenen grafenin kalitesinin yüksek olacağı ve sürekliliğinin artacağı bilinmektedir. Literatürde yüksek kalitede grafen eldesi için doğrudan tek kristal bakır alttaşlar üzerinde yapılan grafen sentezi çalışmaları da bulunmaktadır [105–107]. Bu alttaşların maliyeti çok fazla olduğu için KBC işlemleri ile bakır folyo yüzeyindeki tane boyutları olabildiğince büyütülmeye çalışılmaktadır. Bu sebeple KBC işlemi öncesinde temizlenmiş bakır folyoların yüzeyinde,  $1010\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye hidrojen akışıyla ısıtılıp, bu sıcaklıkta 1, 3 ve 5 saat tavlandıktan sonra grafen sentezlenmiştir. Her tavlama süresi için grafen sentez aşaması sabit tutulmuştur ( $t(\text{CH}_4)$ : 30 dakika,  $Q(\text{CH}_4)$ :  $0.5\text{ cm}^3/\text{dk}$ ). Böylece tavlama süresinin sentezlenen grafenin yapısını nasıl değiştirdiği alınan SEM görüntüleri ile değerlendirilmiştir (Şekil 4.2). Şekil 4.2 incelendiğinde 1 saat hidrojen tavlama yapılmış bakır folyonun yüzeyinde grafenin küçük parçalar halinde kaldığı ve birleşemediği görülmektedir. Bu durum yetersiz hidrojen tavlamasından dolayı yüzeyde kalan oksit tabakalarının etkisi olarak değerlendirilmiştir. 3 saat hidrojen tavllanmış folyo incelendiğinde grafenin sürekliliğinin sağlandığı kaydedilmiştir. 5 saat tavllanmış olan folyoda ise grafen adacıkları net bir şekilde görülmekte olup, 1 saat tavlamaya kıyasla boyutları daha büyük olsa da süreklilikte yetersiz olduğu görülmektedir. Bu birleşememenin ana sebebi, tavlama süresinin buharlaşan bakır miktarını artırması sebebiyle açıklanmıştır. Bu veriler ışığında kaliteli grafen sentezi için:  $1010\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye  $20\text{ cm}^3/\text{dk}$  hidrojen akışıyla ısıtma,  $1010\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat  $20\text{ cm}^3/\text{dk}$

hidrojen akışıyla tavlama, 30 dakika 0.5 cm<sup>3</sup>/dk metan akışıyla ve 20 cm<sup>3</sup>/dk hidrojen akışıyla tavlama ve oda sıcaklığına hidrojen akışıyla soğuma işlemleri sabitlenmiştir.



Şekil 4.2 Hidrojen tavlama süresinin etkisini gösteren 1 saat, 3 saat ve 5 saat tavllanmış bakır folyolara ait SEM görüntüleri (Temizlik: Var, T(H<sub>2</sub>): 1010 °C, t(H<sub>2</sub>): Değişken, Q(H<sub>2</sub>): 20 cm<sup>3</sup>/dk, T(CH<sub>4</sub>): 1010 °C, t(CH<sub>4</sub>): 30 dakika, Q(CH<sub>4</sub>): 0.5 cm<sup>3</sup>/dk).

Belirlenen süreç parametreleri ile üretilen grafenin kalitesi Raman spektroskopisi ile çalışılmıştır. Raman piklerinin net görülebilmesi için, bakır folyolar üzerinde sentezlenmiş grafen, silisyum alüminat üzerine transfer edilmiştir (1 M, 40 ml, demir (III) nitrat çözeltisinde bakır folyo dağlanmış). Raman verilerinden (Şekil 4.3) 2D/G şiddeti hesaplandığında oranın yaklaşık olarak 2.4 olduğu görülmüş, bu da bakır üzerinde sentezlenmiş grafenin genel olarak tek katmanlı olduğunu göstermiştir [50].

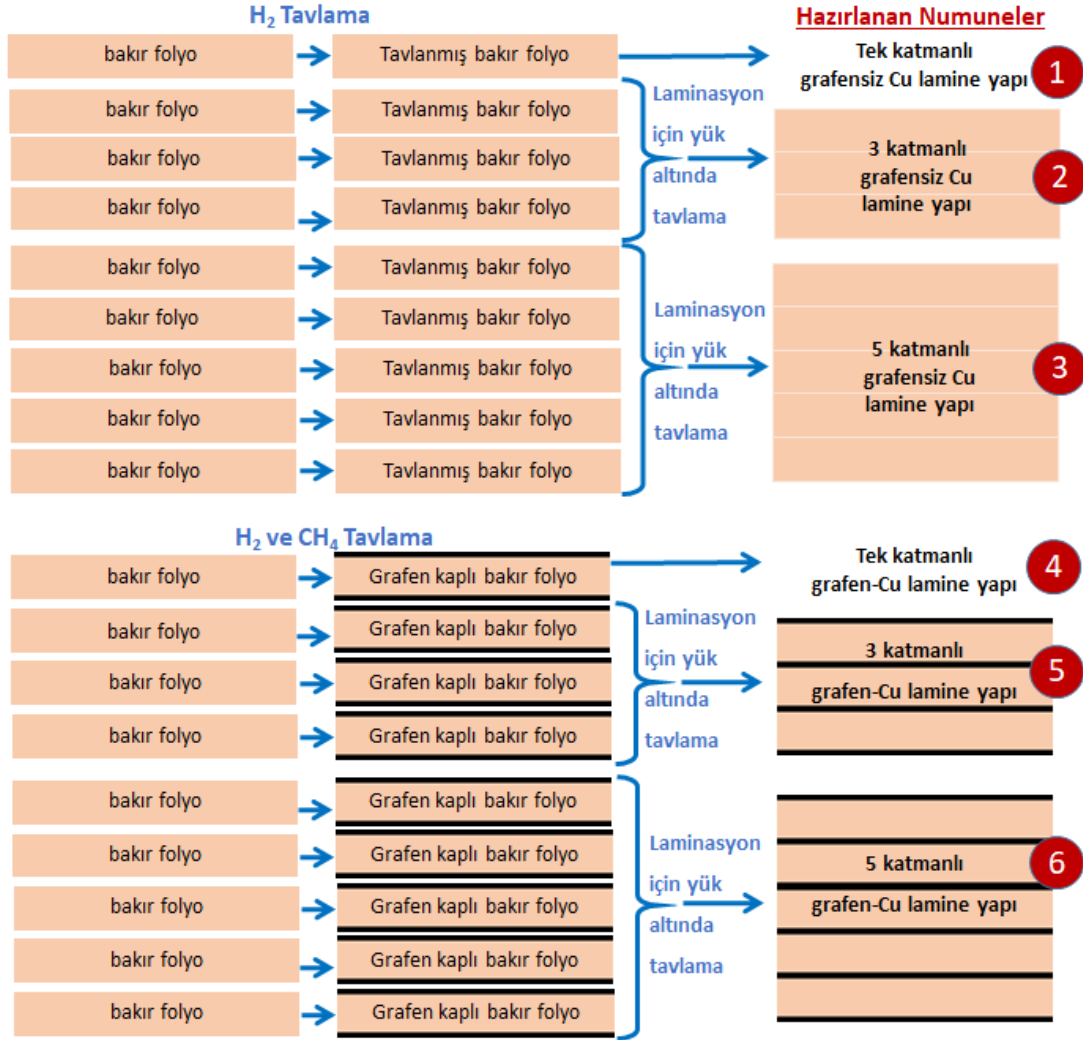


Şekil 4.3 KBC de üretilen grafenin silisyum alüminat üzerine transfer edildikten sonra alınmış Raman spektrumu.

#### 4.1.2 Grafen-bakır folyo lamine yapıların oluşturulması

KBC işlemleri sonucunda bakır tane boyutlarının büyüdüğü bilinmektedir [66]. Literatürde bakır folyo üzerinde grafen sentezleyerek termal iletkenlik katsayısında artış elde edilen çalışmada [66] bu artışın grafen sentezlemek için yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen KBC işlemleri sonucunda bakırın yapısında gerçekleşen iyileşmelerden kaynaklanabileceğine dikkat çekmişlerdir. Tez çalışması kapsamında termal difüzyon hızı değerlerini doğru bir şekilde yorumlayabilmek için grafen sentezlenmiş bakır folyoların kıyaslanacağı bakır folyolar da KBC işleminde aynı süreçten geçirilmiş ve Şekil 4.4'te tavlama yapılmış folyo olarak gösterilmiştir (Temizlik: Var,  $T(H_2)$ : 1010 °C,  $t(H_2)$ : 3 saat 30 dakika,  $Q(H_2)$ : 20 cm<sup>3</sup>/dk ile tavlama yapılmış folyolar elde edilmiştir).

Grafen-bakır lamine yapılar için, yüzeyinde grafen büyütülmüş bakır folyolar üst üste yerleştirilerek KBC sisteminde (metot kısmında ayrıntıları verildiği şekilde, Şekil 3.4) tavlama ile birleştirilmişlerdir. Bu çalışma kapsamında tek katman, üç katman ve beş katman lamine yapılar çalışılmıştır (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 Katmanlı bakır folyoların grafen kaplı ve tavllanmış olarak üretilip tek katmanlı, üç katmanlı, beş katmanlı lamine yapılar haline getirilmesi (grafit kayıklar arasında, 500 °C’ de 1 saat 20 cm<sup>3</sup>/dk hidrojen akışı ile tavlama işlemi yapılmıştır).

#### 4.1.3 Grafen-bakır folyo lamine yapıların termal test analizleri

Tez kapsamında üretilen tek katmanlı, 3 katmanlı ve 5 katmanlı folyolar oda sıcaklığından 400 °C’ye kadar 50 °C’lik adımlarla ölçülmüştür. Ancak lazer flaş cihazının fırını ısınırken, fırın sıcaklığında dalgalanmalar olduğu gözlenmiştir. Bu sebeple folyolara ait oda sıcaklığı haricinde alınmış ölçümler güvenilir olmadığından

yorumlanmamış, ham veri olarak EK-1 kısmında sunulmuştur. Deneylerde 3 adet ölçüm yapıp, ölçümlerin ortalama değerleri alınmış, sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 1, 3 ve 5 Katmanlı grafensiz ve grafenli Cu folyoların düzlem boyunca (//) ölçülmüş oda sıcaklığındaki termal difüzyivite değerleri.

Termal Difüzyivite (cm <sup>2</sup> /s)					
1 kat		3 kat		5 kat	
Grafensiz	Grafenli	Grafensiz	Grafenli	Grafensiz	Grafenli
0.97	0.97	0.58	0.74	0.52	0.49

Bu ölçümler değerlendirildiğinde, hem grafenli hem de grafensiz yapılar için katman sayısının artmasının, termal difüzyiviteyi düşürdüğü görülmüştür, bu sonuç katmanlar arasındaki arayüzlerdeki saçılmalarla açıklanabilir. Bunun yanında, yapıda grafen varlığının, termal difüzyiviteye ciddi bir katkı sağlamadığı gözlenmiştir. Teorik olarak grafenin varlığının etkisini araştırmak için Dr. Öğr. Üyesi Ersin Emre Ören’inin yürütücüsü olduğu TOBB ETÜ Biyo Nano Tasarım (BNT) Araştırma Grubu ile ortak çalışmalar yapılmıştır. Bir sonraki bölümde bu çalışmaların sonuçları değerlendirilmiştir.

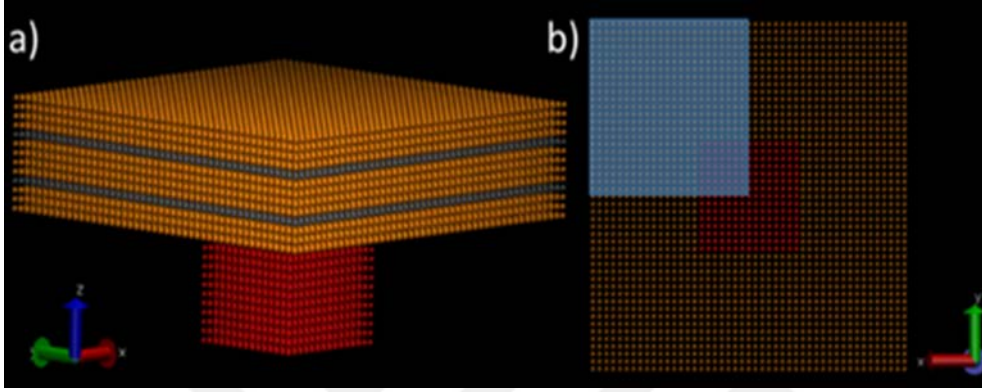
#### 4.1.4 Grafen-bakır folyo ısı dağıtıcı plaka sisteminin hesaplamalı metotlar ile incelenmesi

Grafen-bakır lamine yapılarda grafenin katkısının irdelenmesi için ısı kaynağı (işlemci) ve ısı dağıtıcı lamine sisteminde, zamanla ısı yayılımını hem 2-boyutlu hem de 3-boyutlu olarak TOBB ETÜ Biyo Nano Tasarım (BNT) laboratuvarında, Dr. Öğr. Üyesi Ersin Emre Ören tarafından modellenmiştir (C++, MathCad). Bu programda aşağıdaki denklemde verilen 3-boyutlu ısı yayılım denklemi çeşitli sınır ve başlangıç koşulları altında çözülmüştür.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{\dot{q}}{c_p \rho} ; \alpha = \frac{k}{c_p \rho} \quad (4.1)$$

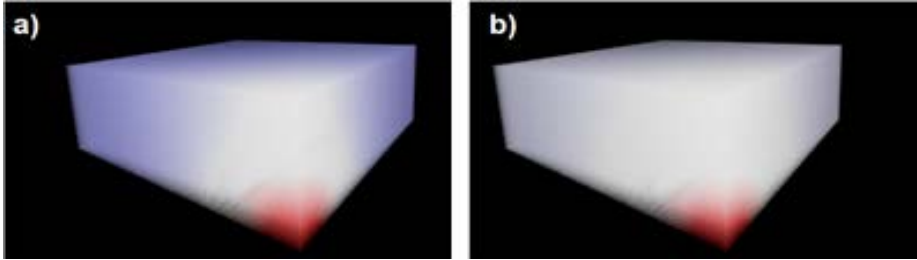
Bu denklemde T (K) sıcaklığı,  $\alpha$  (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) termal difüzyiviteyi, k (W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) termal iletkenlik katsayısını,  $\dot{q}$  (W m<sup>-3</sup>) ise o noktadaki ısı üretim hızını belirtmektedir. Aynı zamanda  $c_p$  (J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) öz ısıyı,  $\rho$  (kg m<sup>-3</sup>) yoğunluğu göstermektedir.

Denklemden her bir katman (bakır ve grafen) ve ısı kaynağı (işlemci) için tanımlanarak çözülmüştür. Bu sistemde tüm boyutlar ve termal difüzyon katsayıları, katman kalınlığı ve  $\alpha_{Cu}$  ile normalize edilmiştir. Hesaplamalar yapılırken termal difüzyon katsayıları için şu yaklaşık değer oranları kullanılmıştır: düzlem boyunca (yanal iletimde)  $\alpha_{grafen}^{xy} \sim 20 \times \alpha_{bakır}^{xy}$  olarak düzleme dik (dikey iletimde) ise  $\alpha_{grafen}^z \sim \alpha_{bakır}^{zy}$ . Sisteme ait geometri Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5 Isı kaynağı (kırmızı) ve ısı dağıtıcı lamine yapının (Bakır (sarı), grafen (gri)) modellenmesi için kurulmuş ağ sistemi (a) Sistemin üç boyutlu görünümü (b) Sistemin yukarıdan görünüşü (simülasyon bölgesi mavi renk ile gösterilmiştir).

3-boyutlu sistemde yapılmış simülasyon sonuçları hem saf hem de ısı iletimi hızlı 3 katman içeren bakır sistem için verilmiştir (Şekil 4.6).



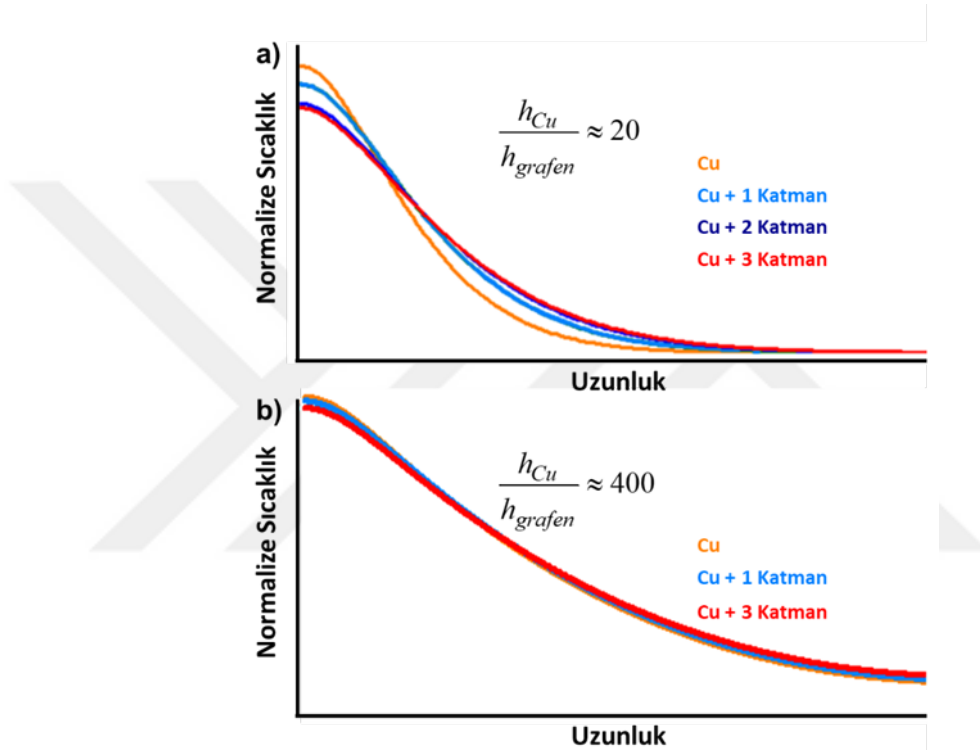
Şekil 4.6 Belirli bir zamanda 3-boyutlu sistemdeki ısı dağılımı grafikleri. (a) Bakır (b) ısı iletimi hızlı 3 katman içeren sistem.

Saf bakır (a) sistemi incelendiğinde sıcak (kırmızı) ve soğuk (mavi) bölgeler daha net belirlenebilirken; ısı iletim hızı yüksek katmanlar içeren (b) sisteminde ısı soğutucu plaka ile daha iyi dağıtılmıştır. Hesaplamalarda bakır/grafen katmanlarının katman kalınlıkları oranı 20 olarak alınmıştır ( $h_{bakır}/h_{grafen} \sim 20$ ). Öte yandan bu çalışma kapsamında yapılan Raman Spektroskopisi çalışmalarından (Şekil 4.3), 2D/G şiddeti



hesaplandığında, oranın yaklaşık olarak 2,43 olduğu anlaşılmış bu da bakır üzerinde sentezlenmiş grafenin tek katmanlı olduğunu göstermiştir [50].

Bu da boyutsal olarak 1 grafen katmanına karşılık üç katlı ve beş katlı yapılar düşünüldüğünde 10.000-25.000 bakır katmanı olmaktadır. Bakır/grafen katman kalınlığı oranı 10.000'ler mertebesinde olması durumunda sıcaklık iletimi açısından bir fark gözlenmediği belirtilmiştir. Aradaki farkı daha da net görebilmek adına bakır/grafen oranı 20 ve 400 olan iki simülasyon çıktısına ait veriler çalışılmıştır.



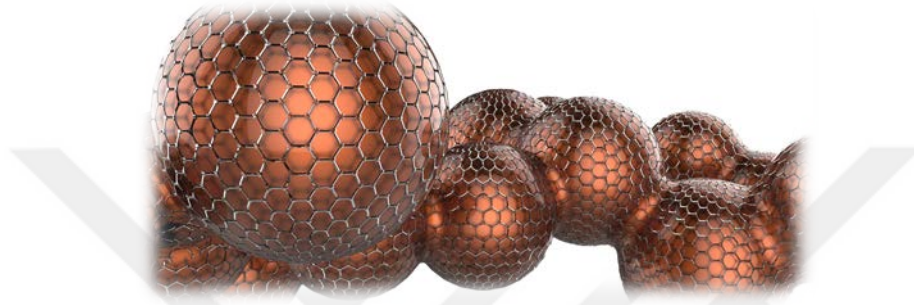
Şekil 4.7 Bakır/grafen katman kalınlıkları oranının sisteme etkileri (a) Belirli bir zamanda sistemdeki ısı dağılımı grafikleri. (b) İç taraftaki grafik kesikli çizgi ile gösterilen profil üzerindeki sıcaklık değerlerini göstermektedir.

BNT laboratuvarında gerçekleştirilmiş olan bu çalışmalar, grafenin ısı iletimine katkıda bulunabilmesi için katman oranı olarak bakırın 20'de 1'i olmasını ( $h_{bakır}/h_{grafen} \sim 20$ ) önermektedir.

## 4.2 Gözenekli Grafen-Bakır Yapılar

Literatürdeki veriler [108] ve BNT Araştırma Grubu tarafından sağlanan teorik çalışmaların ışığında termal iletkenlik artışı görebilmek için grafen/bakır oranı,

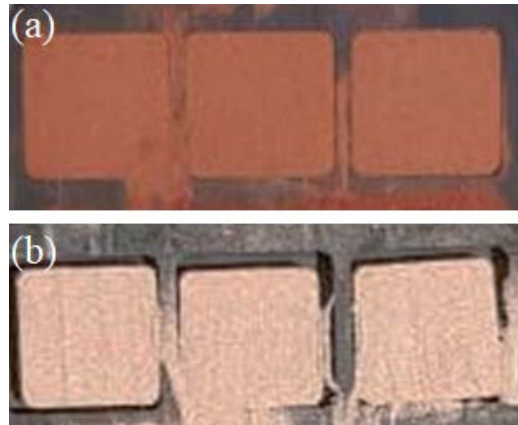
folyolara kıyasla, fazla olan bir yapı gerektiği anlaşılmıştır. Yapılan araştırmalarda, yüksek termal iletkenliğe ve yüzey alanına sahip metal köpüklerin, ısı transfer uygulamaları için çekici özelliklere sahip olduğu görülmüştür [83–87,108]. Bu bağlamda, bu çalışmada, grafen/bakır oranının arttırılabileceği bir yapı tasarlanmış, grafen-bakır gözenekli yapıların üretimi için basit ve uygun maliyetli bir yöntem kullanılmış ve termal performansları incelenmiştir. Bu durum bakırın yüzey alanının arttırılmasıyla sağlanabileceği için bakır tozlar kullanılarak grafen-bakır gözenekli yapı (Şekil 4.8) üzerinde çalışılmıştır.



Şekil 4.8 Bu çalışma kapsamında grafen/bakır oranını arttırmak için önerilen gözenekli grafen-bakır yapının şematik gösterimi.

#### 4.2.1 Gözenekli grafen-bakır yapıların oluşturulması ve karakterizasyonu

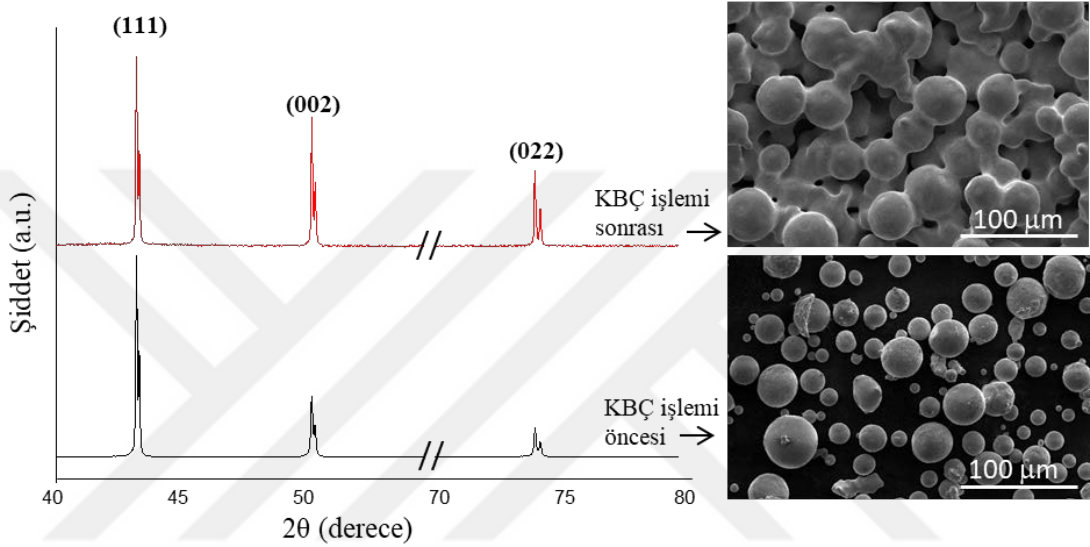
Gözenekli grafen-bakır yapının hazırlanmasında, bakır tozları preslenmeden grafit kalıba yüklenmiş (Şekil 4.9a) ve KBC işlemi sonrasında tozlar arasında birleşme sağlanarak gözenekli yapı elde edilmiştir (Şekil 4.9b).



Şekil 4.9 325K tozlarının KBC işlemi (a) öncesi ve (b) sonrası görüntüleri.

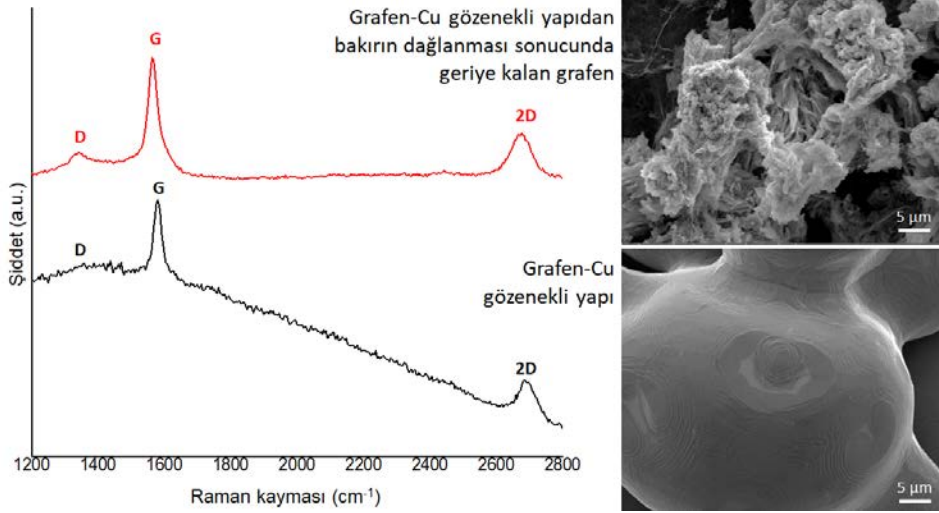
Bakır tozların yüzeyinde grafen oluşumu çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Büyüyen grafen tek katmanlı olduğundan ve XRD'nin yüzeyden 10

mikrometre derinliğinden bilgi verdiği için XRD ile yüzeydeki grafen ile ilgili bilgi edinilemez; bakır tozların KBÇ işlemi öncesinde ve sonrasında yapısında gerçekleşen değişim incelenmiştir. İşlem öncesi ve sonrası bakır tozlarda ve gözenekli yapıda baskın olan düzlem (111) düzlemi olduğu görülmektedir (Şekil 4.10). Bakırın yüzey merkezli kübik kristal yapıda olduğu ve (111), (110), (100) düzlemlerinin en düşük yüzey enerjilerine sahip olduğu bilinmektedir [109]. Öte yandan KBÇ işlemi sonrasında (002) ve (022) düzlemlerinin şiddetinde artış gözlemlenmiştir.



Şekil 4.10 325K tozlara ait KBÇ işleminden önce ve KBÇ işleminden sonra alınmış SEM görüntüleri ve XRD grafikleri.

Yüzeyde grafen oluşumu Raman Spektroskopi çalışmaları ile doğrulanmıştır. Bunun için oluşturulan grafenden hem doğrudan bakır üzerinde hem de transfer edilerek veri alınmıştır. Grafenden doğrudan bilgi alınabilmesi için, gözenekli yapı üzerinde sentezlenmiş grafen, bakır yapının demir (III) nitrat kullanılarak (1 M, 40 ml) dağlanmasından sonra silisyum alttaş üzerine aktarılmıştır. Şekil 4.11'deki SEM görüntüsünde görüldüğü gibi, dağlama işlemi sonrası grafen ağ yapısında çökme olduğundan, Raman spektrumunda, aslında tam olarak gözenekli bakır yüzeyindeki grafen bilgisi alınamamıştır. Dolayısıyla bu malzemeler için grafen varlığı direk bakır üzerinde incelenerek doğrulanmıştır.



Şekil 4.11 325K tabanlı grafen bakır gözenekli yapıların dağlanmadan ve dağlama sonrası alınmış SEM görüntüleri ve Raman spektrumu.

Gözenekli bakır yapıların yüzeyinde grafen sentezini ve gözenekli yapı oluşumunu iyileştirme amacıyla hidrojen tavlama süresinin, metan tavlama süresinin ve metan akış miktarının oluşan yapıya etkileri 325 elek altı bakır tozları kullanılarak çalışılmıştır (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3 Bakır tozlar üzerinde çalışılan süreç parametreleri

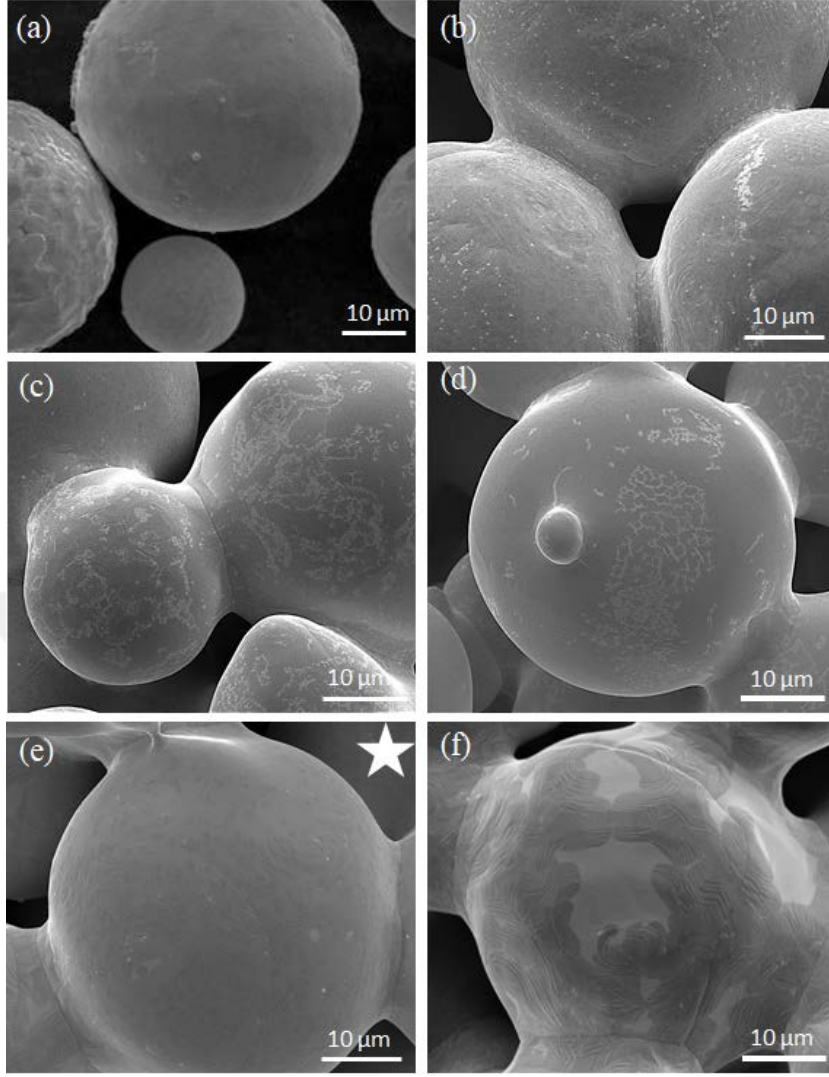
Çalışılan Süreç Parametreleri			
Parametreler	H <sub>2</sub> Tavlama Süresinin Etkisi	CH <sub>4</sub> Miktarının Etkisi	CH <sub>4</sub> Tavlama Süresinin Etkisi
T(H <sub>2</sub> ) :	1010°C	1010°C	1010°C
t(H <sub>2</sub> ) :	<b>Değişken (0, 1, 2, 3, 5 saat)</b>	1010°C	1010°C
Q(H <sub>2</sub> ) :	20 cm <sup>3</sup> /dk	20 cm <sup>3</sup> /dk	20 cm <sup>3</sup> /dk
T(CH <sub>4</sub> ) :	1010°C	1010°C	1010°C
t(CH <sub>4</sub> ) :	30 dakika	30 dakika	<b>Değişken (30, 60 dakika)</b>
Q(CH <sub>4</sub> ) :	0.5 cm <sup>3</sup> /dk	<b>Değişken (0.5, 1 cm<sup>3</sup>/dk)</b>	0.5 cm <sup>3</sup> /dk

Bakır tozlar, bakır folyoya kıyasla yüksek saflıkta olduğu için (Çizelge 3.1) gözenekli yapıların sentezine ait KBC işlemlerinde asit ön temizliği uygulanmamıştır.

#### 4.2.1.1 Hidrojen tavlama süresinin etkisi

Bakır folyolar polikristal olduğu ve bu polikristal yapı grafenin büyümesinde ve transferinde çok etkili olduğu için tavlama süresi çok önemlidir. Bu süre bakır tozlarda farklı olabileceği ve azaltıldığı takdirde KBC deney süresinde hızlanma sağlanacağı için bakır tozlar üzerinde hidrojen tavlama süresi çalışılmıştır. Başlangıçta folyolarda çalışılan süreç kullanılarak (1010 °C'ye 20 cm<sup>3</sup>/dk hidrojen akışıyla ısıtma, 1010 °C'de 3 saat 20 cm<sup>3</sup>/dk hidrojen akışıyla tavlama, 30 dakika 0.5 cm<sup>3</sup>/dk metan akışıyla ve 20 cm<sup>3</sup>/dk hidrojen akışıyla tavlama ve oda sıcaklığına hidrojen akışıyla soğuma) grafen büyütülmüştür.

SEM görüntüleri (Şekil 4.12) incelendiğinde grafen sürekliliğinin 3 saat tavlama süresince arttığı görülmüştür. Tavlama süresi 5 saate çıkarıldığında ise bakır tozların küresel şekillerini kaybettiği görülmektedir. Bunun sebebi küresel tozların artan yüzey enerjilerini azaltmak için boyun verme mekanizmasıyla beraber yüzey alanını küçülterek küreselliğini kaybetmektedir [110]. Bu sonuçlar ışığında tozlar için hidrojen tavlama süresi 3 saat olarak belirlenmiştir.

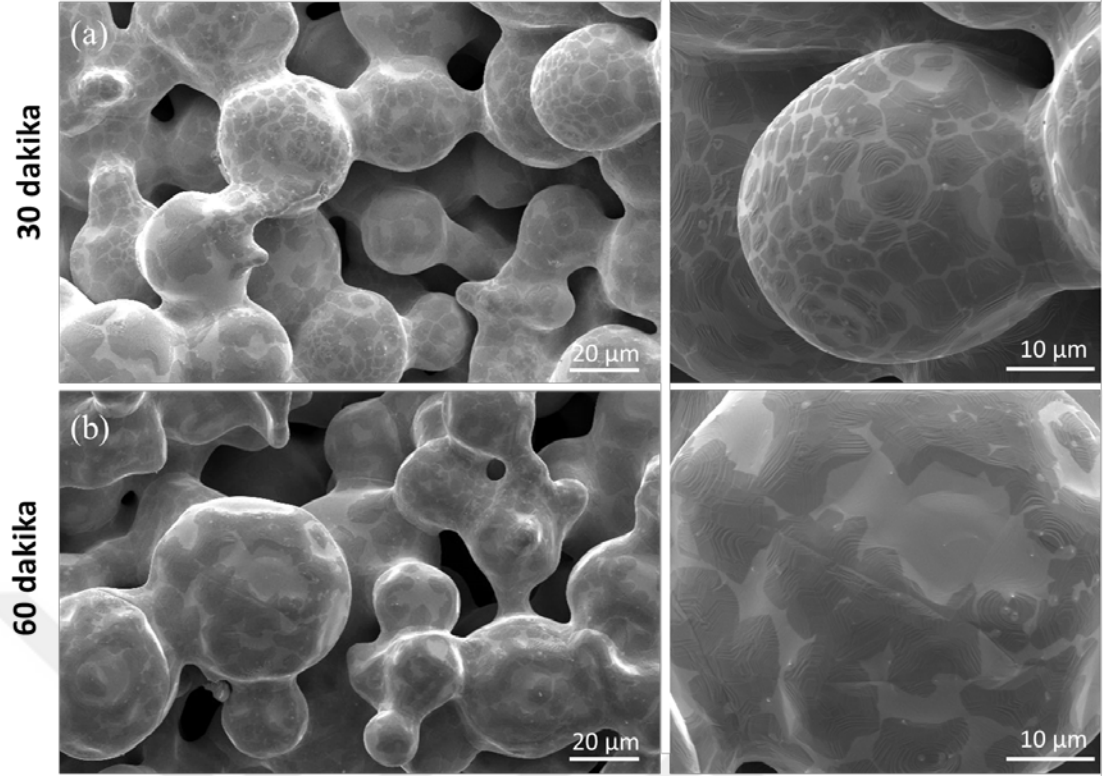


Şekil 4.12 (a) 325K tozlarının başlangıç hali; 325K tozlar ile (b) H<sub>2</sub> tavlama yapılmadan ve (c) 1 saat (d) 2 saat (e) 3 saat (f) 5 saat H<sub>2</sub> tavlama yapıldıktan sonra üretilmiş gözenekli yapıların üzerinde büyütülen grafenin SEM görüntüleri (Temizlik: Yok, T(H<sub>2</sub>): 1010 °C, t(H<sub>2</sub>): Değişken, Q(H<sub>2</sub>): 20 cm<sup>3</sup>/dk, T(CH<sub>4</sub>): 1010 °C, t(CH<sub>4</sub>): 30 dakika, Q(CH<sub>4</sub>): 0.5 cm<sup>3</sup>/dk).

#### 4.2.1.2 Metan tavlama süresinin ve metan miktarının etkisi

Metan tavlama süresinin etkisini çalışmak için 325K bakır tozları 30 ve 60 dakika olmak üzere iki farklı metan tavlama süresine tabi tutulmuştur.

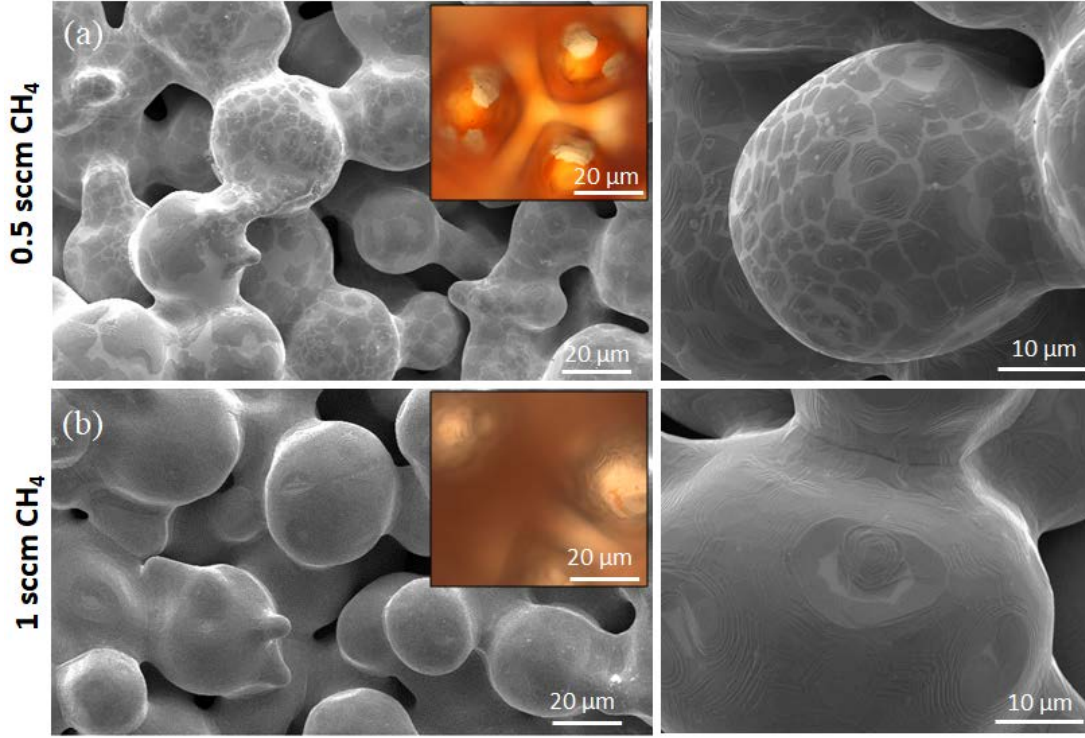
Metan tavlama süresi 30 dakikadan 60 dakikaya çıkarıldığında grafen sürekliliğinde çok ciddi bir iyileşme görülmemiştir. Öte yandan metan tavlama aşaması daha uzun sürdüğü için, küçük tozlardan büyük tozlara difüzyon ile sinterlemenin arttığı ve toz boyutunda büyüme olduğu görülmüştür (Şekil 4.13).



Şekil 4.13 Metan tavlama süresinin etkisi: (a) 30 dakika (b) 60 dakika  $0.5 \text{ cm}^3/\text{dk}$   $\text{CH}_4$  ile yüzeyinde grafen büyütülmüş  $325\text{K}$  tabanlı gözenekli yapılara ait SEM görüntüleri. (Temizlik: Yok,  $T(\text{H}_2)$ :  $1010 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t(\text{H}_2)$ : 3 saat,  $Q(\text{H}_2)$ :  $20 \text{ cm}^3/\text{dk}$ ,  $T(\text{CH}_4)$ :  $1010 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t(\text{CH}_4)$ : Değişken,  $Q(\text{CH}_4)$ :  $0.5 \text{ cm}^3/\text{dk}$ ).

Gözenekli yapıların çalışılmasındaki esas amaç yüzey alanı fazla olan bir yapı elde etmek olduğundan ve 60 dakika metan tavlama süresinin tozların yüzey alanını azaltmasından dolayı metan tavlama süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir.

Gözenekli yapıların yüzeyini kaplayan grafenin sürekliliği metan akış süresi ile arttırılmayınca, metan miktarının etkisinin araştırılması için  $0.5 \text{ cm}^3/\text{dk}$  ve  $1 \text{ cm}^3/\text{dk}$  metan akışıyla büyütülen grafen yüzeyler çalışılmıştır. Tavlama süresi veya sıcaklığı sabit tutulduğundan dolayı tozlarda büyüme gözlemlenmemiştir (Şekil 4.14). Grafen sürekliliğini daha belirgin olarak görmek adına, numuneler açık atmosferde  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de oksitlenerek, optik mikroskop altında incelenmişlerdir.



Şekil 4.14 Metan miktarının etkisi (a) 30 dakika  $0.5 \text{ cm}^3/\text{dk}$   $\text{CH}_4$  (b) 30 dakika  $1 \text{ cm}^3/\text{dk}$   $\text{CH}_4$  ile yüzeyinde grafen büyütülmüş 325K tabanlı gözenekli yapılara ait SEM görüntüleri. (Temizlik: Yok,  $T(\text{H}_2)$ :  $1010 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t(\text{H}_2)$ : 3 saat,  $Q(\text{H}_2)$ :  $20 \text{ cm}^3/\text{dk}$ ,  $T(\text{CH}_4)$ :  $1010 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t(\text{CH}_4)$ : 30 dakika,  $Q(\text{CH}_4)$ : Değişken).

Şekil 4.14 incelendiğinde  $0.5 \text{ cm}^3/\text{dk}$  metan akışıyla büyütülmüş grafenin bakır tozların yüzeyini tamamen kaplayamadığı, arada birleşemeyen grafen bölgeleri olduğu görülmektedir. Grafen büyümeyen bölgelerde bakır doğrudan  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de açık havaya maruz kaldığı için oksitlenmiştir. Oksitlenen bu bölgeler, OM görüntüsünde grafenin olduğu yerlere göre koyu turuncu görülmektedir. Aynı oksitleme işlemi,  $1 \text{ cm}^3/\text{dk}$  metan akışıyla büyütüldüğü gözenekli yapı üzerinde gerçekleştirildiğinde gözenekli yapının neredeyse tamamının kaplandığı anlaşılmıştır. Bu çalışmalar da metan miktarının artmasıyla grafenin daha düzgün kaplandığını göstermektedir (Şekil 4.14). Böylece tozlarla yapılan deneylerde metan akış miktarının  $1 \text{ cm}^3/\text{dk}$  olması uygun bulunmuştur.

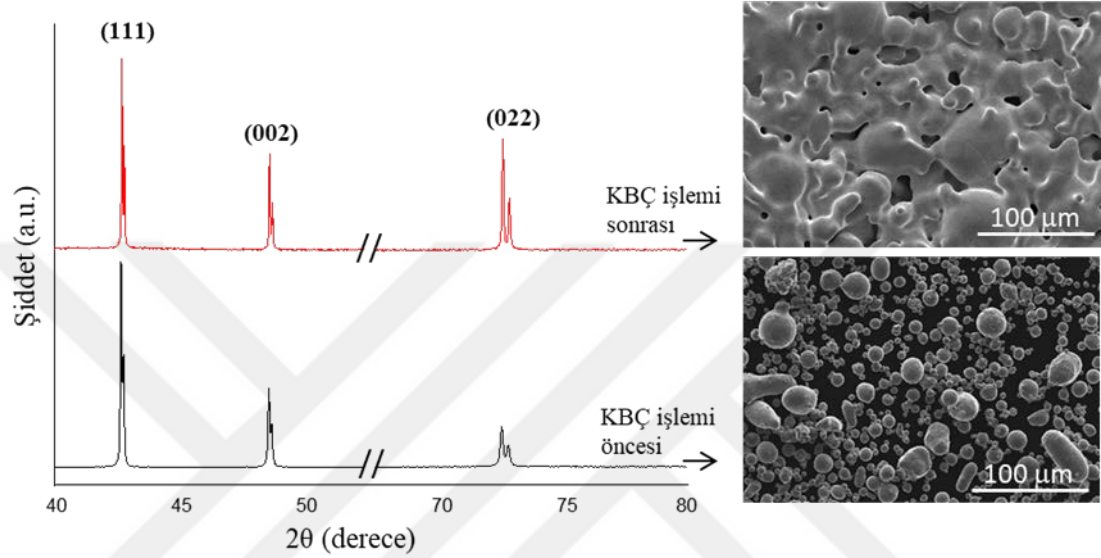
#### 4.2.1.3 Toz boyutunun etkisi

Değişen toz boyutunun, gözenekli bakır yapı üzerinde sentezlenen grafene etkisi, yapının gözenekliliğine ve yoğunluğuna etkisi araştırılmıştır. Bunun için 625K bakır tozlar kullanılarak çalışmalar yapılmış, sonuçlar 325K tozlardan elde edilen sonuçlarla



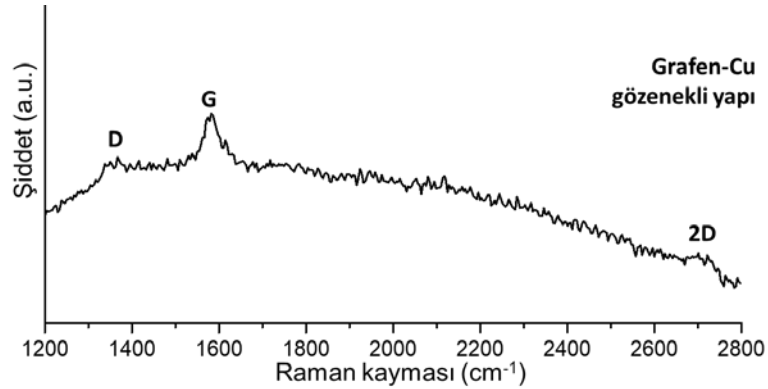
karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Grafen sentezi 325K tozlar için belirlenmiş olan KBÇ süreciyle gerçekleştirilmiş (1010 °C'ye 20 cm<sup>3</sup>/dk hidrojen akışı ile ısıtma, 1010 °C' de 30 dakika 1 cm<sup>3</sup>/dk metan akışı ile) SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.15).

XRD çalışmaları 325K tozlara benzer şekilde, 625K tozlarda da baskın düzlemin (111) olduğunu ve KBÇ işlemi sonrasında (002) ve (022) düzlemlerinin şiddetlerinde artış olduğunu göstermiştir.



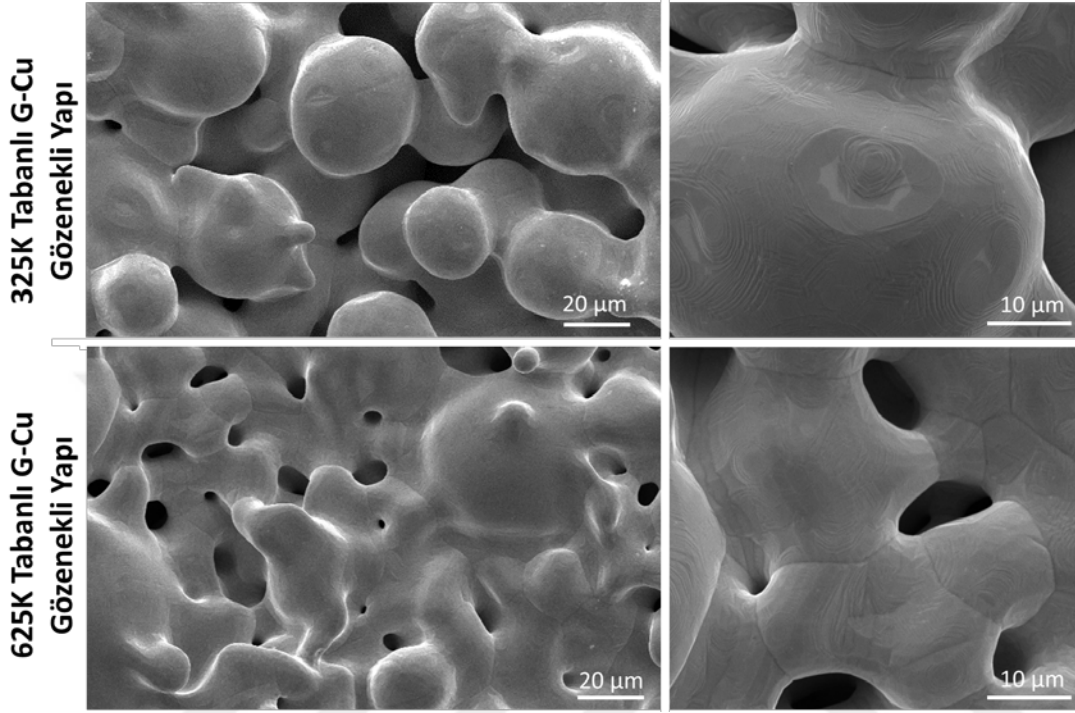
Şekil 4.15 625K tozlara ait KBÇ işleminden önce ve KBÇ işleminden sonra alınmış SEM görüntüleri ve XRD grafikleri.

325K tabanlı yapılarda olduğu gibi, 625K tabanlı gözenekli yapılar üzerinde grafen varlığı Raman spektrometresi kullanılarak doğrulanmış, yukarıda bahsedilen sebeplerden dolayı, Raman spektroskopi çalışmaları direk gözenekli grafen-bakır yapı üzerinde yapılmıştır.



Şekil 4.16 625K tabanlı gözenekli yapılar üzerinden alınan Raman spektrumu.

Şekil 4.16’da görüldüğü gibi bakırdan çok fazla gürültü gelse de grafen piklerinin varlığı açıktır. Belirlenmiş parametrelerle grafen sentezlenen 325K tabanlı ve 625K tabanlı gözenekli yapılara ait SEM görüntüleri Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.17 Sabitlenmiş parametrelerle üretilmiş (a) 325K tabanlı (b) 625K tabanlı gözenekli yapılara ait SEM görüntüleri (Temizlik: Yok,  $T(H_2)$ : 1010 °C,  $t(H_2)$ : 3 saat,  $Q(H_2)$ : 20 cm<sup>3</sup>/dk,  $T(CH_4)$ : 1010 °C,  $t(CH_4)$ : 30 dakika,  $Q(CH_4)$ : 1 cm<sup>3</sup>/dk).

Şekil 4.17’deki SEM görüntüleri incelendiğinde 325K tozlar için optimize edilen grafen sentez parametrelerinin, 625K tozlar üzerinde de sürekli grafen oluşmasını sağladığı görülmektedir.

Toz boyutunun gözeneklilik ve yoğunluk üzerindeki etkilerinin araştırılabilmesi için grafen-bakır gözenekli yapılar yüzey alanı ölçüm cihazı (BET) ile test edilmiştir. Azot gazı moleküllerinin düşük sıcaklıkta (-196.5 °C) yüzey adsorpsiyonu ile gözenekleri doldurup boşaltma mekanizması esnasında, gaz akışında gerçekleşen değişim miktarlarını hesaplayarak çalışan bir ölçüm metodudur [111]. Malzemelerin gözenekliliğini, yüzey alanını hesaplamak için sıklıkla kullanılmaktadır; ancak yüzey adsorpsiyonu ile ölçüm yapan bu metot, mikro gözenekli (gözenek çapı 2 nm’den küçük) ya da mezo gözenekli (gözenek çapı 2-50 nm arasında) yapıların testleri için uygundur. Makro gözenekli (gözenek çapı 50 nm’den büyük) malzemeler için cıva

porozimetresi kullanılmakta, çeşitli basınç değerlerinde kullanıldığında 3 nm ile 200 mikrometre arasında gözenek çaplarına sahip malzemelerin gözeneklilik yüzdesini hesaplayabilmektedir [112].

Cıva porozimetresinde gözeneklilik yüzdeleri, helyum piknometresinde ise yoğunluk değerleri ölçülmüş 325K ve 625K tabanlı tozlara ait veriler, Çizelge 4.4'te gösterilmiştir.

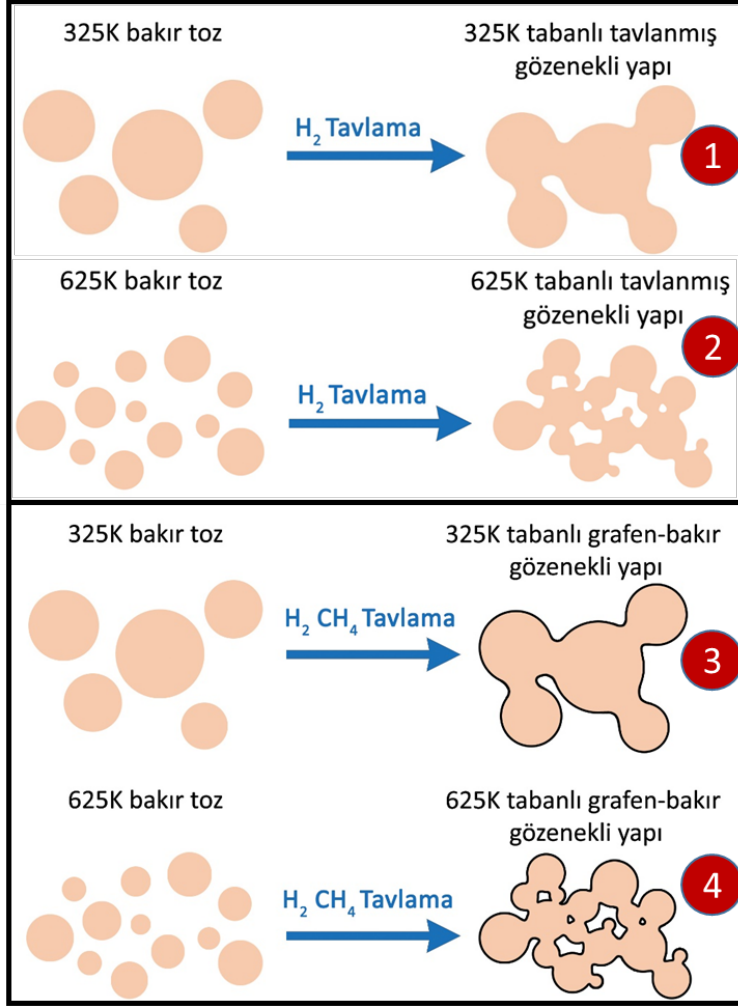
Çizelge 4.4 325K ve 625K tabanlı gözenekli yapılara ait gözeneklilik yüzdeleri ve yoğunluk değerleri

<b>Kullanılan Toz</b>	<b>Gözenek Yüzdesi</b>	<b>Yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>)</b>
325K	%49.69	3.86
625K	%4.61	4.15

Alınan SEM görüntülerinde toz boyutunun küçülmesi ile görülen gözenek boyutlarındaki azalma (Şekil 4.17), gözeneklilik yüzdesiyle uyuşmaktadır. Gözeneklilik yüzdelerine bakıldığında 325K tabanlı tozların gözenekliliğinin 625K tabanlı tozların gözenekliliğinin 10 katı olmasına rağmen yoğunluk değerlerinin birbirlerine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum 625K tabanlı yapıların içerisinde kapalı gözeneklerin daha fazla olduğu ve ölçülemediğinden dolayı gözeneklilik yüzdesiyle çelişmesiyle açıklanmıştır.

#### **4.2.2 Gözenekli grafen-bakır yapıların ısı dağıtma performansları**

KBÇ süreçleri belirlenmiş gözenekli yapılar sentezlendikten sonra, bu yapıların termal özellikleri ölçülmüştür. Termal difüzyon, LFY ile öz ısıları DSC ile ölçülmüştür. (Folyolarda olduğu gibi lazer flaş cihazında gözlemlenmiş sıcaklık dalgalanmalarından dolayı oda sıcaklığı haricindeki değerler, burada yorumlanmamış, EK-2'te, DSC verileri ise EK-3'te ham veri olarak verilmiştir.) Oluşturulan numune setlerinin şematik gösterimi Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18 325K, 625K tozlara H<sub>2</sub> tavlama yapılarak gözenekli yapı elde edilmesi ve H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> tavlama yapılarak grafen-bakır gözenekli yapı elde edilmesi.

Gözenek yüzdeleri ve yoğunluk değerleri grafenli ve grafensiz yapılar için aynı kabul edilmiş ve termal iletkenlik değerleri denklem 4.1’de gösterildiği gibi termal difüzyivite, yoğunluk ve özgül ısı kapasitesi değerlerinin çarpılmasıyla elde edilmiştir.

$$\alpha = \frac{k}{c_p \rho}$$

Çizelge 4.5 325K ve 625K tabanlı gözenekli yapılara ait termal difüzyivite değerleri.

		Yoğunluk, $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Termal Difüzyivite $\alpha$ (cm <sup>2</sup> /s)	Öz Isı, Cp (J/g°C)	Termal İletkenlik k (W/mK)
325K tabanlı	Grafensiz	3.9	0.49	0.24	44.93
	Grafenli		0.55		50.86
625K tabanlı	Grafensiz	4.2	0.91	0.26	97.65
	Grafenli		1.34		144.48

Farklı toz boyutları kullanılarak sentezlenmiş gözenekli yapılara ait oda sıcaklığında alınmış olan ölçümler incelendiğinde termal difüzyon hızlarında, 325K tabanlı grafensiz gözenekli yapılara göre 325K tabanlı grafen büyütülmüş gözenekli yapılarda %13, 625K tabanlı grafensiz gözenekli 625K tabanlı grafen büyütülmüş gözenekli yapılarda %48'lik bir artış gözlemlenmiştir.

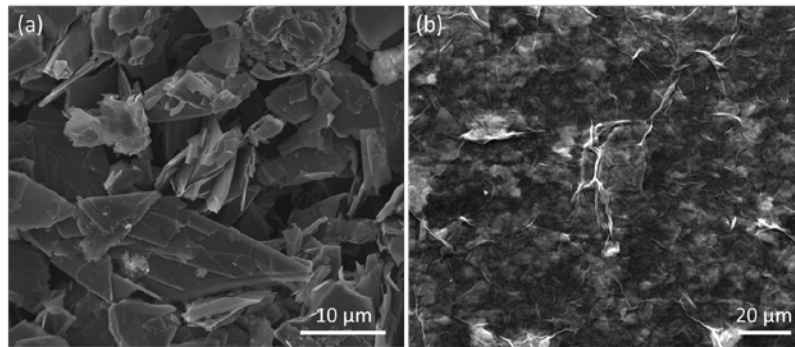
Aynı zamanda şekil 4.17 incelendiğinde 625K tabanlı tozlarda artan yüzey alanıyla beraber birbirleriyle temas alanları da artmış, sürekliliği sağlanmış bakır ve grafen sayesinde, gözenekli bir yapı olmasına rağmen yığın bakırın termal difüzyon hızına kıyasla %21 iyileştirme gözlemlenmiştir.

### 4.3 GO Yaprakçık Katkılı Grafen-Bakır Gözenekli Yapılar

Isı dağıtımını problemini çözebilmek için kullanılan gözenekli yapılara yönelik bu tez çalışması kapsamında ve literatürde yapılan teorik çalışmalarda [113,114], gözenek boyutu ve gözeneklilik yüzdesi kontrol edilerek termal iletkenlik performansının kontrol edilebileceği gösterilmiştir. Bu bilgilerin ışığında iyi performans sergilemiş olan 625K tabanlı tozların gözenekliliğinin, bir adım daha ileri giderek, GO yaprakçık katkılayarak kontrol edilip edilemeyeceği araştırılmıştır. Katkılanan GO yaprakçıkları miktarıyla değişen termal difüzyon hızları raporlanmıştır.

#### 4.4.1 GO karakterizasyonu

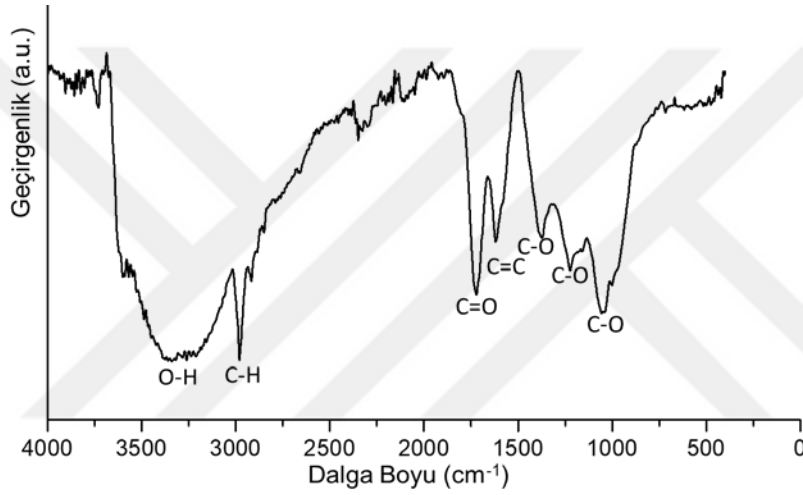
Yaş kimya yöntemiyle GO yaprakçık sentezi için kullanılan grafitten ve sentez sonrasında elde edilmiş GO yaprakçıklarından 1 mg/ml çözeltiler hazırlanarak, sonike edilmiş, silisyum dioksit alttaşı üzerine damlatılıp SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.19).



Şekil 4.19 (a) Grafit tozların (b) GO yaprakçıklarının SEM görüntüsü.

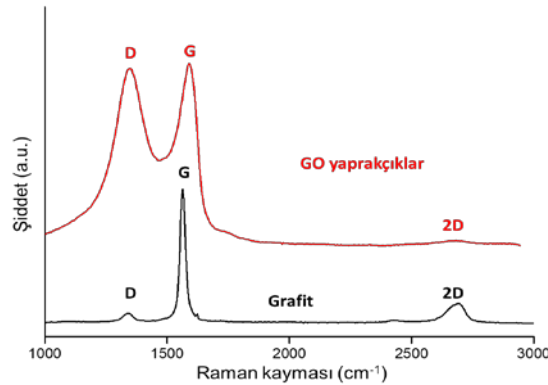
Şekil 4.19 incelendiğinde yığın yapıdaki grafitlerin asitlerin yardımıyla katmanlarının ayrıldığı, silisyum dioksit alttaş üzerine damlatılınca (Şekil 4.19b) yüzeyi kapladığı görülmüştür.

Yaş kimya yöntemiyle GO elde edilirken grafen katmanları etrafına fonksiyonel gruplar bağlanmaktadır. Bu fonksiyonel grupların varlığı, FTIR ile incelenerek oksitlemenin başarılı olduğu anlaşılmıştır. Şekil 4.20’de görülen spektrumdaki piklerin,  $3412\text{ cm}^{-1}$  deki geniş dalgalanmaların hidroksil gruplarının (O-H),  $1723\text{ cm}^{-1}$  karbonil gruplarının (C=O),  $1620\text{ cm}^{-1}$  alken gruplarının (C=C),  $1178$  ve  $1073\text{ cm}^{-1}$  epoksi (C-O) gruplarının gerilmesinden kaynaklı olduğu bilinmektedir [115].



Şekil 4.20 GO yaprakçıklara ait FTIR spektrumu.

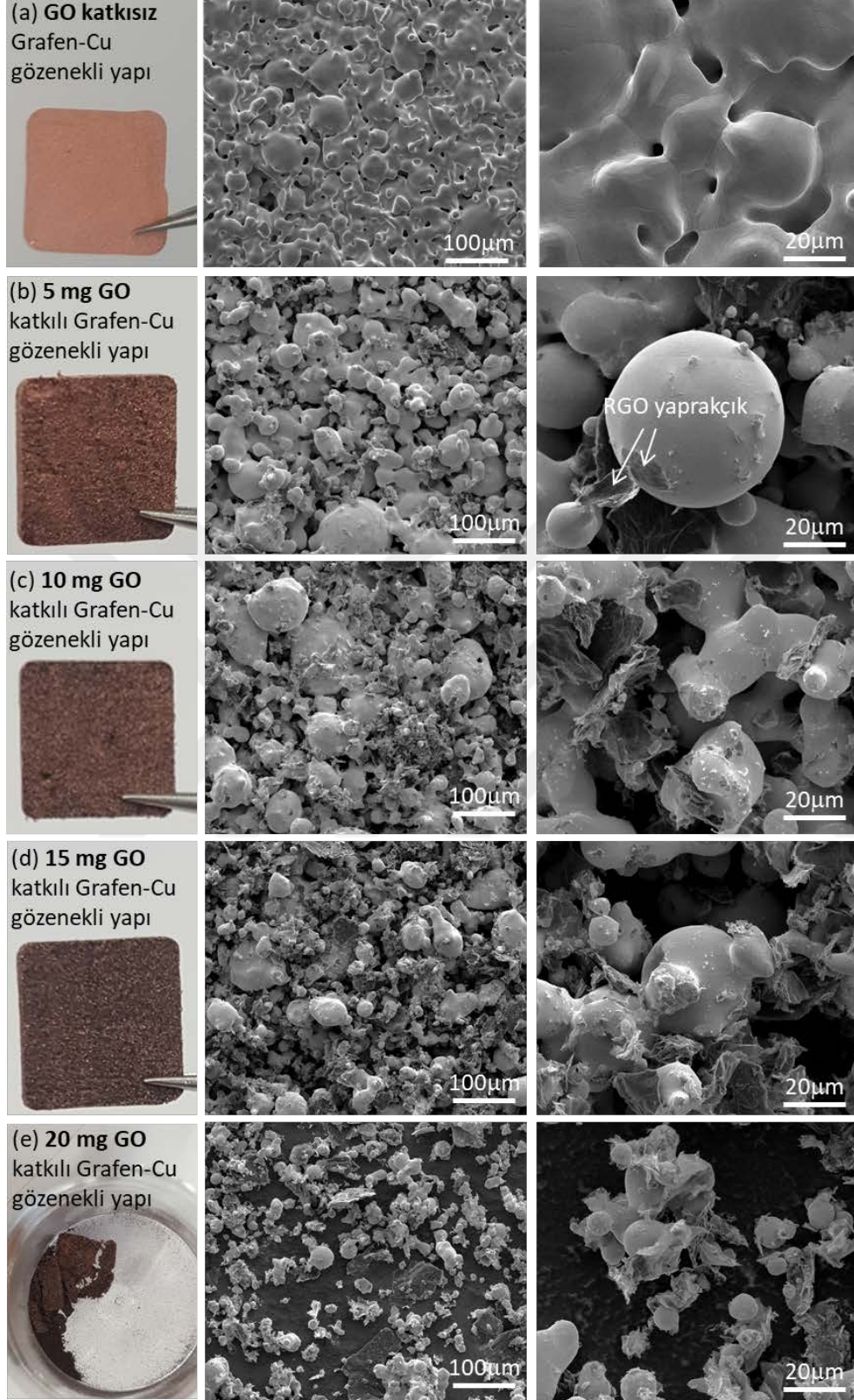
Başlangıçtaki grafitin ve bu grafitten elde edilen GO yaprakçıklarının Raman spektrumları Şekil 4.21’de G piklerine göre normalize edilerek verilmiştir. Oksitleme ve soyma işlemi sırasında grafen yaprakçıklarında fazlaca hata oluştuğundan D pikindeki artma beklenen şekilde görülmüştür.



Şekil 4.21 Grafit ve GO yaprakçıklara ait Raman spektrumu.

Sentezlenen GO yaprakçıkları de-iyonize su içinde (1 mg/ml) sonike edilerek karıştırılmış daha sonra da bu karışıma 0.8 gram 625K tozları ilave edilmiştir. Karışımlardan 5 ml, 10 ml, 15 ml ve 20 ml alınarak santrifüj tüplerine aktarılmış ve her bir tüp de-iyonize su eklenerek 25 ml'ye tamamlanmış, daha sonra 6000 devir/dakika hızda 20 dakika döndürülerek GO yaprakçıklarının bakır tozlarının yüzeyine tutundurarak çökmesi sağlanmıştır.

Santrifüj tüpünün üzerindeki sıvı alındıktan sonra dipte kalan sıvı 10 ml etanol yardımıyla alınıp cam petri içerisinde 50 °C'de kurutulmuştur. Kuruyan yapı havanla nazikçe tozlaştırılarak grafit kayık üzerine aktarılmış ve KBÇ işleminden sonra GO katkılı grafen-bakır gözenekli yapılar başarıyla elde edilmiştir. GO yaprakçıkların 1000 °C'de redüklendiğini ve rGO (redüklenmiş grafen oksit) yaprakçıklara dönüştüğü [116] raporlanmıştır. Böylece 625K tabanlı yapıların hem KBÇ ile sentezlenmiş tek katmanlı grafen yapılarını hem de grafen yaprakçık yapıları barındırması sağlanmıştır. Elde edilen yapıların SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.22). Şekil 4.22 incelendiğinde GO yaprakçıklarının bakır tozları arasındaki sinterlenmeyi kısıtladığı görülmektedir. Bakır tozları yüzeylerinde bulunan GO yaprakçıkları tozların birbirleriyle birleşmesini azaltmış ve artan miktarı ile birleşmeyi engelleme performansı da artmıştır. Bu birleşmelerin gerçekleşmemesinden dolayı gözeneklilik miktarı GO yaprakçık miktarı ile birlikte artış göstermiştir. GO yaprakçık miktarı 20 mg'a çıkartıldığında ise birleşme neredeyse tamamen engellenmiştir (Şekil 4.22e).



Şekil 4.22 625K tozlara farklı oranlarda GO katkılıandıktan sonra oluşturulan gözenekli RGO-grafen-bakır yapıların KBCÇ işlemi sonrasında çekilmiş fotoğrafları ve iki farklı büyütmeye verilmiş SEM görüntüleri ( $T(H_2)$ : 1010 °C,  $t(H_2)$ : 3 saat,  $Q(H_2)$ : 20 cm<sup>3</sup>/dk,  $T(CH_4)$ : 1010 °C,  $t(CH_4)$ : 30 dakika,  $Q(CH_4)$ : 1 cm<sup>3</sup>/dk).



#### 4.4.2 GO yaprakçık katkıli grafen-bakır gözenekli yapıların ısı dağıtım performansları

Farklı GO katkı oranları ile oluşturulan yapıların termal difüzyiveleri yine LFY ile ölçülmüştür. (Oda sıcaklığı haricindeki değerler EK-4'te çizelge ve grafik olarak verilmiştir.) GO katkı miktarı arttıkça, sinterlenme kısıtlanmış ve yüzey alanı açık kalmış olsa da Çizelge 4.6'da termal difüzyivite değerlerinin düştüğü görülmüştür. Bu davranıştan, GO yaprakçıklarının bakır tozları arasındaki bağlantıyı bozmasının, ısı iletme sağladığı katkıya kıyasla daha baskın olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.6 GO yaprakçık katkılanan 625K tabanlı gözenekli yapılara ait termal difüzyivite ölçümleri.

<b>Termal Difüzyivite (cm<sup>2</sup>/s)</b>			
<b>GO Katkısız</b>	<b>5 mg GO</b>	<b>10 mg GO</b>	<b>15 mg GO</b>
1.34	0.41	0.24	0.07

GO yaprakçıklarının redüklendikten sonra yapının termal difüzyivitesine katkıda bulunamamış olmasına sebep olan faktörlerden birisi de KBC işlemi öncesinde bakır yüzeylere eşit bir şekilde dağılamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Grafen, üstün termal özellikleri sebebiyle ısı dağıtımına çözüm olma potansiyelini taşımaktadır. Bu kapsamda, tez çalışmasında grafen tabanlı heteroyapıların geliştirilmesi ve bu yapıların ısı dağıtımındaki performanslarını inceleyerek, yapıdaki grafenin termal özelliklere etkileri araştırılmıştır. Buna yönelik olarak KBC yöntemi ile grafen sentezinde, kritik süreç parametrelerinin oluşan grafenin morfolojisine etkileri çalışılmış ve bakır folyo ve gözenekli bakır yapılar yüzeyinde sürekli ve tek katmanlı grafen oluşumu için süreç parametreleri optimize edilmiştir. Bu parametreler kullanılarak: (1) Grafen-bakır lamine yapı, (2) Grafen-bakır gözenekli yapı ve (3) Grafen oksit yaprakçık katkılı grafen-bakır gözenekli yapı olmak üzere 3 farklı grafen-bakır heteroyapı üretilmiş ve bu yapıların ısı dağıtım performansları LFY ile incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında elde edilen termal ölçüm sonuçları, literatürle karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.1’de verilmiştir. Buna göre:

- Birinci yapı olan grafen-bakır lamine yapılarında hem grafenli hem de grafensiz yapılar için katman sayısının artmasının, termal difüzyon hızını düşürdüğü görülmüştür, bu sonuç katmanlar arasındaki arayüzlerdeki saçılmalarla açıklanmıştır. Bunun yanında, yapıda grafen varlığının, termal difüzyon hızına ciddi bir katkı sağlamadığı gözlenmiştir. Lamine yapılar arasında kalan boşluklar ve katmanlar arası tutunumun bazı noktalarda sağlanamamış olması termal difüzyon hızının düşmesine sebep olduğu düşünülmektedir. Teorik olarak grafenin varlığının etkisini araştırmak için Dr. Öğr. Üyesi Ersin Emre Ören’in yürütücüsü olduğu TOBB ETÜ Biyo Nano Tasarım (BNT) Araştırma Grubu ile ortak çalışmalar yapılmış ve bu çalışmalar grafenin ısı iletimine katkıda bulunabilmesi için katman oranı olarak bakırın 20’de 1’i olmasını ( $h_{\text{bakır}}/h_{\text{grafen}} \sim 20$ ) önermiştir. Bu bağlamda önerilen lamine yapı ile bu oran sağlanamadığından, grafen-bakır gözenekli yapı önerisi olan ikinci yapıya geçilmiştir.

- Farklı toz boyutları kullanılarak sentezlenmiş gözenekli yapılara ait oda sıcaklığında alınmış olan ölçümler incelenmiş, termal difüzyon hızları için, 325K tabanlı gözenekli yapılarda grafen sentezi %13, 625K tabanlı gözenekli yapılarda grafen sentezi %48'lik iyileştirme sağlamıştır.
- Gözenekli yapıların yığın yapıya kıyasla hafif olması elektroniklerde büyük bir avantaj olmasının yanı sıra konveksiyon ile ısı transferi konusunda da üstün sebebiyle gerek 325K gerek 625K tabanlı yapıların ısı dağıtımını konusunda yüksek performansa sahip olması beklenmektedir. Aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda test edildiği takdirde, grafen sentezlenmemiş bakır yapılar oksitleneceği için, grafen sentezlenmiş gözenekli yapılarda, bakırda görülen ısı dağıtım performansındaki düşüşün önüne geçilebileceği düşünülmektedir.
- GO katkılanmasıyla 625K tozların yoğun yapısı, hedeflenen şekilde daha gözenekli hale getirilmiştir. Bu gözenek yapısının GO miktarıyla değişen değişimi raporlanmıştır. Elde edilen gözenek miktarı, grafen katkısını baskılayıp her ne kadar termal difüzyon hızları değerlerinde düşüşe neden olsa da gözenek yapısının kontrol edilebileceği anlaşılmıştır.

Çizelge 5.1 Oda sıcaklığında alınmış tez kapsamında incelenen heteroyapılara ait yoğunluk, termal difüzyivite, öz ısı, termal iletkenlik ölçümleri ve literatürde bulunan yapılara ait veriler.

		Yoğunluk, $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Termal Difüzyivite $\alpha$ (cm <sup>2</sup> /s)	Öz Isı, $c_p$ (J/g°C)	Termal İletkenlik $k$ (W/mK)
Yığın, Folyo, Lamine Yapılar	Referans Yığın Cu [101]	8.96	1.11	0.4	390
	1 kat Tav.-Cu Folyo	-	0.97	-	-
	3 kat Tav.-Cu Folyo	-	0.58	-	-
	5 kat Tav.-Cu Folyo	-	0.52	-	-
	1 kat Grafen-Cu Folyo	-	0.97	-	-
	3 kat Grafen-Cu Folyo	-	0.74	-	-
	5 kat Grafen-Cu Folyo	-	0.49	-	-
Gözenekli Yapılar	Grafensiz Cu Gözenekli Yapı [92]	belirtilmemiş	belirtilmemiş	belirtilmemiş	209
	Grafenli Cu Gözenekli Yapı [92]	belirtilmemiş	belirtilmemiş	belirtilmemiş	214
	Grafensiz Cu Gözenekli Yapı (325K)	3.9	0.49	0.24	45
	Grafenli Cu Gözenekli Yapı (325K)	3.9	0.55	0.24	51
	Grafensiz Cu Gözenekli Yapı (625K)	4.2	0.91	0.26	98
	Grafenli Cu Gözenekli Yapı (625K)	4.2	1.34	0.26	145
GO Katkılı Gözenekli Yapılar	GO Katkılanmamış Cu Gözenekli Yapı [93]	5.3	0.82	0.43	81
	GO Katkılanmış Cu Gözenekli Yapı[93]	5.5	0.72	0.43	72
	5 mg GO katkılı Grafen-Cu Gözenekli Yapı (625K)	-	0.41	-	-
	10 mg GO katkılı Grafenli Cu Gözenekli Yapı (625K)	-	0.24	-	-
	15 mg GO katkılı Grafen-Cu Gözenekli Yapı (625K)	-	0.07	-	-

Gelecek çalışmalarda ise:

- Daha düşük sıcaklıklarda çalışılarak, sinterlenme gerçekleşmeden tozlar üzerinde KBÇ ile grafen sentez parametreleri çalışılabilir. 325 elek altı tozlarda ve 625 elek altı tozlarda 20 mikrometrenin altında tozlar bulunmaktadır. Gelecek çalışmalarda tozlar 325 elek altı 625 elek üstü olarak satın alınıp 625 elek altı tozlar ile karşılaştırılarak toz boyutunun etkisi daha detaylı araştırılabilir.
- Gözenekli yapıların üretiminde farklı bakır toz boyutları çalışılarak gözenekliliği ve grafen miktarı değiştirilerek ısı dağıtım performansları konusunda daha kapsamlı çalışmalar yapılabilir.
- GO yaprakçık katkılı miktarı 5 mg'dan az olacak şekilde çalışılarak gözeneklilik miktarı daha hassas bir şekilde kontrol edilebilir, GO yaprakçıkların bakır toz yüzeylerine KBÇ işlemi öncesinde yapılan kaplama işleminin iyileştirmesi yapılarak daha homojen bir yapı eldesi çalışılabilir. GO yaprakçıklarının kalınlıklarını iyileştirmeye yönelik yapılacak bir çalışma ile bakır tozları arasındaki birikme miktarları azaltılarak termal özellikler iyileştirilebilir.
- Grafen sentezlenmiş gözenekli bakır yapıların oksitlenmeye karşı, yapıyı koruduğu bilinmektedir. Bu potansiyelinden dolayı, grafen sentezlenmemiş gözenekli bakır yapılara kıyasla zamanla oksitlenen yapıların termal performansları azalacağından dolayı ısı dağıtım performansının zamana dayalı değişimi çalışılabilir.
- Nikel tozlar, bakır tozlar ile karıştırılarak KBÇ ile grafen sentezi çalışılabilir, grafenin alttaş miktarına olan oranı alternatif bir yaklaşımla arttırılabilir.
- Bakırdan farklı olarak ısı dağıtım uygulamalarında sıklıkla kullanılan alüminyum alttaş üzerinde grafen sentezi çalışılabilir, alüminyum-grafen yapının termal performansı araştırılabilir.
- Elde edilen gözenekli yapıların, daha büyük boyutlarda üretilip gerçek kullanım alanlarında test edilerek ısı dağıtım performansları incelenebilir.
- Özel kalıplar üretilerek metal köpük tasarımları ile klasik kanatçıklı yapı tasarımı tek bir yapıda birleştirilerek hem gözenekli hem kanatçıklı yapı elde edilebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] **P. Nath, K.L. Chopra**, (1974). Thermal conductivity of copper films, *Thin Solid Films*.
- [2] **N. Stojanovic, J. Yun, E.B.K. Washington, J.M. Berg, M.W. Holtz, H. Temkin**, (2007). Thin-film thermal conductivity measurement using microelectrothermal test structures and finite-element-model based data analysis, *J. Microelectromechanical Syst.*
- [3] **T.M. Tritt**, (2004). Thermal Conductivity: Theory, properties and applications.
- [4] **Z. Yan, G. Liu, J.M. Khan, A.A. Balandin**, (2012). Graphene quilts for thermal-management of high-power GaN transistors, *Nat. Commun.*
- [5] **P.R. Wallace, P.R.W. Ace**, (1947). The Band Theory of Graphite.
- [6] **K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V Grigorieva, A.A. Firsov**, (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films., *Science*. 306, 666–9.
- [7] **A.K. Geim**, (2012). Graphene prehistory, *Phys. Scr.* T146, 014003.
- [8] **Y. Gogotsi**, (2015). Not just graphene: The wonderful world of carbon and related nanomaterials, *MRS Bull.* 40, 1110–1121.
- [9] **A.K. Geim, K.S. Novoselov**, (2007). The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6, 183–191.
- [10] **Z. Zhen, H. Zhu**, (2017). Structure and Properties of Graphene, *Elsevier Inc.*
- [11] **D. Hedman**, (2017). A Theoretical Study : The Connection between Stability of Single Walled Carbon Nanotubes and Observed Products.
- [12] **L. Colombo, K. Kim, P.R. Gellert, K.S. Novoselov, V.I. Fal'ko, M.G. Schwab**, (2012). A roadmap for graphene, *Nature*. 490, 192–200.
- [13] **K.S. Novoselov, A.H. Castro Neto**, (2012). Two-dimensional crystals-based heterostructures: Materials with tailored properties, *Phys. Scr.* 014006.
- [14] **M. Yi, Z. Shen**, (2015). A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene, *J. Mater. Chem. A*. 3, 11700–11715.
- [15] **B. Jayasena, S. Subbiah**, (2011). A novel mechanical cleavage method for synthesizing few-layer graphenes, *Nanoscale Res. Lett.* 6, 1–7.
- [16] **J. Chen, M. Duan, G. Chen**, (2012). Continuous mechanical exfoliation of graphene sheets via three-roll mill, *J. Mater. Chem.* 22, 19625–19628.
- [17] **C. Zhang, Y. Liu, N. Liu, H. Wu, F. Luo, J. Chen**, (2008). One-Step Ionic Liquid Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic-Liquid Functionalized Graphene Sheets Directly from Graphite, *Adv. Funct. Mater.* 18, 1518–1525.
- [18] **M.K. Punith Kumar, S. Shanthini, C. Srivastava**, (2015). Electrochemical exfoliation of graphite for producing graphene using saccharin, *RSC Adv.* 5, 53865–53869.
- [19] **G. Borodi, A.R. Biriş, C. Socaci, M. Coroş, M.-C. Roşu, S. Pruneanu, L. Mageruşan, F. Pogăcean**, (2015). Simple and cost-effective synthesis of graphene by electrochemical exfoliation of graphite rods, *RSC Adv.* 6, 2651–2661.

- [20] **S. Park, R.S. Ruoff**, (2009). Chemical methods for the production of graphenes, *Nat. Nanotechnol.* 4 217–224.
- [21] **Y.L. Zhong, Z. Tian, G.P. Simon, D. Li**, (2015). Scalable production of graphene via wet chemistry: Progress and challenges, *Mater. Today.* 18, 73–78.
- [22] **B.C. Brodie**, (1859). On the Atomic Weight of Graphite, *Philos. Trans.*
- [23] **L. Staudenmaier**, (1898). Darstellung der Graphitslure, *Ger. Chem. Soc.* 31, 1481–1487.
- [24] **R.K. Singh, R. Kumar, D.P. Singh**, (2016). Graphene oxide: Strategies for synthesis, reduction and frontier applications, *RSC Adv.* 6, 64993–65011.
- [25] **W.S. Hummers, R.E. Offeman**, (1958). Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1339.
- [26] **D.C. Marcano, D. V Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour**, (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano* 4.
- [27] **A.J. Van Bommel, J.E. Crombeen, A. Van Tooren**, (1975). LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface, *Surf. Sci.*
- [28] **G. Cambaz Buke**, (2017). Epitaxial Graphene and Carbon Nanotubes on Silicon Carbide, in: Y. Gogotsi (Ed.), *Nanomater. Handb.*, 2nd ed., CRCPress, 63–82.
- [29] **P. Sutter**, (2009). How silicon leaves the scene, *Nat. Mater.* 8, 171–172.
- [30] **J. Röhrl, E. Rotenberg, J. Jobst, T. Seyller, D. Waldmann, L. Ley, J.L. McChesney, G.L. Kellogg, A.K. Schmid, K. Horn, S.A. Reshanov, A. Bostwick, T. Ohta, H.B. Weber, K. V. Emtsev**, (2009). Towards wafer size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide, *Nat. Mater.* 8, 203–207.
- [31] **O.F. Tungsten, U. Various**, (1928). Evaporation of tungsten under various, 343, 260–266.
- [32] **C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla**, (2011). A review of chemical vapour deposition of graphene on copper, *J. Mater. Chem.*
- [33] **M. Qi, Z. Ren, Y. Jiao, Y. Zhou, X. Xu, W. Li, J. Li, X. Zheng, J. Bai**, (2013). Hydrogen kinetics on scalable graphene growth by atmospheric pressure chemical vapor deposition with acetylene, *J. Phys. Chem. C.*
- [34] **G. Nandamuri, S. Roumimov, R. Solanki**, (2010) Chemical vapor deposition of graphene films, *Nanotechnology.*
- [35] **M.E. Ramón, A. Gupta, C. Corbet, D.A. Ferrer, H.C.P. Movva, G. Carpenter, L. Colombo, G. Bourianoff, M. Doczy, D. Akinwande, E. Tutuc, S.K. Banerjee**, (2011). CMOS-compatible synthesis of -large-area, high-mobility graphene by chemical vapor deposition of acetylene on cobalt thin films, *ACS Nano.*
- [36] **A.T. N'Diaye, J. Coraux, T.N. Plasa, C. Busse, T. Michely**, (2008). Structure of epitaxial graphene on Ir(111), *New J. Phys.*
- [37] **G.W. Cushing, V. Johánek, J.K. Navin, I. Harrison**, (2015). Graphene growth on Pt(111) by ethylene chemical vapor deposition at surface temperatures near 1000 K, *J. Phys. Chem. C.*
- [38] **X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff**, (2009).



- Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, *Science*. 324, 1312–1314.
- [39] **L. Gomez De Arco, Y. Zhang, A. Kumar, C. Zhou**, (2009). Synthesis, transfer, and devices of single- and few-layer graphene by chemical vapor deposition, *IEEE Trans. Nanotechnol.*
- [40] **Y. Yao, Z. Li, Z. Lin, K.S. Moon, J. Agar, C. Wong**, (2011). Controlled growth of multilayer, few-layer, and single-layer graphene on metal substrates, *J. Phys. Chem. C*. 115, 5232–5238.
- [41] **J. Campos-Delgado, A.R. Botello-Méndez, G. Algara-Siller, B. Hackens, T. Pardoen, U. Kaiser, M.S. Dresselhaus, J.C. Charlier, J.P. Raskin**, (2013). CVD synthesis of mono- and few-layer graphene using alcohols at low hydrogen concentration and atmospheric pressure, *Chem. Phys. Lett.* 584, 142–146.
- [42] **E. Beitler, Z. Sun, Z. Yan, Y. Zhu, J. Yao, J.M. Tour**, (2010). Growth of graphene from solid carbon sources, *Nature*. 468, 549–552.
- [43] **H.C. Lee, A.R. Mohamed, N.M.S. Hidayah, S.-P. Chai, C.W. Lai, W.-W. Liu, U. Hashim, C.H. Voon, C.-S. Khe**, (2016). Synthesis of Single layer Graphene: A Review of Recent Development, *Procedia Chem.* 19, 916–921.
- [44] **J.C. Hamilton, J.M. Blakely**, (1980). Carbon segregation to single crystal surfaces of Pt, Pd and Co, *Surf. Sci.* 91, 199–217.
- [45] **H. Zi-Pu, D.F. Ogletree, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai**, (1987). Leed theory for incommensurate overlayers: Application to graphite on Pt(111), *Surf. Sci.* 180, 433–459.
- [46] **S.-Y. Kwon, I. Petrov, V.B. Shenoy, S. Kodambaka, V. Petrova, C. V. Ciobanu, V. Gambin, J. Bareño**, (2009). Growth of Semiconducting Graphene on Palladium, *Nano Lett.* 9, 3985–3990.
- [47] **P.W. Sutter, J.I. Flege, E.A. Sutter**, (2008). Epitaxial graphene on ruthenium, *Nat. Mater.* 7, 406–411.
- [48] **J. Coraux, A.T. N'Diaye, C. Busse, T. Michely**, (2008). Structural coherency of graphene on Ir(111), *Nano Lett.* 8, 565–570.
- [49] **A.N. Obraztsov, E.A. Obraztsova, A. V. Tyurnina, A.A. Zolotukhin**, (2007). Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness, *Carbon N. Y.* 45, 2017–2021.
- [50] **A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, K. Jing**, (2009). Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition, *Nano Lett.* 9, 30–35.
- [51] **K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.H. Ahn, P. Kim, J.Y. Choi, B.H. Hong**, (2009). Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature*. 457, 706–710.
- [52] **W. Cai, A.L. Moore, Y. Zhu, X. Li, S. Chen, L. Shi, R.S. Ruoff**, (2010). Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition, *Nano Lett.* 10, 1645–1651.
- [53] **R.S. Edwards, K.S. Coleman**, (2013). Graphene synthesis: Relationship to applications, *Nanoscale*. 5, 38–51.
- [54] **J.S. Bunch, S.S. Verbridge, J.S. Alden, A.M. Van Der Zande, J.M. Parpia, H.G. Craighead, P.L. McEuen**, (2008). Impermeable atomic

- membranes from graphene sheets, *Nano Lett.* 8, 2458–2462.
- [55] **C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone**, (2008). Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science*. 321, 385–388.
- [56] **N.M.R. Peres, A.N. Grigorenko, T.J. Booth, A.K. Geim, K.S. Novoselov, T. Stauber, P. Blake, R.R. Nair**, (2008). Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene, *Science*. 320, 1308.
- [57] **K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer**, (2008). Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Commun.*
- [58] **A.A. Balandin, W. Bao, I. Calizo, F. Miao, D. Teweldebrhan, C.N. Lau, S. Ghosh**, (2008). Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene, *Nano Lett.* 8, 902–907.
- [59] **Y. Fu, N. Nabiollahi, T. Wang, S. Wang, Z. Hu, B. Carlberg, Y. Zhang, X. Wang, J. Liu**, (2012). A complete carbon-nanotube-based on-chip cooling solution with very high heat dissipation capacity, *Nanotechnology*.
- [60] **V. Lysenko, S. Perichon, B. Remaki, D. Barbier, B. Champagnon**, (1999). Thermal conductivity of thick meso-porous silicon layers by micro Raman scattering, *J. Appl. Phys.* 86, 6841–6846.
- [61] **V. Lysenko, C. Populaire, D. Barbier, H. Artmann, B. Remaki, T. Pannek**, (2003). On mechanical properties of nanostructured meso-porous silicon, *Appl. Phys. Lett.* 83, 1370–1372.
- [62] **A. Barua, M.S. Hossain, K.I. Masood, S. Subrina**, (2012). Thermal Management in 3-D Integrated Circuits with Graphene Heat Spreaders, *Phys. Procedia*.
- [63] **K.S. Grishakov, V.F. Elesin, R. V. Ryzhuk, N.I. Kargin, S. V. Minnebaev**, (2015). Effect of diamond and graphene heat spreaders on characteristics of AlGaIn/GaN HEMT, *Phys. Procedia*.
- [64] **K. Jagannadham**, (2012). Thermal conductivity of copper-graphene composite films synthesized by electrochemical deposition with exfoliated graphene platelets, *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*
- [65] **Z. Gao, Y. Zhang, Y. Fu, M.M.F. Yuen, J. Liu**, (2013). Thermal chemical vapor deposition grown graphene heat spreader for thermal management of hot spots, *Carbon N. Y.*
- [66] **P. Goli, H. Ning, X. Li, C.Y. Lu, K.S. Novoselov, A.A. Balandin**, (2014). Thermal properties of graphene-copper-graphene heterogeneous films, *Nano Lett.*
- [67] **M. Wang, W. Xiong, A. Zhamu, B.Z. Jang**, (2013). Integrated graphene film heat spreader for display devices.
- [68] **M. Teodorczyk, T.E. Dabrowska, M. Jakubowska, A. Malag, A. Mlozniak**, (2014). Method of manufacturing a spacer - graphene heat-spreader, in electronic power devices, especially in laser diodes.
- [69] **Y.-J. Lin, A. Zhamu, B.Z. Jang**, (2014). Nano graphene platelet-reinforced composite heat sinks and process for producing same.
- [70] **L. Provence Technology (Shenzhen) Co.**, (2015). Graphene coating, graphene cooling fin and manufacturing methods of graphene coating and

- graphene cooling fin.
- [71] **A. Zhamu, M. Wang, W. Xiong, B.Z. Jang, L. Yi-jun**, (2014). Unitary graphene material-based integrated finned heat sink.
  - [72] **M.M.F. Yuen, X. Zhang, K.K. Yeung, Z. Gao, K. Zhang, M. Zhang, H. Xu**, (2014). Three Dimensional Interconnected Porous Graphene-Based Thermal Interface Materials.
  - [73] **V. Tilak, K.R. Nagarkar, L. Tsakalakos, T.G. Wetzel**, (2010). Thermal management system with graphene-based thermal interface material.
  - [74] **A.A. Balandin, D. Kotchetkov, S. Ghosh**, (2010). Lateral graphene heat spreaders for electronic and optoelectronic devices and circuits.
  - [75] **C.H. Zweben, R.A. Mogle, B.T.J. Rodini, C.L. Thaw**, (1989). Low-thermal expansion, heat conducting laminates having layers of metal and reinforced polymer matrix composite.
  - [76] **R.I. Jaffee**, (1969). Sandwich structures and method.
  - [77] **A. Chiba, S. Shimizu, K. Kuniya, J. Onuki**, (1984). Stacked structure having matrix fibered composite layers and a metal layer.
  - [78] **R.G. Lutz, W.P. Gergen**, (1984). High heat metal-polymer laminate.
  - [79] **T. Iida**, (1985). Copper-foiled laminate for base plate.
  - [80] **J.J. Kibler, T.G. Cassin**, (1994). High conductivity hydrid material for thermal management.
  - [81] **J. Renteria, S. Legedza, R. Salgado, M.P. Balandin, S. Ramirez, M. Saadah, F. Kargar, A.A. Balandin**, (2015). Magnetically-functionalized self aligning graphene fillers for high-efficiency thermal management applications, *Mater. Des.* 88, 214–221.
  - [82] **M.T. Pettes, H. Ji, R.S. Ruoff, L. Shi**, (2012). Thermal transport in three dimensional foam architectures of few-layer graphene and ultrathin graphite, *Nano Lett.* 12, 2959–2964.
  - [83] **B. V. Antohe, J.L. Lage, D.C. Price, R.M. Weber**, (1996). Numerical characterization of micro heat exchangers using experimentally tested porous aluminum layers, *Int. J. Heat Fluid Flow.* 17, 594–603.
  - [84] **T. Kim, C.Y. Zhao, T.J. Lu, H.P. Hodson**, Convective heat dissipation with lattice-frame materials, *Mech. Mater.* 36 (2004) 767–780.
  - [85] **I. Ghosh**, (2009). How Good Is Open-Cell Metal Foam as Heat Transfer Surface?, *J. Heat Transfer.* 131, 101004.
  - [86] **S.Y. Kim, J.W. Paek, B.H. Kang**, (2003). Thermal performance of aluminum foam heat sinks by forced air cooling, *IEEE Trans. Components Packag. Technol.* 26 (2003) 262–267.
  - [87] **Y. Lee, H. Xie, R.L. Majahan**, (1993). Cooling of a FCHIP Package With 100 W, 1 cm<sup>2</sup> Chip, ASME Int. Electron. Packag. Conf. Binghamton, NY, USA, 09/29-10/02/93, pp. 419–423.
  - [88] **P. Trinsoutrot, H. Vergnes, B. Caussat**, (2014). Three dimensional graphene synthesis on nickel foam by chemical vapor deposition from ethylene, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 179, 12–16.
  - [89] **Y. Zheng, G. He, Y. Zhang, F.Y. Xiao, W.G. Xu, S.X. Lu, Y.Y. Cheng**, (2018). Fabrication of graphene/polydopamine/copper foam composite material and its application as supercapacitor electrode, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 292, 012086.
  - [90] **F. García-Moreno**, (2016). Commercial applications of metal foams: Their

- properties and production, *Materials (Basel)*. 9, 20–24.
- [91] **Z. Zak Fang**, (2010). Sintering of Advanced Materials.
- [92] **H. Rho, S. Lee, S. Bae, T.W. Kim, D. Su Lee, H. Jung Lee, J. Yeon Hwang, T. Jeong, S. Kim, J.S. Ha, S. Hyun Lee**, (2015). Three-Dimensional Porous Copper-Graphene Heterostructures with Durability and High Heat Dissipation Performance, *Sci. Rep.* 5, 1–7.
- [93] **H. Rho, Y.S. Jang, S. Kim, S. Bae, T.W. Kim, D.S. Lee, J.S. Ha, S.H. Lee**, (2017). Porous copper-graphene heterostructures for cooling of electronic devices, *Nanoscale*. 9, 7565–7569.
- [94] **D. Şenyıldız**, (2018). *Bakır yüzeyinde kimyasal buhardan çöktürme yöntemi ile grafen büyütmede süreç parametrelerinin etkilerinin araştırılması* (yüksek lisans tezi), Adres: <http://etu.edu.tr/>
- [95] **K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud, I.A. Aksay, R. Car, Kudin**, (2008). Raman of graphene oxide and functionalized graphene, *Nanoletters*, 1–6.
- [96] **J. Bin Wu, M.L. Lin, X. Cong, H.N. Liu, P.H. Tan**, (2018). Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices, *Chem. Soc. Rev.* 47, 1822–1873.
- [97] **A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim**, (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Phys. Rev. Lett.* 97, 1–4.
- [98] **I. Calizo, A.A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C.N. Lau**, (2007). Temperature dependence of the raman spectra of graphene and graphene multilayers, *Nano Lett.* 7, 2645–2649.
- [99] **L. Wang, J. Zhao, Y.Y. Sun, S.B. Zhang**, (2011). Characteristics of Raman spectra for graphene oxide from ab initio simulations, *J. Chem. Phys.* 135.
- [100] **W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott**, (1961). Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity, *J. Appl. Phys.* 32, 1679–1684.
- [101] **S.F. Corbin, D.M. Turriff**, (2012). Thermal Diffusivity by The Laser Flash Technique, *Charact. Mater.*
- [102] **S. Jin, Q. Gao, X. Zeng, R. Zhang, K. Liu, X. Shao, M. Jin**, (2015). Effects of reduction methods on the structure and thermal conductivity of free standing reduced graphene oxide films, *Diam. Relat. Mater.*
- [103] **D. Senyildiz, O.T. Ogurtani, G. Cambaz Buke**, (2017). The effects of acid pretreatment and surface stresses on the evolution of impurity clusters and graphene formation on Cu foil, *Appl. Surf. Sci.* 425, 873-878.
- [104] **L. Gao, J.R. Guest, N.P.** (2010). Guisinger, Epitaxial graphene on Cu(111), *Nano Lett.* 10, 3512–3516.
- [105] **L. Zhao, K.T. Rim, H. Zhou, R. He, T.F. Heinz, A. Pinczuk, G.W. Flynn, A.N. Pasupathy**, (2011). Influence of copper crystal surface on the CVD growth of large area monolayer graphene, *Solid State Commun.* 151, 509–513.
- [106] **S. Nie, J.M. Wofford, N.C. Bartelt, O.D. Dubon, K.F. McCarty**, (2011). Origin of the mosaicity in graphene grown on Cu(111), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 84, 1–7.

- [107] **M.M. Sadeghi, I. Jo, L. Shi**, (2013). Phonon-interface scattering in multilayer graphene on an amorphous support, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110,16321-16326.
- [108] **J. Lobos, S. Suzuki, H. Utsunomiya, H. Nakajima, M.A. Rodrigez-Perez**, (2012). Strengthening of lotus-type porous copper by ECAE process, *J. Mater. Process. Technol.* 212, 2007–2011.
- [109] **K.P. Sharma, S.M. Shinde, M.S. Rosmi, S. Sharma, G. Kalita, M. Tanemura**, (2016). Effect of copper foil annealing process on large graphene domain growth by solid source-based chemical vapor deposition, *J. Mater. Sci.* 51, 7220–7228.
- [110] **R.L. Coble**, (1961). Sintering crystalline solids. I. intermediate and final state diffusion models, *J. Appl. Phys.* 32, 787–792.
- [111] **S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller**, (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319.
- [112] **J. Rouquerol, G. V. Baron, R. Denoyel, H. Giesche, J. Groen, P. Klobes, P. Levitz, A. V. Neimark, S. Rigby, R. Skudas, K. Sing, M. Thommes, K. Unger**, (2012). The characterization of macroporous solids: An overview of the methodology, *Microporous Mesoporous Mater.* 154 2-6.
- [113] **H.J. Xu, L. Gong, C.Y. Zhao, Y.H. Yang, Z.G. Xu**, (2015). Analytical considerations of local thermal non-equilibrium conditions for thermal transport in metal foams, *Int. J. Therm. Sci.* 95, 73–87.
- [114] **P.I.B.G.B. Pelissari, R.A. Angélico, V.R. Salvini, D.O. Vivaldini, V.C. Pandolfelli**, (2017). Analysis and modeling of the pore size effect on the thermal conductivity of alumina foams for high temperature applications, *Ceram. Int.* 43, 13356–13363.
- [115] **V. Sharma, Y. Jain, M. Kumari, R. Gupta, S.K. Sharma, K. Sachdev**, (2017). Synthesis and Characterization of Graphene Oxide (GO) and Reduced Graphene Oxide (rGO) for Gas Sensing Application, *Macromol. Symp.* 376, 1–5.
- [116] **S. Pei, H.M. Cheng**, (2012). The reduction of graphene oxide, *Carbon N. Y.* 50, 3210–3228.



## **EKLER**

EK 1: Grafen-bakır lamine yapıların termal analiz sonuçları

EK 2: Grafen-bakır gözenekli yapıların termal analiz sonuçları

EK 3: Grafen-bakır gözenekli yapıların DSC analiz sonuçları

EK 4: GO katkılı gözenekli yapıların termal analiz sonuçları

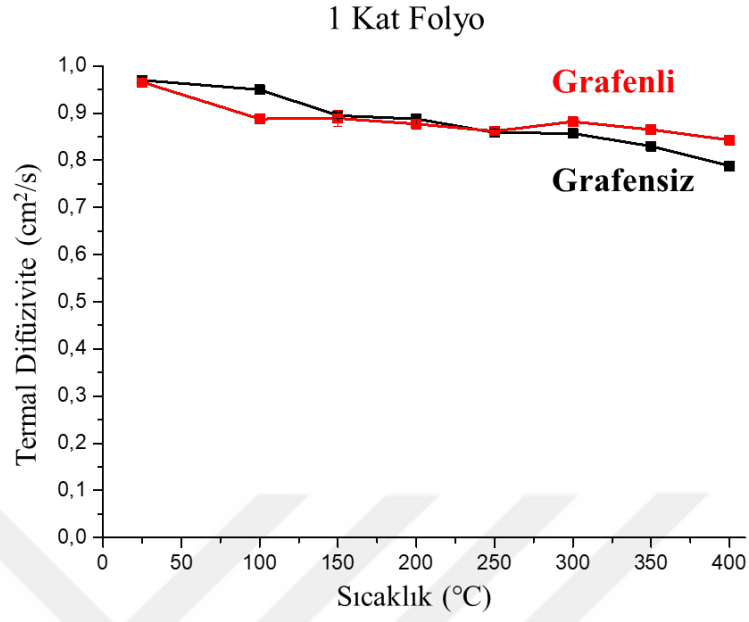


**EK 1**

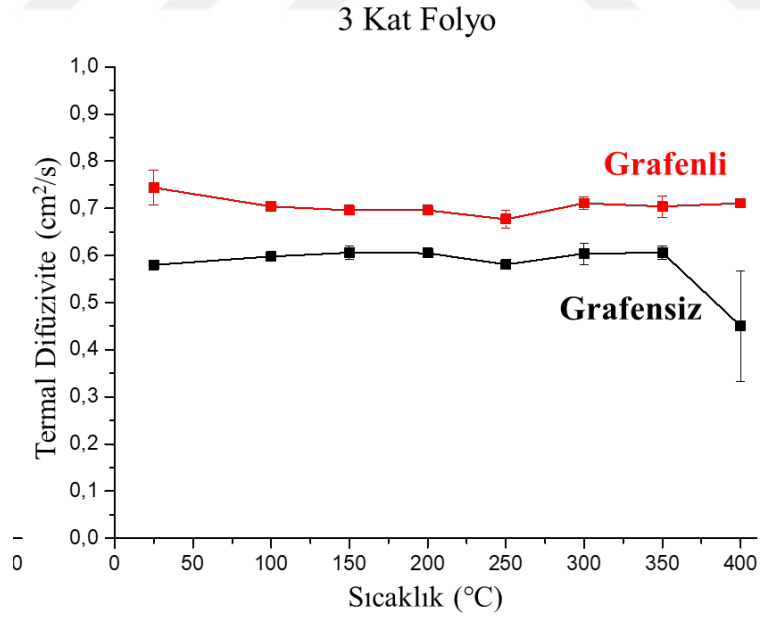
Çizelge Ek 1.1: Grafen-bakır lamine yapıların oda sıcaklığından 400 °C'ye kadar 50 °C'lik adımlarda alınmış termal difüzyon değerleri.

Sıcaklık (°C)	Termal Difüzyon (cm <sup>2</sup> /s)					
	1 kat Cu		3 kat Cu		5 kat Cu	
	Grafensiz	Grafenli	Grafensiz	Grafenli	Grafensiz	Grafenli
25	0.97	0.97	0.58	0.74	0.52	0.49
100	0.95	0.89	0.60	0.70	0.50	0.50
150	0.90	0.89	0.61	0.70	0.52	0.49
200	0.89	0.88	0.61	0.70	0.58	0.49
250	0.86	0.86	0.58	0.68	0.57	0.48
300	0.86	0.88	0.60	0.71	0.61	0.50
350	0.83	0.87	0.61	0.70	0.62	0.51
400	0.79	0.84	0.45	0.71	0.53	0.52



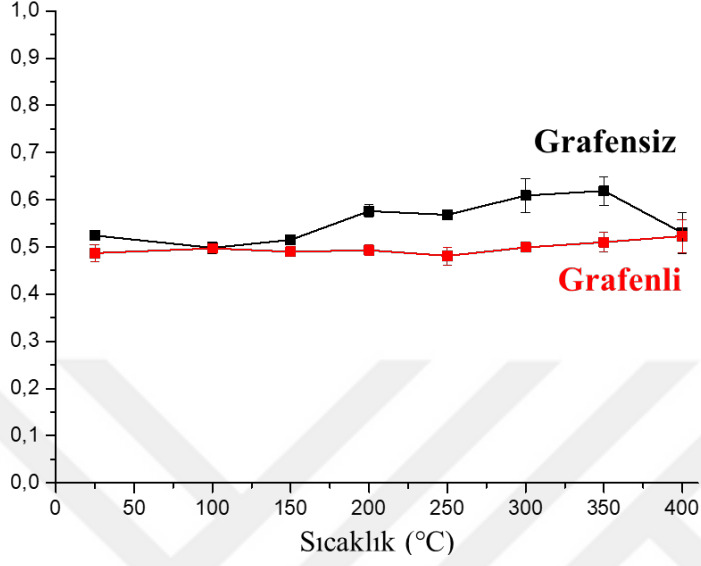


Şekil Ek 1.1: Tek katmanlı folyoların oda sıcaklığından 400 °C'ye kadar 50 °C'lik adımlarda alınmış termal difüzyivite değerlerinin grafiği.



Şekil Ek 1.2: Üç katmanlı folyoların oda sıcaklığından 400 °C'ye kadar 50 °C'lik adımlarda alınmış termal difüzyivite değerlerinin grafiği.

### 5 Kat Folyo

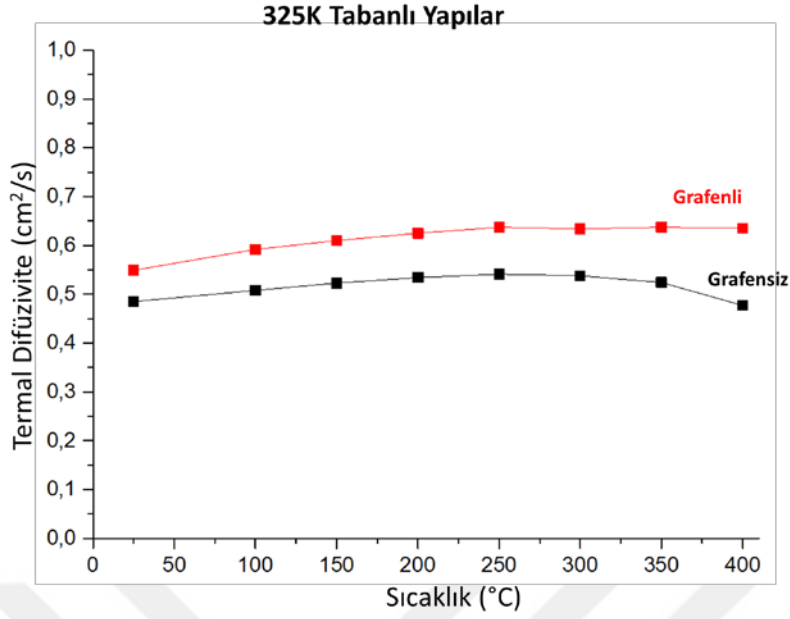


Şekil Ek 1.3: Beş katmanlı folyoların oda sıcaklığından 400 °C'ye kadar 50 °C'lik adımlarda alınmış termal difüzyon hızı değerlerinin grafiği.

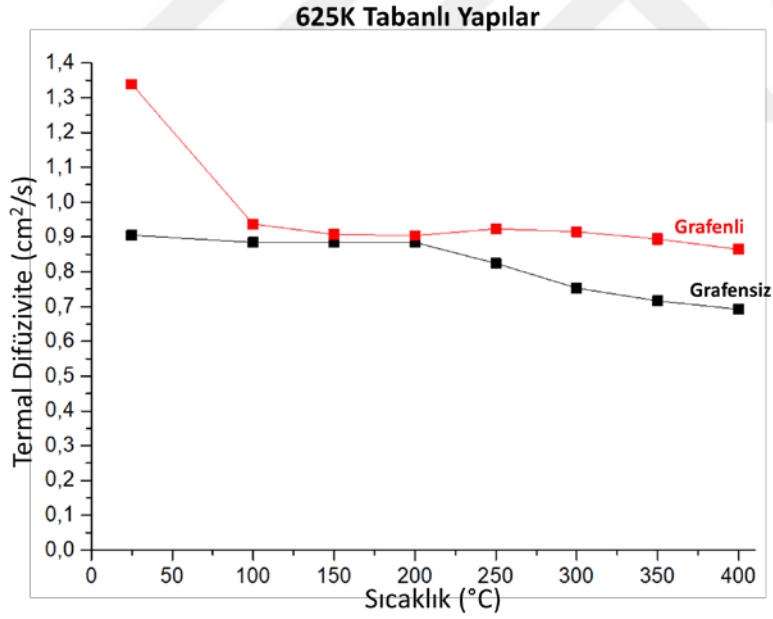
## EK 2

Çizelge Ek 2.1: Grafen-bakır gözenekli yapıların oda sıcaklığından 400 °C'ye kadar 50 °C'lik adımlarda alınmış termal difüzyon değerleri.

Sıcaklık (°C)	Termal Difüzyon (cm <sup>2</sup> /s)			
	325K		625K	
	Grafensiz	Grafenli	Grafensiz	Grafenli
25	0.49	0.55	0.91	1.34
100	0.51	0.59	0.88	0.94
150	0.52	0.61	0.88	0.91
200	0.53	0.63	0.88	0.90
250	0.54	0.64	0.82	0.92
300	0.54	0.63	0.75	0.92
350	0.52	0.64	0.72	0.89
400	0.48	0.64	0.69	0.86



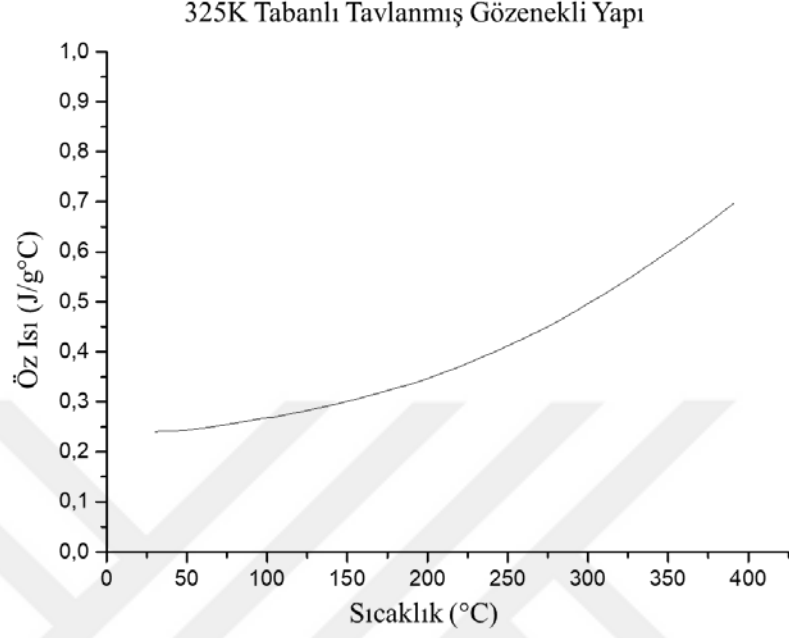
Şekil Ek 2.1: 325K tabanlı yapıların oda sıcaklığından 400 °C'ye kadar 50 °C'lik adımlarda alınmış termal difüzyivite değerlerinin grafiği.



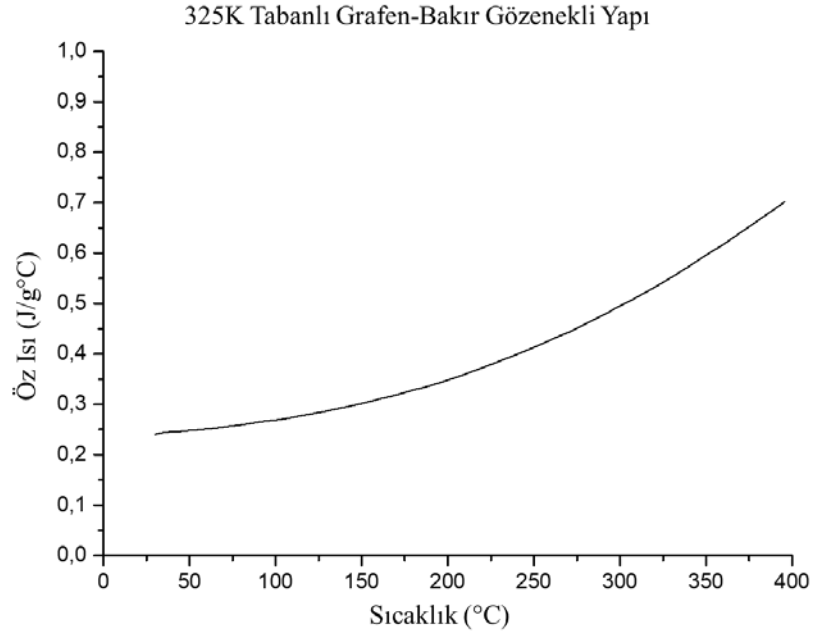
Şekil Ek 2.2: 625K tabanlı yapıların oda sıcaklığından 400 °C'ye kadar 50 °C'lik adımlarda alınmış termal difüzyivite değerlerinin grafiği.

### EK 3

325K ve 625K tabanlı yapıların DSC analizleri oda sıcaklığı ile 400 °C arasında 10°C/dakika ısıtma hızıyla yapılmıştır.

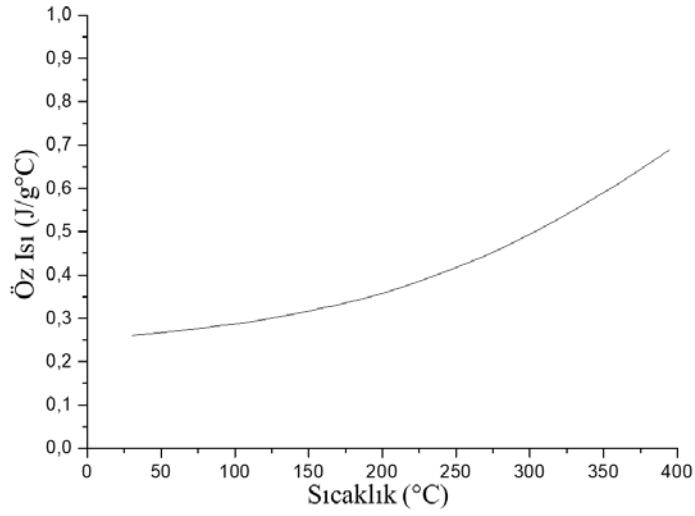


Şekil Ek 3.1: 325K tabanlı tavlanmış gözenekli yapıların oda sıcaklığından 400 °C'ye kadar 10 °C'lik adımlarda alınmış öz ısı değerlerinin grafiği.



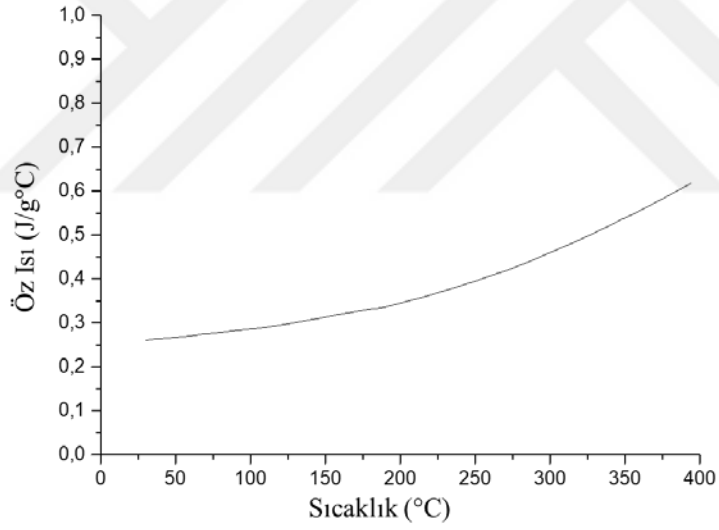
Şekil Ek 3.2: 325K tabanlı grafen-bakır gözenekli yapıların oda sıcaklığından 400 °C'ye kadar 10 °C'lik adımlarda alınmış öz ısı değerlerinin grafiği.

625K Tabanlı Tavlanmış Gözenekli Yapı



Şekil Ek 3.3: 625K tabanlı tavlanmış gözenekli yapıların oda sıcaklığından 400 °C'ye kadar 10 °C'lik adımlarda alınmış öz ısı değerlerinin grafiği.

625K Tabanlı Grafen-Bakır Gözenekli Yapı

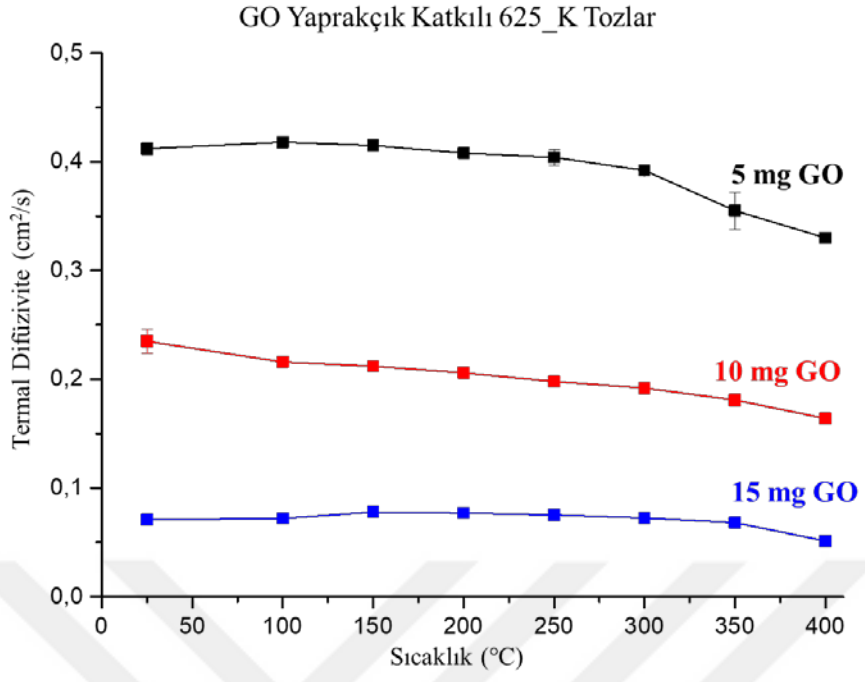


Şekil Ek 3.4: 625K tabanlı grafen-bakır gözenekli yapıların oda sıcaklığından 400 °C'ye kadar 10 °C'lik adımlarda alınmış öz ısı değerlerinin grafiği.

#### EK 4

Çizelge Ek 4.1: GO yaprakçık katkılı grafen-bakır gözenekli yapıların oda sıcaklığından 400 °C'ye kadar 50 °C'lik adımlarda alınmış termal difüzyon değerleri.

Sıcaklık (°C)	Termal Difüzyon (cm <sup>2</sup> /s)		
	5 mg GO	10 mg GO	15 mg GO
25	0.41	0.24	0.07
100	0.42	0.22	0.07
150	0.42	0.21	0.08
200	0.41	0.21	0.08
250	0.40	0.20	0.08
300	0.39	0.19	0.07
350	0.36	0.18	0.07
400	0.33	0.16	0.05



Şekil Ek 4.1: GO yaprakçık katkılı grafen-bakır gözenekli yapıların oda sıcaklığından 400 °C'ye kadar 50 °C'lik adımlarda alınmış termal difüzyon hızı değerlerinin grafiği.



## ÖZ GEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : Ömer Refet Çaylan  
**Uyruğu** : Türkiye Cumhuriyeti  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 09.01.1992 / ANKARA TÜRKİYE  
**E-posta** : [omercaylan@hotmail.com](mailto:omercaylan@hotmail.com)

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Yüksek Lisans** : 2019, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mikro ve Nanoteknoloji
- **Lisans** : 2015, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

Yıl	Kurum	Görev
2018-2019	TOBB ETÜ	Tam Burslu Yüksek Lisans Öğrencisi
2016-2018	TOBB ETÜ	Proje Burslu Yüksek Lisans Öğrencisi
2016	INNOSYS	Ar-Ge Mühendisi
2012-2015	NÖROMEDİKAL	Uluslar Arası İlişkiler Direktörü

**YABANCI DİL:** İngilizce

### TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Caner, A., Ergin, B., Incecik, B., Turkoglu, T., **Çaylan, O.**, Senyildiz, D., Kaymakci, O., Buke, G. C., “Preparation of GO/PLA Nanocomposites and Investigation of Their Mechanical Behavior”, MRS 2018 Fall Meeting, November 2018, Boston, USA.
- Caner, A., Ergin, B., Incecik, B., Turkoglu, T., **Çaylan, O.**, Senyildiz, D., Kaymakci, O., Buke, G. C., “Graphene and Graphene Oxide Synthesis, Characterization and Mechanical Properties”, 14<sup>th</sup> Nanoscience & Nanotechnology Conference, October 2018, İzmir, Turkey.

- **Caylan, O.**, Senyildiz, D., Buke, Z. G., “Formation and Characterization of Graphene-Cu Nanocomposites and High Surface Area Graphene Foams”, MRS 2018 Spring Meeting, April 2018, Phoenix, USA.
- Senyildiz, D., **Caylan, O.**, Ogurtanı, O. T., Buke, Z. G., “Wrinkling of Graphene”, MRS 2018 Spring Meeting, April 2018, Phoenix, USA.
- **Caylan, O.**, Senyildiz, D., Buke, Z. G., “Comparison of Graphene Growth on Different Copper Substrates via CVD”, 13<sup>th</sup> Nanoscience & Nanotechnology Conference, October 2017, Antalya, Turkey.
- Senyildiz, D., **Caylan, O.**, Kaygusuz, I., Ogurtani, O. T., Buke, Z. G., “Graphene Growth on Cu Foil via CVD - Acid Pretreatment Effect”, 13<sup>th</sup> Nanoscience & Nanotechnology Conference, October 2017, Antalya, Turkey.

