



# **Grafen – Bakır Lamine Yapılı Isı Dağıtıcı Plaka Geliştirilmesi**

**Program Kodu: 1005**

**Proje No: 216M042**

Proje Yürütücüsü:  
**Doç. Dr. Göknur (Cambaz) BÜKE**

Araştırmacı:

Dr. Öğr. Üyesi Ersin Emre ÖREN

Bursiyer(ler):

Ömer Refet ÇAYLAN

Büşra DEMİR

ŞUBAT 2019  
ANKARA

## Önsöz

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

Bu projede, Aselsan'da aktif olarak elektronik kartlarda kullanılmakta olan bakır ısı dağıtıcının yerine; Grafen-Cu lamine yapı önerilmiş, bu kapsamda, projenin ilk kısmında ayrıntılı şekilde Kimyasal Buhardan Çöktürme (KBCÇ) ile Cu yüzeyinde grafen oluşumu çalışılmış, üretilen yapıların yapısal karakterizasyonu optik mikroskop (OM), taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), enerji dağılımı spektrometresi (EDS), x-ray difraktometresi (XRD), Raman Spektroskopisi kullanılarak kapsamlı bir şekilde çalışılmış; grafen büyüme mekanizmaları belirlenmiş ve kaliteli grafen büyütme parametreleri başarılı bir şekilde optimize edilmiştir. Elde edilen yapıların termal performansı hem teorik hem de deneysel çalışmalarla incelenmiştir. Elde edilen veriler ışığında lamine yapıya ek olarak, termal performansı iyileştirme yönünde, Grafen-Cu Köpük ve Cu-Grafen Sandviç olmak üzere iki tane daha yenilikçi yapı tasarımı üzerine çalışmalar yapılmıştır.

Bu proje kapsamında yapılan çalışmaların çıktıları aşağıda tablo halinde ayrıntılı şekilde verilmiştir. Tablodan da görülebileceği gibi, bu projeden iki makale yayımlanmış; sonuçlar, alanında önemli konferanslarda davetli, sözlü ve poster sunumları ile paylaşılmış ve paylaşılmaya devam etmektedir. Bu proje kapsamında Aselsan ile çalışmalar ve toplantılar sırasında işbirlikleri ilerletilmiş, özellikle bu proje kapsamında çalışılan Grafen-Cu Köpük yapılarıdaki iyi sonuçlar bu kapsamda 1003 Projesi olarak Roketsan'ın da eklenmesiyle TÜBİTAK'a sunulmuştur. Ayrıca bu projede bursiyer olarak çalışan Ömer Refet Çaylan, Nisan 2019'da, bu projeden elde ettiği sonuçlar ile "Grafen-Bakır Heteroyapıların Üretimi, Karakterizasyonu ve Isı Dağıtım Performanslarının İncelenmesi" başlıklı Yüksek Lisans Tezini başarıyla sunmuştur. Bu proje, TÜBİTAK (216M042) tarafından desteklenmiştir.

Tablo 1 Proje çıktılarının özeti

Çıktı türü	Yazarlar	Başlık	Yayın yeri	Durumu
Davetli Konuşma	D.Senyildiz, T.Ogurtani, G.Buke	Understanding And Controlling The Form. of Graphene on Cu Foil - The Effect of Impurity Diffusion	13th Int. Conf. on Diffusion in Solids and Liquids (DSL), Viyena	Sunuldu
Sözlü sunum	D.Senyildiz, O.Caylan, T.Ogurtani, G.Buke	Graphene Growth on Cu Foil via CVD - Acid Pretreatment Effect	NanoTR13, Antalya	Sunuldu
Sözlü sunum	O. Caylan, D.Senyildiz, G.Buke	Comparison of Graphene Growth on Different Cu Subst. via CVD	NanoTR13, Antalya	Sunuldu
Davetli Konuşma	G.Buke	Grafen Teknolojileri ve Savunma Uygulamaları	SSM Malzeme Tekn. Paneli, Ankara (16 Kasım 2017)	Sunuldu
Davetli Konuşma	G.Buke	Grafen ve Savunma Uygulamaları	Genelkurmay Başk. (23.02.18)	Sunuldu
SCI Yayın	D. Senyildiz, T.Ogurtani, G.Buke	The effects of acid pretreatm.& surf. stresses on the evolution of impurity clusters and graphene form. on Cu foil	Applied Surface Science	Yayımlandı
SCI Yayın	T. Ogurtani, D.Senyildiz, G.Buke	Wrinkling of graphene because of the thermal expansion mismatch between graphene and copper	Surface and Interface Analysis	Yayımlandı
Sözlü Sunum	D.Senyildiz, O.Caylan, T.Ogurtani, G.Buke	Wrinkling of graphene on copper	MRS, Phoenix	Sunuldu
Poster Sunumu	O. Caylan, D.Senyildiz, G.Buke	Form.&Charact. of Graphene-Cu Nanocomp. and High Surface Area Graphene Foams	MRS, Phoenix	Sunuldu
Poster Sunumu	D. Senyildiz, G. Buke, T. Ogurtani	Wrinkling of Graphene Synthesized on Copper via CVD	NanoTR14, İzmir	Sunuldu
Sözlü Sunum	O. Caylan, B. Demir, vd	The Effect of Graphene on Thermal Properties of Copper	NanoTR14, İzmir	Sunuldu
Sunum ve Bildiri	O. Caylan, B. Demir, E. Ören, T. Köktürk, G. Buke	Graphene / Copper Foam for Thermal Management	NATO - AVT 304 Graphene Tech. & App. for Defense (Uzmanlar Toplantısı) EKİM 2019, Norveç	Özet Gönderildi
1003 Proje Önerisi	G. Buke, Roketsan, Aselsan	EMI Kalkanlama ve Isı Dağıtım Uygulamalarına Yön. Grafen Kapsüllü Metal Tozların Sent. ve Karakt.	TÜBİTAK Öncelikli Alanlar (Grafen ve benzeri 2B malz.)	1. Aş. geçildi, 2. Aşama değerlendirilmedi
Yüksek Lisans Tezi	O. Caylan, Tez Danış: G. Buke	Grafen-Bakır Heteroyapıların Üretimi, Karakterizasyonu ve Isı Dağıtım Performanslarının İncelenmesi	TOBB ETÜ MNT	Plan: Nisan 2019

## İçindekiler

Özet .....	1
1. Giriş.....	3
2. Literatür Özeti.....	4
3. Gereç ve Yöntemler .....	9
3.1 Kimyasal Buhardan Çöktürme Yöntemi ile Bakır Folyo Üzerinde Grafen Sentezi ve Karakterizasyonu .....	9
3.2 Grafen-Cu ısı dağıtıcı plaka sisteminde ısı dağılımlarının modellenmesi .....	11
3.3 Grafen-Cu Lamine Yapıların Oluşturulması .....	13
3.4 Termal Testler .....	13
4. Bulgular ve Tartışma .....	15
4.1 Bakır Folyo Üzerinde Grafen Sentezi ve Karakterizasyonu .....	15
4.1.1 Asit ile ön temizliğin ve yüzey streslerinin hidrojen ile tavlama sırasında yüzeydeki safsızlık kümelerinin davranışı üzerindeki etkileri .....	15
4.1.2 Asit ile ön temizlemenin ve yüzey streslerinin grafen morfolojisi üzerindeki etkileri .....	18
4.1.3 Grafen ve bakır arasındaki termal genleşme katsayısı farkından kaynaklanan grafen kırışması .....	22
4.2 Grafen-Cu Lamine Yapılar .....	26
4.3 Grafen-Cu ısı dağıtıcı plaka sisteminde hesaplamalı metotlar .....	28
4.4 Termal Test Analizleri.....	32
4.5 Bu Projeden Elde Edilen Veriler ve Sonuçlar Işığında Önerilen Yeni Malzeme Tasarımları .....	36
4.5.1 Gözenekli Grafen-Cu Yapıların Oluşturulması, Karakterizasyonu ve Isı Dağıtma Performanslarının Araştırılması .....	36
4.5.2 Cu-Grafen Sandviç Yapıların Tasarımı.....	39
5. Sonuç.....	40
6. Referanslar.....	1

## Tablo ve Şekil Başlıkları

Tablo 1 Proje çıktılarının özeti .....	iii
Tablo 2 Ticari olarak bulunan yüksek termal iletkenliğe sahip ısı dağıtıcılar .....	8
Tablo 3 Grafit aparat ile oda sıcaklığında alınan değerlerin literatür değerleri ile karşılaştırılması .....	34
Tablo 4 1,3 ve 5 Katmanlı grafensiz ve grafenli Cu folyoların düzlem boyunca (//) ölçülmüş sıcaklığa bağlı termal difüzyon hızları .....	35
Şekil 2.1 Yaygın olarak elektronik kartlarda kullanılan entegre devrenin konfigürasyonunu gösteren şematik çizim .....	4
Şekil 2.2 (a) Transistör uygulamalarında az katmanlı grafen (Few Layer Graphene – FLG) yorgan uygulamasının şematik gösterimi (b) sıcaklığa etkisi.....	6
Şekil 2.3 Bakırın yüzeyinde grafen oluşumu öncesi ve sonrası farklı aşamalarındaki (a) mikroyapının optik ve elektron mikroskop görüntüleri, (b) termal iletkenlik ölçüm sonuçları (Goli, P. vd., 2014).....	6
Şekil 2.4 Elektronik ve optoelektronik aygıtlar için, “silicon-on-insulator” (SOI) teknolojisinde, ısı dağıtıcı olarak grafen kullanımı.....	7
Şekil 2.5 Proje konusuyla ilgili olarak alınan patentlerden bazı örnekler ve önerilen proje kapsamında geliştirilmesi planlananapıdan farklılıklarının şematik olarak gösterimi (a) Metal-Polimer katmanlardan oluşan lamine yapı (Zweben, C. H. vd., 1989), (b) Piroolitik grafit - metal katmanlardan oluşan sandviç yapı (Kibler, J. J. ve Cassin, T. G., 1994).....	8
Şekil 3.1 Cu üzerinde grafen sentezi için kullanılacak olan, yürütücünün sorumlusu olduğu araştırma laboratuvarındaki, KBÇ sistemi.....	9
Şekil 3.2 Deneysel işlemler. (Senyildiz, D. vd., 2017) .....	10
Şekil 3.3 İşlemci (kırmızı) ve ısı dağıtıcı plakanın (Cu (Sarı)+ grafen (gri)) modellenmesi için kurulan ağ (mesh) sistemi (a) 3-boyutlu görünüm (b) sistemin işlemci tarafından görüntüsü (simülasyon bölgesi mavi tonla gösterilmiştir).....	12
Şekil 3.4 İşlemci (kırmızı) ve ısı dağıtıcı plakanın (Cu (Sarı)+ grafen (gri)) modellenmesi için kurulan geometri ve sonda bölgeleri.....	12
Şekil 3.5 (a) Optosense PCH-600D Isıtmalı Pres Cihazı, (b) 5 MPa basınç uygulanarak oluşturulan grafen-Cu lamine yapının Grafen folyo arasına yerleştirilmesi (c) KBÇ sisteminde, grafen folyo arasına yerleştirilmiş lamine yapının üzerine yerleştirilen bir yük ile baskı uygulanarak yüksek sıcaklıkta tavlama işlemine ait deney fotoğrafı.....	13
Şekil 3.6 Lazer Flaş Cihaz Şeması .....	14
Şekil 4.1 Asit ile ön temizlemenin etkisini yüksek sıcaklıkta hidrojen ile tavlama sonrasında farklı yüzey stres durumları için gösteren SEM görüntüleri. Asit ile temizlenmemiş numunelerin tavlama sonrasında (a) çekme, (b) düz, (c) basma yüzeyleri. (d), (e) ve (f) ise aynı sırayla asit ile temizlenmiş numunelerin tavlama sonrası yüzey görüntüleri. Senyildiz vd. (2017) .....	16
Şekil 4.2 (a) Bakır folyonun grafen folyo ile sarılması. (b) hidrojen ile tavlama sonrası bakır yüzeyinden; (c) grafen folyonun dış yüzeyinden alınan SEM görüntüleri ve EDAX % elementsel analiz sonuçları. Senyildiz vd. (2017) .....	17
Şekil 4.3 Asit ile temizlenmemiş numunelerin grafen büyütüldükten sonra (a) çekme, (b) düz ve (c) basma yüzeylerinin OM ve SEM görüntüleri. (d), (e) ve (f) ise aynı sırayla asit ile temizlenmiş numunelerin grafen büyütülmüş yüzey görüntüleri. Ölçek çizgisi 10 mikronu göstermektedir. Senyildiz vd. (2017).....	19
Şekil 4.4 Farklı temizlik ve stres durumlarına sahip yüzeylerden grafen büyütme sonrası alınan Raman spektrumları .....	20

Şekil 4.5 Yüzeyinde grafen büyütülmüş (a) sisteme açık ve (b) grafit silindir içine yerleştirilen bakır alttaşların SEM görüntüleri. ....	21
Şekil 4.6 Silisyum alttaş ve silisyum üzerine transfer edilen grafen filmin Raman spektrumu. ....	22
Şekil 4.7 Bakır folyo üzerinde büyütülen grafenin AFM (a) 3B, (b) Faz ve (c) yükseklik görüntüleri. (d), grafen kırışma kümelerinin görüldüğü (c)'de belirtilen alanın AFM yükseklik görüntüsü, (e) (d)'de A ile gösterilen çizginin yükseklik profili. Ogurtani vd. (2018) .....	24
Şekil 4.8 Bakır ve grafen arasındaki LTEC farkından kaynaklanan uyumsuzluk geriniminin 0-1300 K aralığındaki grafiği. Tek kristal bakır alttaşların [111], [100] ve [110] yüzeylerindeki grafenler için olan değerler ayrıca belirtilmiştir ve sırasıyla %-0.3, %-0.1 ve %-0.325'tir. Ogurtani vd. (2018) .....	25
Şekil 4.9 Bakır üzerinde grafen kırışıklıklarının 0-1233 K aralığındaki hesaplanmış dalga boyu ve genlik değerlerinin grafiği. Kırmızı ve mavi kare işaretler oda sıcaklığındaki genlik ve dalga boyunu ifade eder ve Şekil 4.7'de verilen AFM ölçüleriyle uyuşmaktadır. Ogurtani vd. (2018)	26
Şekil 4.10 Tavlama işlemi 400 °C'de 30 dakika yapıldıktan sonra (a) 3 katlı (b) 5 katlı yapıların ara kesit SEM görüntüsü .....	27
Şekil 4.11 KBÇ fırını içerisinde laminasyon işlemi için üretilmiş grafit kalıpların (a) şematik çizimi, (b) gerçek fotoğrafı. İçinde grafen-Cu katmanlarının olduğu Grafit kalıpların üzerine grafit blok ile yük oluşturularak laminasyon işleminin (c) şematik gösterimi ve (d) gerçek fotoğrafı .....	28
Şekil 4.12 Belirli bir zamanda sistemdeki ısı dağılımı grafikleri. (a) Bakır (b), (c) ve (d) sırası ile 1, 2 ve 3 ısı iletimi hızlı katman içeren sistem. (e) Tüm sistemlerin üst üste gösterimi iç taraftaki grafik kesikli çizgi ile gösterilen profil üzerindeki sıcaklık değerlerini göstermektedir.....	29
Şekil 4.13 Belirli bir zamanda 3-boyutlu sistemdeki ısı dağılımı grafikleri. (a) Bakır (b) 3 ısı iletimi hızlı katman içeren sistem. (c) ve (d) sistem içerisindeki yüksek ve düşük sıcaklık alanlarını göstermektedir. ....	30
Şekil 4.14 (a) P1 ve (b) P2 sondalarının işlemciye göre en alt (kırmızı), orta (mavi) ve en üst (yeşil) noktalarından alınan sıcaklık değerlerinin zamanla değişimi. Kesikli çizgiler saf Cu devamlı çizgiler hızlı katman içeren Cu. ....	30
Şekil 4.15 Belirli bir zamanda sistemdeki ısı dağılımı grafikleri. İç taraftaki grafik kesikli çizgi ile gösterilen profil üzerindeki sıcaklık değerlerini göstermektedir. ....	31
Şekil 4.16 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. ....	32
Şekil 4.17 Goli vd. (2014) nin üretmiş olduğu aparat ve grafen kaplı bakır folyonun yerleştirilmesi .....	33
Şekil 4.18 Jin vd. (2015) ait çalışmada üretilmiş aparat ve ölçüleri .....	33
Şekil 4.19 (a) Grafit aparata ait 3 boyutlu çizim, (b) Grafit aparata yerleştirilmiş 99,999% saflıkta alüminyum folyo ve (c) grafit aparat içerisindeki görüntüsü.....	34
Şekil 4.20 1,3 ve 5 Katmanlı grafensiz ve grafenli Cu folyoların düzlem boyunca (//) ölçülmüş sıcaklığa bağlı termal difüzyon değerleri .....	36
Şekil 4.21 Nanografi firmasından satın alınan Cu tozlar .....	36
Şekil 4.22 (a) Grafen-Cu köpüğün hazırlanışı, (b) Grafen-Cu köpüğün şematik gösterimi ve SEM mikrografları, (c) Gözenekli Cu üzerinde oluşan grafenin transfer sonrası Raman Spektrumu, (d) Grafenli ve grafensiz Cu köpüğün sıcaklığa bağlı olarak termal yayılım değerlerinin karşılaştırılması. ....	38
Şekil 4.23 Sonuçlar ışığında ileriye dönük çalışılması önerilen Cu-Grafen Sandviç yapı .....	39

## Özet

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 proje kapsamında, Aselsan'da aktif olarak elektronik kartlarda kullanılmakta olan bakır ısı dağıtıcının yerine; yanal yöndeki ısı iletimi artırılarak ısı dağıtıcının tüm alanının efektif bir şekilde kullanımını sağlayacak, yenilikçi bir malzeme geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda, Grafen-Cu lamine yapı tasarımı önerilmiştir. Bunun için öncelikle geniş kapsamda 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 (KBCÇ) yöntemi ile grafenin iki boyutlu çekirdeklenme ve büyüme mekanizması belirlenerek, bakır folyo yüzeyinde olabildiğince sürekli ve kaliteli grafen sentezi için parametreler başarıyla optimize edilmiştir. Öte yandan, hesaplamalı yöntemler ve deneysel termal ölçümler sonucunda Grafen-Cu lamine yapısında grafenin sistemde Cu katmana göre çok ince kalmasından dolayı, termal iletimde beklenen artışı sağlayamadığı görülmüştür. Böylece çalışmalardan edinilen bilgi ışığında Grafen-Cu Köpük ve Cu-Grafen Sandviç olmak üzere iki yeni yapı tasarımı önerilmiş, bunlardan Grafen-Cu Köpük sentezi, karakterizasyonu ayrıntılı şekilde çalışılarak, termal ölçümleri gerçekleştirilmiş ve bu yapıda grafenin termal yayılım performansının tüm sıcaklık aralığında (Oda sıcaklığından 400 °C'ye kadar) arttırdığı gösterilmiştir. Grafenin termal özelliklere bu pozitif etkisi, grafenin yüksek termal yayılımının yanı sıra, bakır oksitlenmeden koruması ile de açıklanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** grafen, bakır, lamine yapı, ısı dağıtıcı, grafen-bakır köpük, kimyasal buhardan çöktürme

## Abstract

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 context, in the proposed project, our aim is to develop a novel heat spreader made of graphene-copper laminate structure as better alternative to copper, which is the most common heat spreader material used in Aselsan. Here, we aim to increase the lateral heat conduction in a way to ensure the effective use of the entire area of the heat spreader. More rapid spread of heat in the lateral direction of the graphene-copper foil laminate system will lead to increased removal of the total heat. For this, firstly the formation of graphene on Cu foil is studied. The effects of the major processing parameters and the mechanisms were investigated. Hence the graphene synthesis on Cu foil was optimized for the further Graphene-Cu laminate structures. However, the computational methods and experimental thermal measurements showed that the graphene in the graphene-Cu laminate structure was too thin compared to the Cu layer in the system to achieve the expected increase in thermal conduction. Thus, in the light of the results obtained from the studies, two new structural designs, Grafen-Cu Foam and Cu-Grafen Sandwich, were proposed. The Graphene-Cu Foam 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 over the entire temperature range (from room temperature to about 400 °C). 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.

**Keywords:** Graphene, copper, laminate structure, heat spreader, graphene-copper foam, chemical vapor deposition



## 1. Giriş

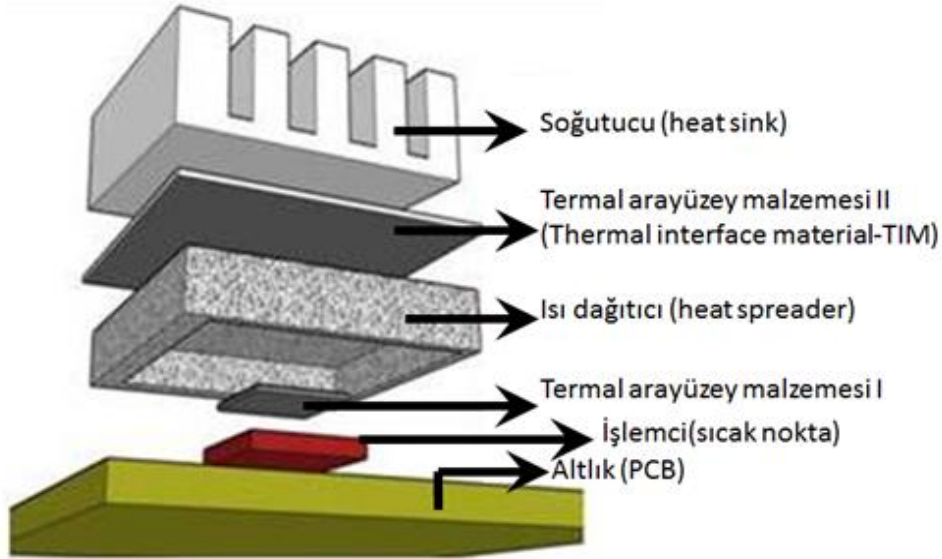
Aselsan'da mevcut askeri bilgisayarlarda bulunan yüksek hızlı işlemci, haberleşme, veri işleme ve benzeri faaliyetleri sağlayan baskı devre kartı (Printed Circuit Board, PCB) üzerindeki entegrelerde, işlemciden (CPU) kaynaklı oluşan ısıyı dağıtmak ve böylece CPU yüzeyindeki sıcaklığı düşürmek için termal ara yüzey malzemesi (TIM), ısı dağıtıcı plaka ve soğutucu gibi, ısının dağıtılmasından sorumlu parçalar kullanılmaktadır. Önerilen projenin konusu olan ısı dağıtıcı plaka olarak, ASELSAN'da halihazırda kullanılan malzeme bakır plakadır. Bakır, birçok özelliği sebebiyle diğer metallere göre ısı dağıtıcı plaka olarak tercih edilmektedir. Bu özellikler tüm yönlerde yüksek termal iletim katsayısına sahip olması (395 W/mK) ve kullanıldığı alanlarda ısı dağılımı konusunda etkin performans sağlamasıdır. Ancak bakırın, yeni nesil elektronik sistemlerdeki teknolojik gelişimlerle artan ısı yükleri karşısında yetersiz kalması, bu kullanım alanında alternatif malzeme arayışını zorunlu kılmıştır. Bu bağlamda önerilen proje kapsamında Aselsan firması ürünlerinde aktif olarak kullanılmakta olan bakır ısı dağıtıcının yerine termal iletim katsayısının artırıldığı alternatif ürün geliştirilmesi hedeflenmiştir.

İşlemciler belirli geometrik boyutlarda üretilmektedir ve bu işlemciler için kullanılan ısı dağıtıcılar ısıyı daha verimli dağıtabilmeleri için işlemciye göre yatay eksenlerde daha büyük boyutlara sahiptir. Bu geometrik kısıtlar göz önüne alındığında Cu ısı dağıtıcıların soğutucuya ilettikleri ısı akısı (dikey yönde) işlemci üzerinde daha yüksek olmakta ve işlemciden yatayda uzaklaştıkça dikey yöndeki ısı akısı düşmektedir. Kullanılan ısı dağıtıcının verimliliğini arttırmak için, yanal (x-y) yöndeki ısı iletiminin artırılarak ısı dağıtıcının tüm alanının efektif bir şekilde kullanımının sağlanmasının uygun olacağı düşünülmüş bu bağlamda önerilen proje kapsamında ısı iletimini arttırmak için Cu içerisinde, yanal ısı iletim katsayısının çok yüksek olduğu bilinen, grafen katmanlar kullanılması önerilmiştir. Sistemin geometrisi ve uygun üretim teknikleri değerlendirildiğinde, grafen katmanların işlemciye paralel yönde yerleştirilmesi daha uygulanabilir bir yöntem olarak görülmüştür. Bu bağlamda yukarıda belirtilen etkinin kullanılmasıyla (yani ısıyı grafen-bakır lamine folyo sisteminde yanal yönde daha hızlı yayılımını sağlayarak) toplam ısının atılımının artırılması amaçlanmıştır. Öte yandan hesaplamalı yöntemler ve deneysel termal ölçümler sonucunda Grafen-Cu lamine yapısında grafenin sistemde çok ince kalmasından dolayı, termal iletimde beklenen artışı sağlamadığı görülmüştür. Böylece çalışmalardan edinilen bilgi ışığında yeni grafen-Cu heteroyapılar önerilmiştir.

## 2. Literatür Özeti

Yeni nesil elektronik sistemlerdeki teknolojik gelişim ile her geçen gün birim alandaki devre elemanlarının sayısı artmakta ve bu da daha hızlı ve efektif işlemcilerin üretimini sağlamaktadır. Bu durum aynı zamanda, devre elemanlarının daha yüksek akım yoğunluklarına dayanmasını ve ortaya çıkan akım kaynaklı ısıdan (Joule heating) 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 efektif 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.

Genel olarak elektronik kartlarda kullanılan yapı şematik olarak Şekil 2.1'de verilmiştir. Günümüz teknolojisinde, işlemci bölgesinde oluşan ısıyı, bu alandan uzaklaştırmak için yüksek termal iletkenliğe sahip Cu ( $395 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) 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.

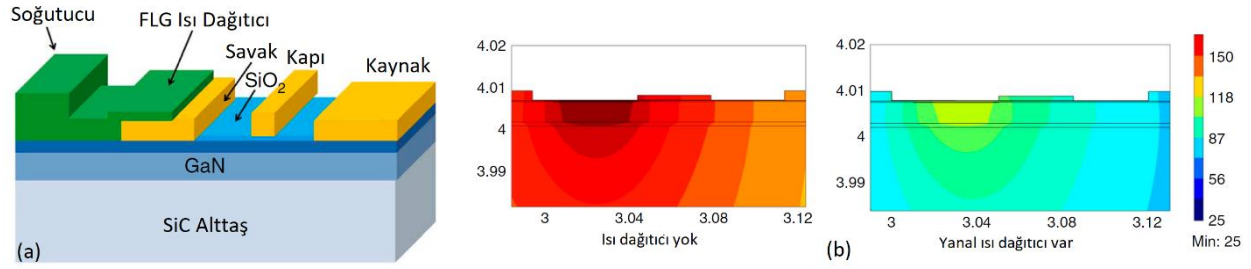


Şekil 2.1 Yaygın olarak elektronik kartlarda kullanılan entegre devrenin konfigürasyonunu gösteren şematik çizim

Isı dağıtıcı plakalarda metal filmlerin kalınlığı azaldıkça elektron saçılmasından dolayı ısı iletkenlikleri de azalmaktadır (Nath, P. ve Chopra, K. L., 1974). Örneğin yığın (bulk) Al'un ısı iletkenlik katsayısı  $237 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  iken, 140 nm kalınlığındaki Al filminki  $94 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  olarak ölçülmüştür (Stojanovic, N. vd., 2007). Benzer şekilde, 140 nm kalınlığında olduğunda bakırın iletkenliğinin de 395' den (bulk için),  $220 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  'e düştüğü gösterilmiştir (Tritt, T., 2004). Öte yandan, nanoteknolojide birçok uygulamada büyük dikkat çeken grafen, güçlü sp<sup>2</sup> bağlarından dolayı  $5300 \text{ W/mK}$  (Gao, Z. vd., 2013) gibi çok yüksek bir termal iletkenlik ile ısı dağıtıcı plaka kullanımında da umut vadeci bir malzeme olarak öne çıkmaktadır.

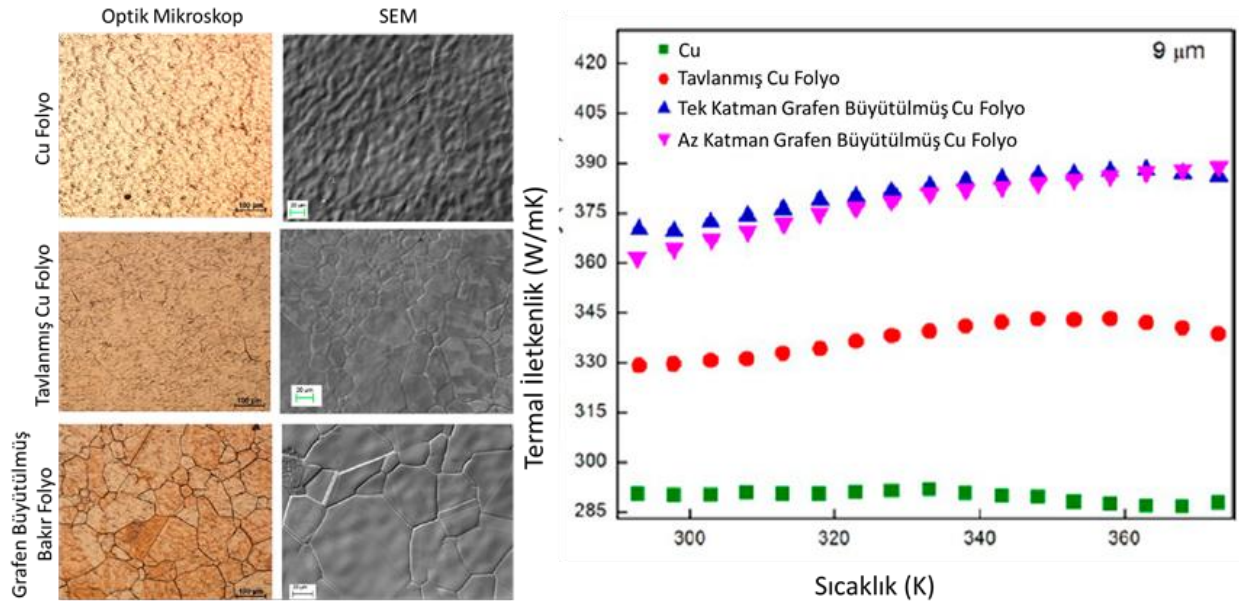
Uzun yıllardır teorik olarak çalışılan grafen, 2004 yılında Novoselov ve Geim'in tek katmanlı, petek yapısındaki bu karbon yapıyı selobant yöntemiyle ayırıp, elektriksel özelliklerini ölçerek yayınlamasıyla büyük bir yankı uyandırmıştır (2010, Nobel Fizik Ödülü) (Novoselov, K. S. vd., 2004). Grafenin ısı dağıtıcı plakalarda kullanımı konusunda literatürdeki ilk çalışmalarda, Barua ve arkadaşları çip üzerinde grafen uygulamasını, sonlu eleman yöntemi kullanarak; Grishakov ve arkadaşları da AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> yüksek elektron hareket kabiliyetine sahip tranzistörlerde elmas ve grafen ısı dağıtıcı tabakaların termal ve elektriksel özelliklerine etkisini sayısal yöntemlerle araştırmış ve her iki çalışmada da grafen ısı dağıtıcı tabakaların, ısınma sonucu oluşan maksimum sıcaklığı azalttığı, cihaz ömrünü arttırdığı ve akım voltaj karakteristiğini iyileştirdiği gösterilmiştir (Barua, A. vd., 2012) (Grishakov, K. S. vd., 2015). Bunlara paralel olarak, Jagannadham 2012'deki çalışmasında 200 mikron kalınlığında grafenin bakır üzerine elektrokimyasal depozisyonu ile ortam sıcaklığındaki elektrolitik bakırın termal iletim katsayısının  $387 \text{ W/mK}$ 'den  $460 \text{ W/mK}$ 'e arttığı tespit edilmiştir (Jagannadham, K., 2011).

Yan ve ark. Şekil 2.2a'da verilen geometri yüksek güç tranzistör uygulamalarında soyma ile elde edilmiş (exfoliated) az katmanlı grafen (Few Layer Graphene – FLG) yorgan uygulamasının etkisini incelemiş ve bu uygulamanın, sıcak alanların sıcaklığını azaltarak (Şekil 2.2b) tranzistör ömrünü uzattığını rapor etmiştir (Yan, Z. vd., 2012). Ancak soyma yöntemi ile elde edilen grafen, büyüklük ve seri üretim bakımından bu tip endüstriyel uygulamalar için uygun değildir. Gao ve ark., çeşitli katman sayılarında grafeni kimyasal buhardan çöktürme, KBÇ (chemical vapor deposition, CVD) ile üretip, polimer ile çip üzerine transfer ederek elektronik paketlemede ısı dağıtıcı olarak kullanılabilirliğini göstermişlerdir. Tek katmanda grafen uygulandığında sıcak nokta (hot spot) sıcaklığının  $13 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 6-10 katmanlı grafen uygulandığında ise  $8^{\circ}\text{C}$  azalma olduğunu belirtmişlerdir (Gao, Z. vd., 2013).



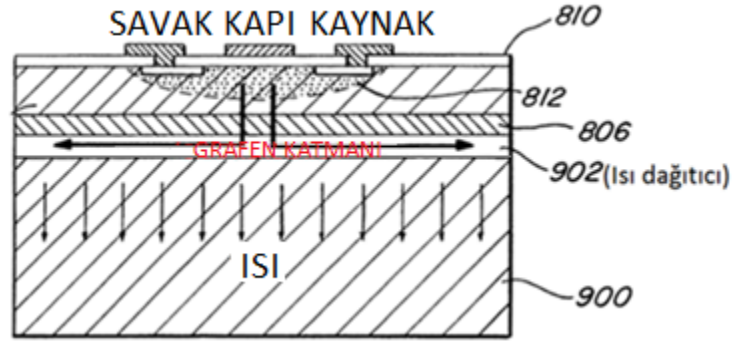
Şekil 2.2 (a) Transistör uygulamalarında az katmanlı grafen (Few Layer Graphene – FLG) yorgan uygulamasının şematik gösterimi (b) sıcaklığa etkisi.

Yakın bir geçmişte yapılan bir çalışmada ise, kimyasal buhardan çöktürme (KBÇ) yöntemi ile 9 mikron ve 25 mikron kalınlığındaki bakır folyoların yüzeyinde grafen sentezlenmiş; oluşturulan grafen kaplı bakır yapısının, referans ve tavllanmış bakıra göre termal iletkenlik katsayısını 9 mikron için %24, 25 mikron için %16 arttırdığı gözlenmiştir (Şekil 2.3) (Goli, P. vd., 2014). Öte yandan bu çalışmada, bu termal iletkenlik artışının KBÇ yöntemiyle grafen sentezlerken bakırın morfolojisindeki değişimlerden kaynaklandığı öne sürülmüştür.



Şekil 2.3 Bakırın yüzeyinde grafen oluşumu öncesi ve sonrası farklı aşamalarda (a) mikroyapının optik ve elektron mikroskop görüntüleri, (b) termal iletkenlik ölçüm sonuçları (Goli, P. vd., 2014)

Elektroniklerde ısı dağıtmada performans iyileştirilmesine yönelik grafen kullanımı içeren patentler de mevcuttur. Bu araştırmalarda grafen genellikle nanoparçacık - katkı malzemesi olarak; termal arayüz malzemesi (TIM), fan veya soğutucu gibi bileşenlerde çalışılmıştır (Wang, M. vd., 2013; Teodorczyk, M. vd., 2014; Lin, Y.-J. vd., 2014; Provence Technology (Shenzhen) Co., Ltd., 2015; Zhamu, A. vd., 2014; Yuen, M. M. F. vd., 2014; Tilak, V. vd., 2010). Grafenin ısı dağıtıcı olarak kullanımı ile ilgili patentler arasında, önerilen çalışmaya en yakın olarak, US 20100085713 A1 numaralı patentte (Balandin, A. A. vd., 2010), elektronik ve optoelektronik aygıtlar için, “silicon-on-insulator” (SOI) teknolojisinde (Şekil 2.4), ısı dağıtıcı olarak grafen film kullanımı araştırılmış ve termal iletkenliğin ve dolayısıyla ısı atma performansında iyileşme olduğu gösterilmiştir. Buradaki grafen filmin depozisyon (KBÇ) veya dekompozisyon (SiC tavlama) ile sentezlenip transfer edilerek hazırlanabileceğine değinilmiştir. Ayrıca bu çalışmada, önerilen projedeki “flip chip” yapısında da, termal ara yüzey malzemesi olarak grafen nanoparçacık katkısının performansı iyileştirdiğinden bahsedilmiş; ancak önerilen projede kullanılacak olan “flip chip” konfigürasyonunda grafenin ısı dağıtıcı olarak kullanımı araştırılmamıştır.



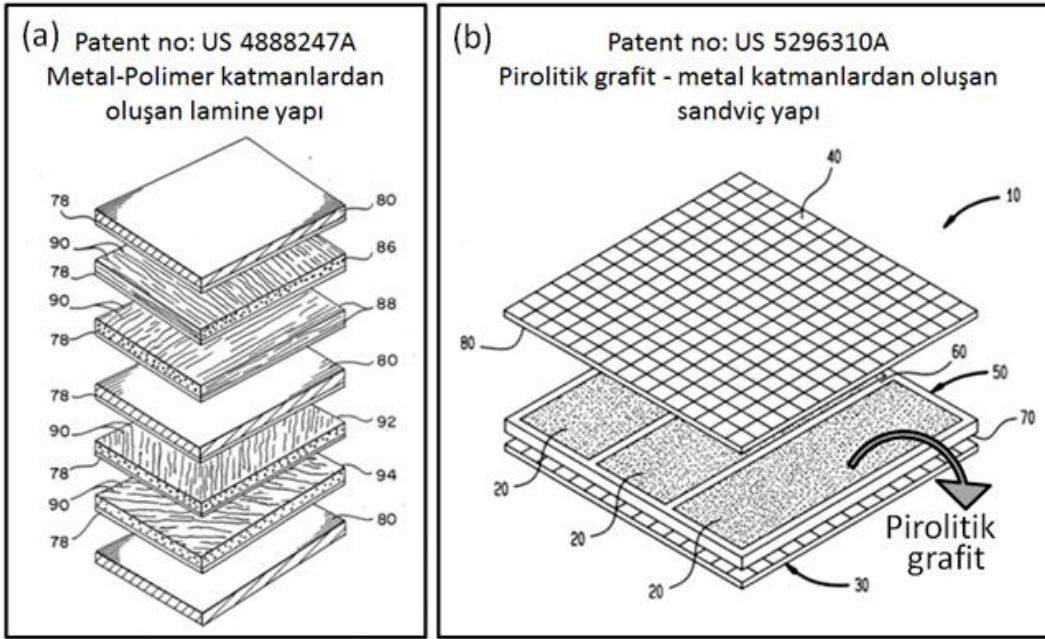
Şekil 2.4 Elektronik ve optoelektronik aygıtlar için, “silicon-on-insulator” (SOI) teknolojisinde, ısı dağıtıcı olarak grafen kullanımı.

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, Minteç firmasının Pyroid HT 3D Isotropic Spreader ve HALA firmasının TFO-Y025-PG ürünleridir. Bu ürünlerin ısıl özellikleri Tablo 2’de verilmiştir. Kullanılan malzemelerin yanı sıra, geometrik yapı bakımından, ısı dağıtıcılarda performansı arttırmaya yönelik çalışmalarda özellikle lamine veya sandviç yapı uygulamaları dikkat çekmektedir (Zweben, C. H. vd., 1989) (I, J. R., 1969) (Chiba, A. vd., 1984) (Lutz, R. G. ve Gergen, W. P., 1984) (Iida, T., 1985) (Kibler, J. J. ve Cassin, T. G., 1994) .

Tablo Hata! Burada görünmesini istediğiniz metne 0 uygulamak için Giriş sekmesini kullanın.2 Ticari olarak bulunan yüksek termal iletkenliğe sahip ısı dağıtıcılar

	Yüzey Termal İletkenlik Katsayısı
k-core	1700 (W/mK)
Pyroid HT	1200 (W/mK)
TFO-Y025-PG	1600 (W/mK)

Zweben ve ark. (Zweben, C. H. vd., 1989) tarafından yapılan çalışmada bu lamine yapı metal ve polimer katmanlardan meydana gelmektedir (Şekil 2.5a), Kibler ve ark. tarafında alınan patentte ise (Kibler, J. J. ve Cassin, T. G., 1994) ise pirolitik grafit iki tabaka arasında yerleştirilerek sandviç yapı halinde üretilmiş ve bu hibrit yapıda (Şekil 2.5b) termal iletkenliğin 1500 W/(mK)'a ulaştığı gösterilmiştir.



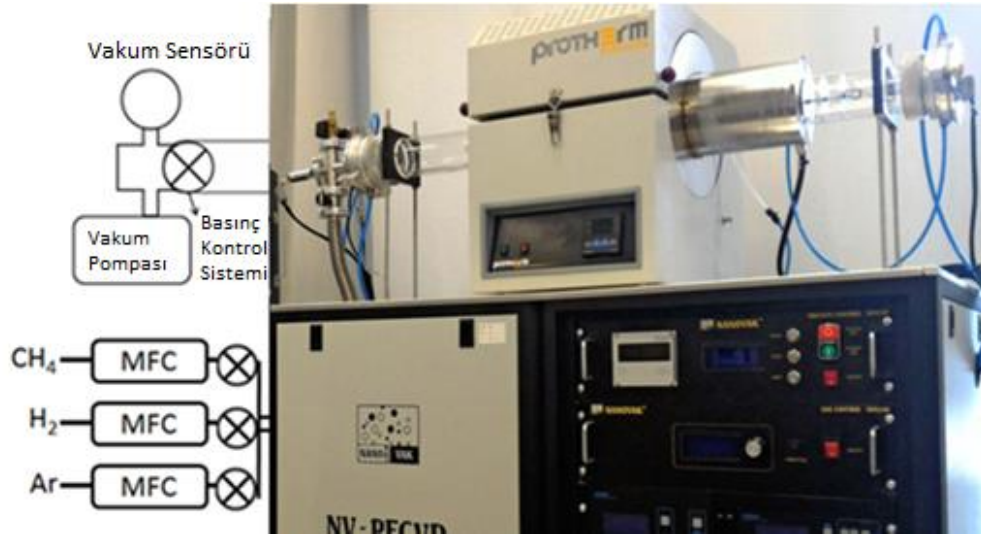
Şekil 2.5 Proje konusuyla ilgili olarak alınan patentlerden bazı örnekler ve önerilen proje kapsamında geliştirilmesi planlanan yapıdan farklılıklarının şematik olarak gösterimi (a) Metal-Polimer katmanlardan oluşan lamine yapı (Zweben, C. H. vd., 1989), (b) Pirolitik grafit - metal katmanlardan oluşan sandviç yapı (Kibler, J. J. ve Cassin, T. G., 1994)



### 3. Gereç ve Yöntemler

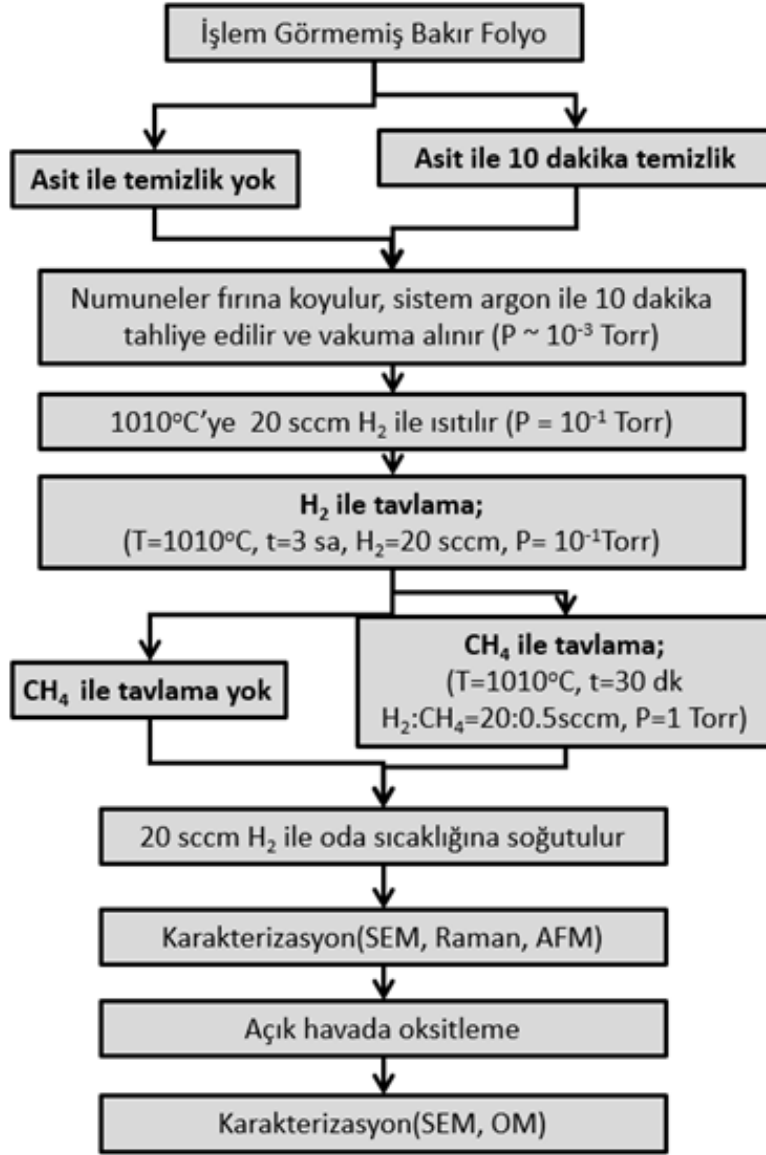
#### 3.1 Kimyasal Buhardan Çöktürme Yöntemi ile Bakır Folyo Üzerinde Grafen Sentezi ve Karakterizasyonu

Grafen büyütmede alttaş olarak kullanılacak bakır folyolar (0.025 mm kalınlık, %99.8 saflık, Ürün No. 13382) Alfa Aesar'dan satın alınmıştır. Cu folyo yüzeyinde grafen sentezi, TOBB ETU bünyesinde, yürütücünün sorumlusu olduğu araştırma laboratuvarındaki, Şekil 3.1'de verilen, kimyasal buhardan çöktürme (KBÇ) sistemi kullanılarak yapılmıştır. Sistemde 3 adet gaz girişi ve bu gazların miktarını ayarlayan kütle akış kontrolörleri (MFC) vardır.



Şekil 3.1 Cu üzerinde grafen sentezi için kullanılacak olan, yürütücünün sorumlusu olduğu araştırma laboratuvarındaki, KBÇ sistemi

Grafen sentezi çalışmaları için bakır folyo 1x1 cm düz ve 0.5 cm yarıçaplı silindir olarak iki farklı şekilde hazırlanmıştır. Deneysel işlemlerini özetleyen akış şeması Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2 Deneysel işlemler. (Senyildiz, D. vd., 2017)

Asit ile temizlemenin etkisini çalışmak için iki set numune hazırlanmıştır. Asit ön temizliği, bakır alttaşların sırayla saf asetik asit (%99.8-100.5 Sigma-Aldrich No. 27225), deiyonize su ve etil alkol banyosunda 10'ar dakika yıkanması ile gerçekleştirilmiştir. Sonrasında numuneler, kütle akış kontrollü (MFC) kimyasal buhardan çöktürme (CVD) fırınına (Protherm) yerleştirilmiştir. İşlem öncesinde fırını süpürme amaçlı argon geçirilmiş, mekanik pompa ile 10 mTorr basınca vakumlanmıştır. Vakumlanan fırın 20 sccm hidrojen akışı ile birlikte 1010 °C'ye ısıtılmıştır. Hidrojen akışı sabit tutularak numuneler bu sıcaklıkta 1 Torr basınçta 3 saat tavlaniş sonrasında



fırın 3 saat içinde oda sıcaklığına soğutulmuştur. Grafen sentezi için hidrojen ile tavlama sonrasında aynı sıcaklıkta hidrojen ile birlikte 0.5 sccm metan gazı geçirilen 30 dakikalık bir adım daha eklenerek bu adımın sonunda metan gazı kapatılarak soğutma başlatılmıştır.

KBÇ yöntemi ile farklı süreç parametreleri kullanılarak sentezlenen grafen numuneleri OM, AFM, SEM, Raman Spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir.

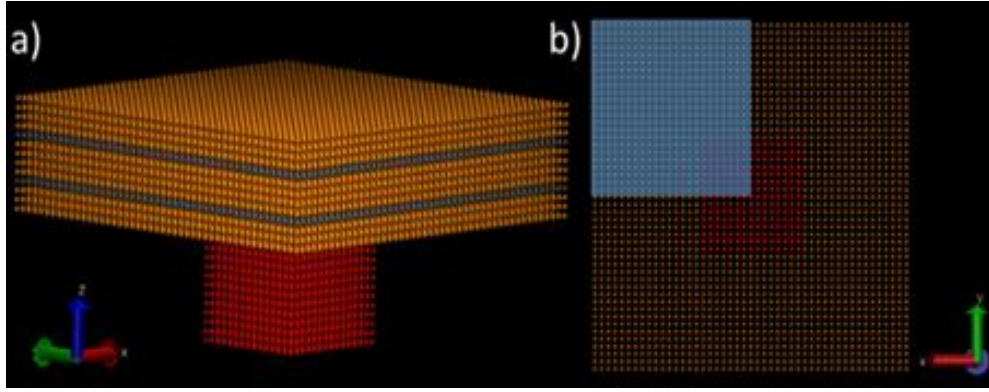
### 3.2 Grafen-Cu ısı dağıtıcı plaka sisteminde ısı dağılımlarının modellenmesi

İşlemci (ısı kaynağı) ve ısı dağıtıcı plaka sisteminde, zamanla ısı yayılımı hem 2-boyutlu hem de 3-boyutlu olarak modellenmiş, gerekli simülasyon ve analiz programları (C++, MathCad) hazırlanarak çalışır hale getirilmiştir. Bu programda aşağıdaki denklemde verilen 3-boyutlu ısı yayılım denklemi çeşitli sınır ve başlangıç koşulları altında çözülmektedir.

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

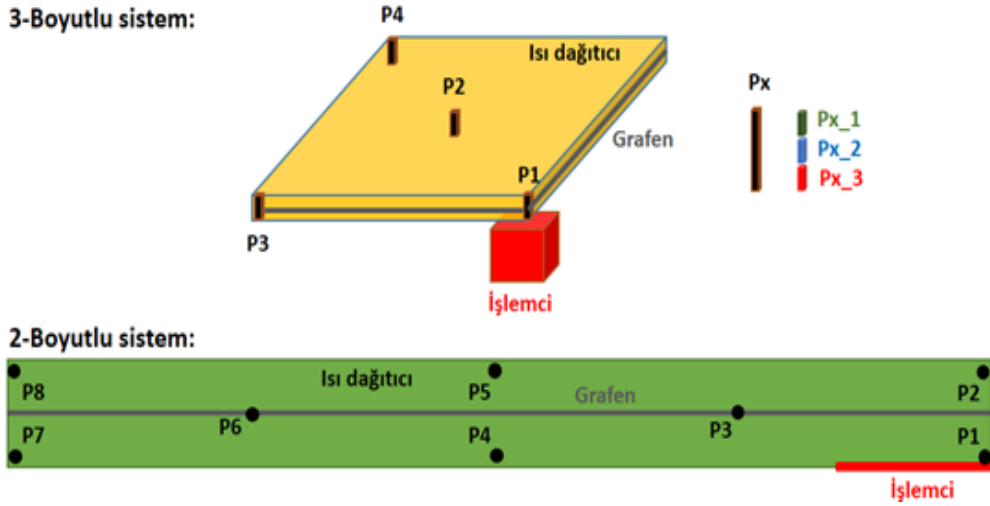
Bu denklemde  $T$  (K) sıcaklığı,  $\alpha$  ( $m^2/s$ ) ısı yayılım katsayısını (thermal diffusivity),  $k$  (W/m.K) ısı iletim katsayısını (thermal conductivity),  $\dot{q}$  ( $W/m^3$ ) ise o noktadaki ısı üretim hızını belirtir. Bu denklemdeki  $c_p$  (J/kg.K) öz ısı (volumetric heat capacity),  $\rho$  ( $kg/m^3$ ) ise yoğunluktur.

Denklemde her bir katman (Cu ve grafen) ve ısı kaynağı (işlemci) için tanımlanarak çözülmektedir. Bu sistemde tüm boyutlar ve ısı yayılım katsayıları katman kalınlığı ve  $\alpha_{Cu}$  ile normalize edilmiştir. Literatür araştırmaları sonucunda, Cu ve grafen katmanlar için kullanılacak ısı yayılım katsayıları arasında özellikle grafen üzerinde hemfikir olunan bir bilgi bulunmadığı görülmüştür. Bu değerler ayrıca hem bakırın hem de grafenin üretim koşullarına ve bu nedenle oluşan kusurlara (tane sınırları, dislokasyonlar, gerinim alanları vb.) bağlı olarak değişmektedir. Bu bağlamda, ısı yayılım katsayıları için şu yaklaşık değer oranları kullanılmıştır: yanal iletimde (xy düzlemi)  $\alpha_{grafen}^{xy} \approx 20 \times \alpha_{Cu}^{xy}$ , dikey iletimde ise (z-ekseni)  $\alpha_{grafen}^z \approx \alpha_{Cu}^{zy}$ . Sistemin geometrisi Şekil 10a'da gösterilmiştir. Geometrinin simetri özellikleri kullanılarak tüm sistemin yerine Şekil 10b'de mavi renk ile belirtilen bölge modellenmiştir. Bu sayede hem kullanılan düğüm sayıları hem de hesaplama için gerekli zaman % 75 oranında azaltılmıştır.



Şekil 3.3 İşlemci (kırmızı) ve ısı dağıtıcı plakanın (Cu (Sarı)+ grafen (gri)) modellenmesi için kurulan ağ (mesh) sistemi (a) 3-boyutlu görünüm (b) sistemin işlemci tarafından görüntüsü (simülasyon bölgesi mavi tonla gösterilmiştir).

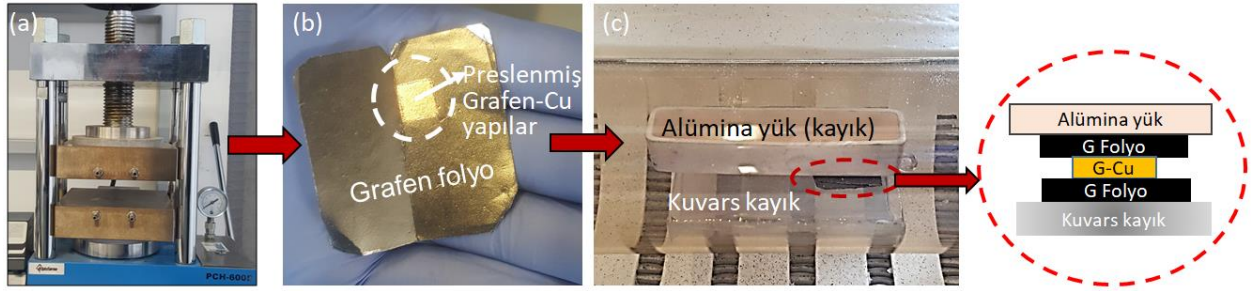
Sistem testlerini yapmak ve farklı yanal ısıl iletimlerine sahip katman etkilerini gözlemek için Şekil 3.4'te gösterilen düzenekler kurgulanmıştır. Yapılmakta olan gerçek sıcaklık ölçüm deneyleri ile karşılaştırmak için şekilde gösterilen bölgelere sondalar (probe) yerleştirilmiş ve sondalar üzerindeki sıcaklıklar zamanla takip edilmiştir.



Şekil 3.4 İşlemci (kırmızı) ve ısı dağıtıcı plakanın (Cu (Sarı)+ grafen (gri)) modellenmesi için kurulan geometri ve sonda bölgeleri.

### 3.3 Grafen-Cu Lamine Yapıların Oluşturulması

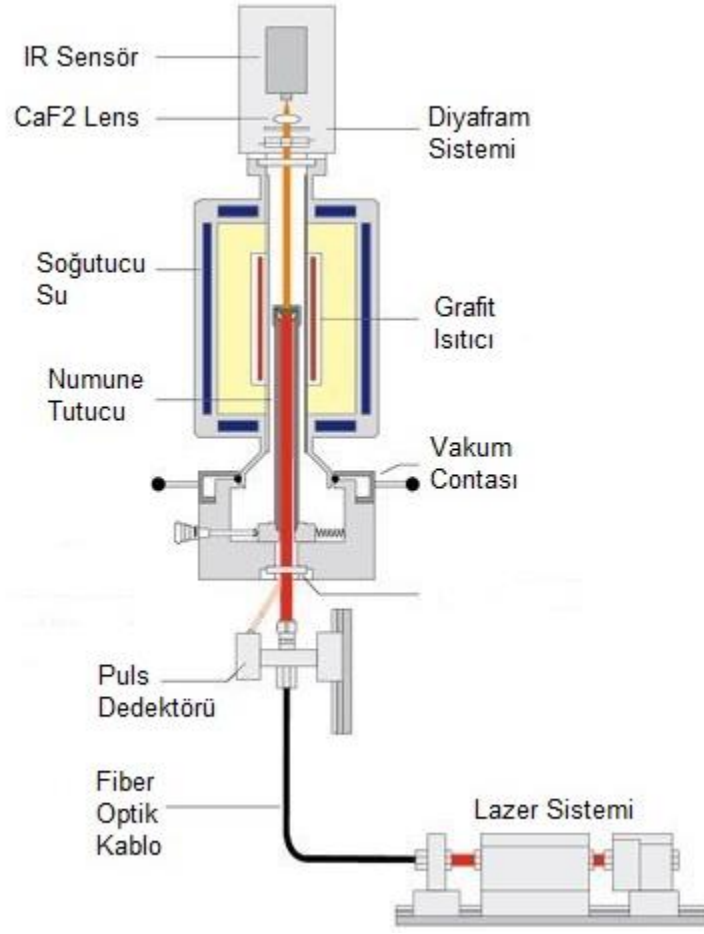
Grafen-Cu lamine yapılar için önce bakır folyolar, Optosense PCH-600D (Şekil 3.5a) pres içinde üst üste yerleştirilerek basınç uygulanmıştır fakat bu işlemin bakır folyoların birbirine tutunması için yeterli olmadığı görülmüştür. Pres sırasında uygulanan sıcaklık da oksitlenmeye sebep olduğundan, pres sonrasında yapı KBÇ sistemi içerisinde vakum altında ve hidrojen atmosferinde tavlama işlemi yapılmıştır (Şekil 3.5b).



Şekil 3.5 (a) Optosense PCH-600D Isıtmalı Pres Cihazı, (b) 5 MPa basınç uygulanarak oluşturulan grafen-Cu lamine yapının Grafen folyo arasına yerleştirilmesi (c) KBÇ sisteminde, grafen folyo arasına yerleştirilmiş lamine yapının üzerine yerleştirilen bir yük ile baskı uygulanarak yüksek sıcaklıkta tavlama işlemine ait deney fotoğrafı.

### 3.4 Termal Testler

Üretilen numunelerin termal özelliklerini belirlemede Lazer Flaş Yöntemi (LFY) kullanılmıştır. 1961 yılında Parker vd. (1961) tarafından geliştirilen Lazer Flaş Yöntemi, malzemelerin termal difüzyon katsayısını istenilen sıcaklık aralıklarında kayıpları minimumda tutarak ölçebilmektedir. Netzsch Gmbh firmasına ait internet sitesinden uyarlanan şekil 3.6'da 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 (Corbin, S.F., Turriff D.M., 2012).



Şekil 3.6 Lazer Flaş Cihaz Şeması

## 4. Bulgular ve Tartışma


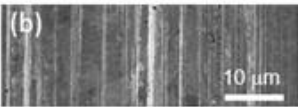
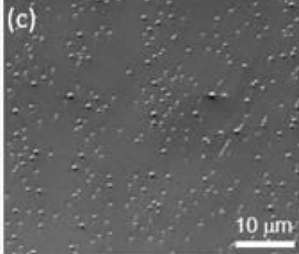
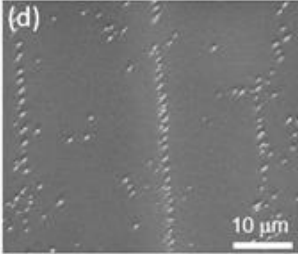
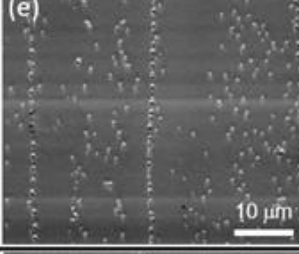
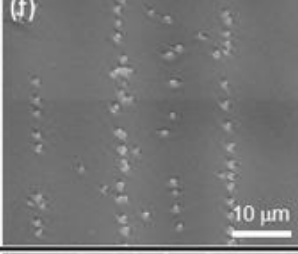
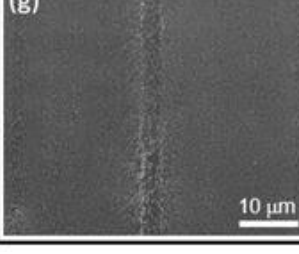
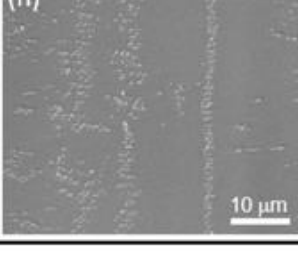
### 4.1 Bakır Folyo Üzerinde Grafen Sentezi ve Karakterizasyonu

Grafen-Cu yapılarıdaki çalışmalar kapsamında, öncelikle bakır yüzeyinde KBÇ yöntemi ile grafen oluşumu üzerine ayrıntılı çalışılmış; sentez ve karakterizasyon çalışmaları ile grafen büyümesinde baskın deneysel parametrelerin etkileri sistematik bir şekilde incelenmiş ve KBÇ yöntemi ile grafenin iki boyutlu çekirdeklenme ve büyüme mekanizması belirlenerek, bakır folyo yüzeyinde olabildiğince sürekli ve kaliteli grafen sentezi için parametreler başarıyla optimize edilmiştir. Buradan elde edilen sonuçların bir kısmı, Surface Science dergisinde yayımlanmış (Senyildiz vd., 2017) ve Avusturya'da yapılan "13th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids" toplantısında davetli konuşma olarak sunulmuştur.

#### 4.1.1 Asit ile ön temizliğin ve yüzey streslerinin hidrojen ile tavlama sırasında yüzeydeki safsızlık kümelerinin davranışı üzerindeki etkileri

Yüksek sıcaklıkta hidrojen ile tavlama sonrasında bakır folyo yüzeyi daha pürüzsüz bir hale geldiği ve yüzeyde beyaz parçacıkların ortaya çıktığı görülmüştür (Şekil 2). Çalışmamızda kullanılan bakır folyonun aynısından kullanan literatürdeki pek çok makalede de bu parçacıklar rapor edilmiştir. Yüzeydeki bu parçacık kümelerinin yoğunluğu ve dağılımının nihai grafen kaplı alan üzerinde azaltıcı bir etkisi olduğundan bu empürite yapılarının oluşum mekanizmasının anlaşılması açısından alttaş yüzey stresleri ve asit ön temizlemenin etkileri sistematik olarak çalışılmıştır.

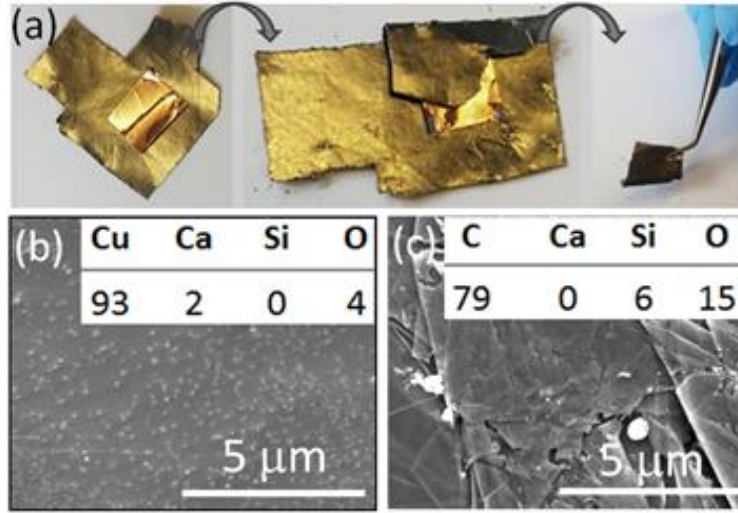
Yüzey streslerinin etkisini çalışmak için bakır folyo alttaşlar düz ve silindirik olarak hazırlanmıştır. Silindir numunelerin iç ve dış yüzeylerinin sırasıyla basma ve çekme stresleri altında olduğu kabul edilmiştir. Bu yüzeylerdeki stres büyüklükleri  $\pm 600$  MPa olarak hesaplanırken düz numune yüzeyi ise stresten serbest varsayılmıştır. Asit ön temizliği yapılmadan tavlanan numune yüzeylerinde (Şekil 4.1c,e,g) kalsiyum, silisyum ve oksijen içeren yuvarlak parçacıkların atomik yüzde olarak  $\text{Ca:Si:O}=1:1:3$  oranı göstermesi  $\text{CaSiO}_3$  oluşumuna işaret etmektedir.

		Asit ile temizlik yok	Asit ile temizlenmiş
H <sub>2</sub> ile Tavlama Numuneleri (Grafen Büyütülmemiş)	Tavlama öncesi	(a)  Cu Ca Si O 98      2	(b)  Cu Ca Si O 100
	Silindirik Dış-yüzey (Çekme Yüzeyi)	(c)  Cu Ca Si O 81 4 5 10	(d)  Cu Ca Si O 88 2 3 7
	Düz Numune (Stres Yok)	(e)  Cu Ca Si O 75 5 7 13	(f)  Cu Ca Si O 85 2 3 10
	Silindirik İç-yüzey (Basma Yüzeyi)	(g)  Cu Ca Si O 95 1 1 3	(h)  Cu Ca Si O 97 - 1 2

Şekil 4.1 Asit ile ön temizlemenin etkisini yüksek sıcaklıkta hidrojen ile tavlama sonrasında farklı yüzey stres durumları için gösteren SEM görüntüleri. Asit ile temizlenmemiş numunelerin tavlama sonrasında (a) çekme, (b) düz, (c) basma yüzeyleri. (d), (e) ve (f) ise aynı sırayla asit ile temizlenmiş numunelerin tavlama sonrası yüzey görüntüleri. Senyildiz vd. (2017)

Ca ve Si'nin nereden geldiğini anlama adına bir dizi deney yapılmıştır. Bu empüritelere sebep olduğu düşünülen başlıca iki kaynak (bakır folyo alttaş ve fırın ortamı) göz önünde bulundurularak özel bir numune hazırlanmıştır. Bir parça bakır folyo, asit ile temizlendikten sonra fırın içinde çevreden gelebilecek empüriteler engellenecek şekilde grafen folyo ile sarılmış (Şekil 4.2a) ve hidrojen ile tavlama işlemine maruz bırakılmıştır. Sonrasında yapılan SEM analizinde bakır folyo yüzeyinde daha küçük ve dağınık parçacıklar olduğu görülmüş ve EDAX analizine göre ise sadece Ca bulunduğu, silisyuma rastlanmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.2b). Öte yandan, sarılan grafen folyonun dış yüzeyinden yapılan analizler SiO<sub>2</sub> varlığını göstermiştir (Şekil

4.2c). Bu sonuçlar kalsiyumun bakır folyodan geldiğini; silisyumun ise kuvars fırın tüpünden kaynaklandığını göstermiştir. Bakır saflaştırma işleminde sıklıkla kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) kullanıldığı bilinmektedir.



Şekil 4.2 (a) Bakır folyonun grafen folyo ile sarılması. (b) hidrojen ile tavlama sonrası bakır yüzeyinden; (c) grafen folyonun dış yüzeyinden alınan SEM görüntüleri ve EDAX % elementel analiz sonuçları. Senyildiz vd. (2017)

Yapılan kontrol deneyleri sonucunda kalsiyumun kullanılan bakır folyodan ve silisyumun ise kuvars fırın tüpünden geldiği görülmüştür. Yüzeydeki parçacıkların büyüklük ve dağılımları çekme yüzeyi ve düz numune için benzer olduğu; basma yüzeyinde ise aksine daha küçük ve daha dağılmış halde oldukları gözlemlenmiştir. Bunun sebebi küçük parçacıklara göre büyük parçacıkların büyümesinin uzun mesafeli yüzey difüzyonu ile limitli olması ve iki-eksenli çekme ile hızlanıp basma ile yavaşlamasıdır. Tavlama öncesi asit ön temizliği yapılmış numunelerde bakır folyo yüzeyindeki doğal oksit tabakasının temizlendiği gösterilmiştir (Şekil 4.1a,b). Asit ile temizlenmiş ve temizlenmemiş numunelerin hidrojen tavlama sonrası incelendiğinde yüzeydeki parçacıkların daha küçük ve az miktarda olduğu görülmüştür. Az bir miktar kalsiyum çekme yüzeyinde (Şekil 4.1d) ve düz numunede (Şekil 4.1f) hala görülürken basma yüzeyinde kalsiyuma rastlanmamıştır (Şekil 4.1h). Bu durum Gorsky etkisi ile açıklanmıştır: Silindir numunenin iç ve dış yüzeyleri arasındaki stres gradyanı sebebiyle basma yüzeyindeki (iç yüzey) kalsiyum atomları numune içine çekilirken; numune içinde çekme yüzeyine yakın bulunan kalsiyum atomları ise çekme yüzeyine doğru çıkmıştır. Kalsiyum atomu yokluğunda basma yüzeyine çevreden gelen silisyum atomları  $\text{SiO}_2$  parçacıkları oluşturmuştur (Şekil 4.1h).

#### 4.1.2 Asit ile ön temizlemenin ve yüzey streslerinin grafen morfolojisi üzerindeki etkileri

Literatürdeki önceki çalışmalardan, grafen domenlerinin büyüdüğü ancak birleşmediği; bunun yerine parça parça gibi durdukları bilinmektedir. Çalışmalarımızda benzer sonuçlar gözlemlenmiştir. Grafenin yüzey kaplamasını ve morfolojisini incelemek için, SEM çalışmalarına ek olarak, grafen büyütülmüş numuneler grafen domenlerini ortaya çıkarmak için açık havada oksitlenmiştir. Seçici oksidasyon, kimyasal işlemler ve transfer operasyonları gereksiz bakır folyo üzerinde grafen domenleri ve domen sınırlarını OM kullanarak saptamak için kullanılan bir yöntemdir. Şekil 4.3, oksidasyon aşamasından önceki SEM görüntülerini ve oksidasyondan sonra yüzeylerin OM görüntülerini göstermektedir.

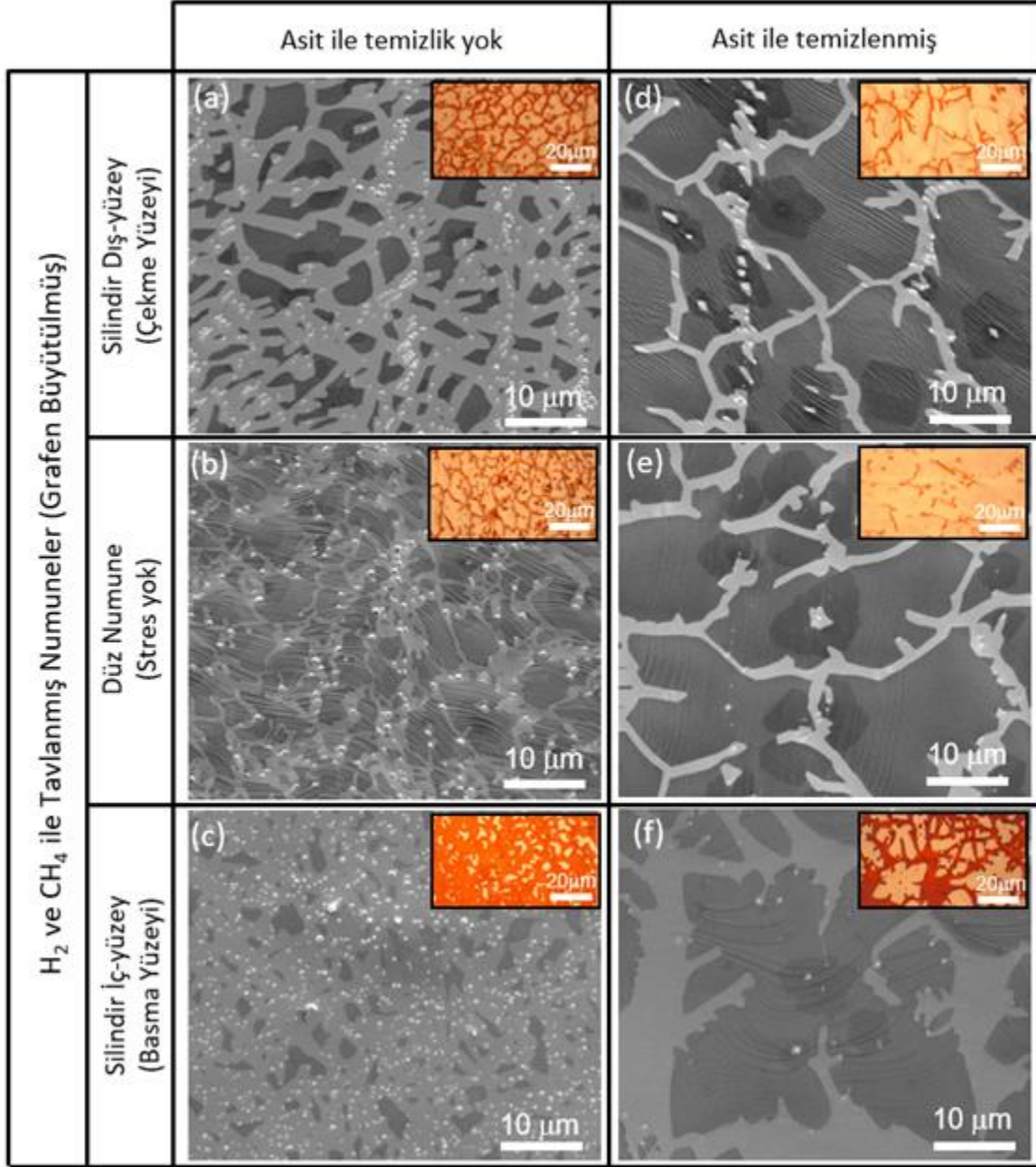
Grafen görünür ışığa şeffaf olduğundan, oksidasyondan önceki optik görüntüler, grafen morfolojisi hakkında herhangi bir bilgi vermez. Oksidasyon aşamasından sonra ise, yüksek termal stabilite ve geçirimsizlik nedeniyle grafen kaplı bölgeler oksidasyondan korunurken; kaplanmamış bakır bölgeler oksitlenerek grafen domenlerini (Şekil 4.3'te açık turuncu lekeler) ortaya çıkarmışlardır. SEM görüntülerinde bu lekeler daha koyu kontrast vermiştir (Şekil 4.3).

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi, asit ile ön temizlemenin, nihai grafen morfolojisi üzerinde muazzam bir etkiye sahip olduğu ve grafenin yüzey kaplamasının tüm stres durumları için geliştirildiği gözlemlenmiştir. Bu beklenen bir sonuç olmuştur; çünkü asit ile ön temizleme işlemi, başlangıçtaki oksit tabakasını (Şekil 4.1a, b) temizler ve çıplak bakır yüzeyi, metan gazının hidrojen molekülleri ve aktif karbon atomlarına ayrılması için güçlü bir katalizör görevi görerek grafen oluşumunu kolaylaştıracağı beklenmekteydi. Sonuç olarak, asitle temizlenmemiş yüzeylerde asitle temizlenmiş yüzeylere kıyasla daha fazla grafenle kaplanmamış bölgeler görülmesi yüzeyde daha yüksek miktarda kalan bakır oksit tabakasının varlığına atfedilmiştir. Asit ile ön temizliğin bir diğer önemli etkisi, yüzeydeki kalsiyum impüritelerinin ortadan kalkması ve  $\text{CaSiO}_3$  yerine  $\text{SiO}_2$  oluşumuna sebep olması olmuştur. SEM çalışmaları  $\text{CaSiO}_3$  parçacıklarının daha çok bakır oksit kanallarında kaldığını,  $\text{SiO}_2$  parçacıklarının da grafen domenlerinde bulunduğunu göstermiştir. Ayrıca,  $\text{SiO}_2$  parçacıklarının çok katmanlı grafen oluşumu ile sonuçlanan heterojen çekirdeklenme bölgeleri olarak işlev gördüğü bulunmuştur (Şekil 4.3d-f).

Asit ile ön temizliğin en belirgin etkisi basma yüzeyinde görülmüştür. Asit ile ön temizleme yapılmayan numune için gözlemlenen çok az grafen oluşumu varken (Şekil 4.3c), asitle ön temizliği yapılan numune yüzeyinde geniş bakır oksit sınırları ile ayrılan belirgin loblara sahip daha büyük grafen adaları görülmüştür (Şekil 4.3f). Bu adaların bir kısmının, Şekil 4.3f'de



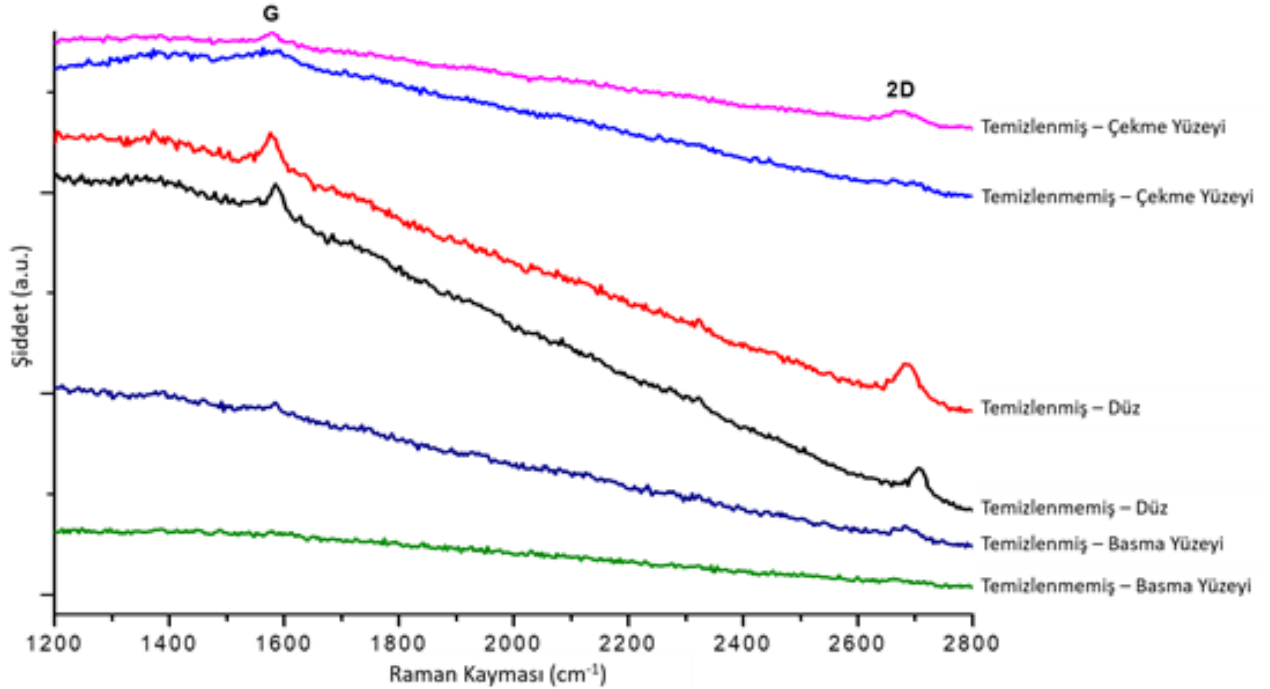
görüldüğü gibi, literatürde (100)-dokulu bakır folyoları üzerinde gözlemlenen yarı-dendritik büyümeyi taklit eden dört loblu yapıya sahip oldukları görülmüştür.



Şekil 4.3 Asit ile temizlenmemiş numunelerin grafen büyütüldükten sonra (a) çekme, (b) düz ve (c) basma yüzeylerinin OM ve SEM görüntüleri. (d), (e) ve (f) ise aynı sırayla asit ile temizlenmiş numunelerin grafen büyütülmüş yüzey görüntüleri. Ölçek çizgisi 10 mikronu göstermektedir. Senyildiz vd. (2017)

SEM çalışmaları (Şekil 4.3d – f) ayrıca, büyüme sırasında grafen domenlerinin, bakır oksit kanallarındaki SiO<sub>2</sub> parçacıkları ile tutulduğunu göstermiştir (Şekil 4.3f). Grafenin büyümesi devam ederken, bu parçacıkların bir kısmı grafenle çevrelendiğinden asitle temizlenmemiş yüzeylerden farklı olarak, grafen domenleri içinde bulunan parçacıklar da görülmüştür (Şekil 4.3a-c).

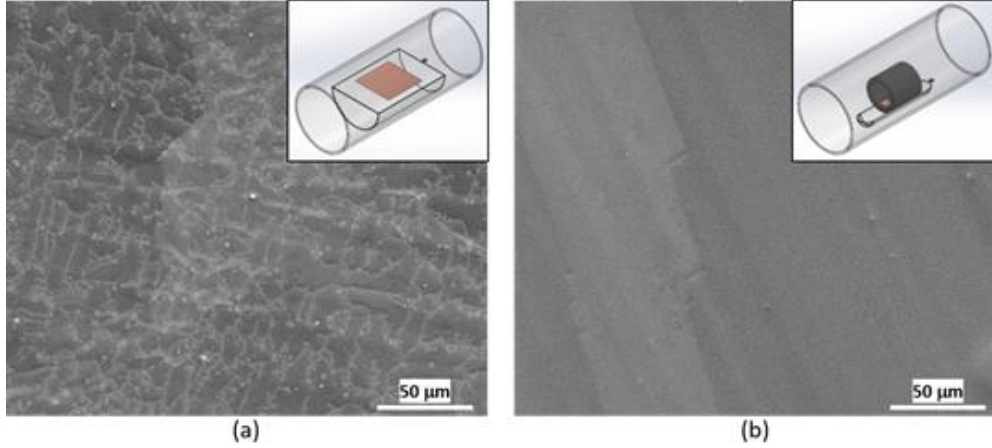
SEM ve OM çalışmaları ile gözlemlenen grafen oluşumu Raman spektroskopisi çalışmaları ile de doğrulanmıştır. İlk olarak Raman çalışmaları transfer işlemleri uygulanmadan doğrudan bakır alttaş üzerinde yapılmış ve bu sebeple bakırdan kaynaklanan kuvvetli bir floresan gürültüsü görülmüştür. Yine de yeterli büyüme gerçekleşen yüzeylerde grafene ait G ve 2D pikleri saptanabilmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 Farklı temizlik ve stres durumlarına sahip yüzeylerden grafen büyütme sonrası alınan Raman spektrumları

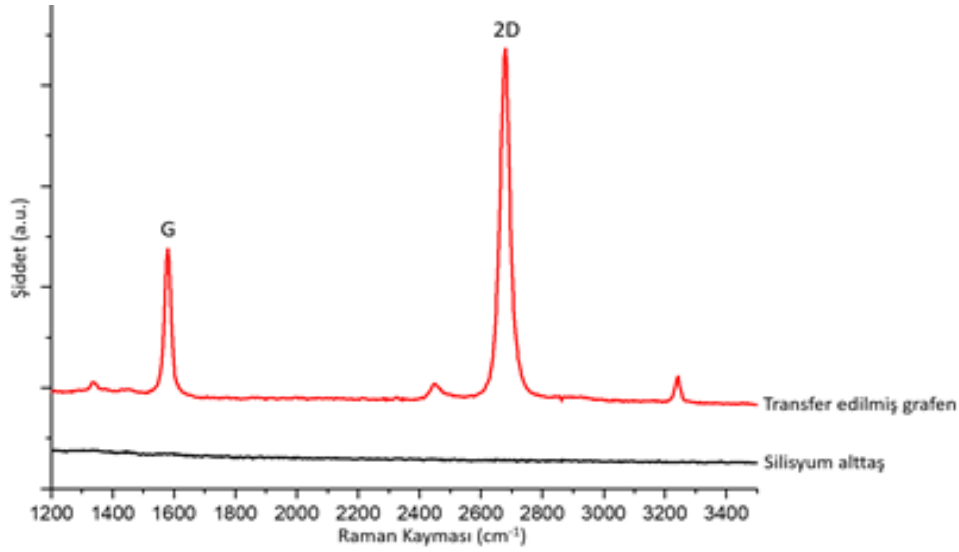
Bakırdan gelen floresan etkisinin ortadan kaldırılması için, büyütülen grafenin Si alttaş üzerine transferi de çalışılmış ancak sürekli bir grafen katmanı elde edilemediğinden transfer başarılı olamamıştır. Dolayısıyla daha sürekli grafen elde etme çalışmaları yapılmıştır (Şekil 4.5).

Bu çalışmalar kapsamında KBÇ sürecinde baskın olan parametrelerin etkileri çalışılmış ve kendi sistemimizde kaliteli ve sürekli grafen eldesi için süreç parametreleri optimize edilmiştir. Buna göre grafen sentezi için bakır folyonun grafit bir silindir içinde olmasının kritik olduğu anlaşılmıştır (Şekil 4.5). Numunenin grafit silindir içinde olması, hem kuvars tüpten gelen Si kontaminasyonunu engellemekte hem de bakır alttaşın neredeyse tamamen (111) oryantasyonuna - ki bu oryantasyon kaliteli grafen büyütülmesinde kullanılmaktadır - sahip olmasını sağlamaktadır.



Şekil 4.5 Yüzeyinde grafen büyütülmüş (a) sisteme açık ve (b) grafit silindir içine yerleştirilen bakır alttaşların SEM görüntüleri.

Sürekli büyütülen kaliteli grafenler başarılı bir şekilde Si alttaş üzerine transfer edilmiş ve Raman Spektroskopi çalışmaları yapılmıştır. Transfer işleminde önce grafen kaplı bakır numune, bakır alttaş çözme üzere hazırlanan amonyum persülfat (APS) çözeltisine yerleştirilmiştir. Bakır alttaş çözüldükten sonra çözelti üzerinde yüzen grafen film hassas bir şekilde silisyum alttaş üzerine alınmıştır. Alttaş olarak silisyum kullanılmasıyla Raman spektroskopisindeki gürültü sorunu giderilmiş ve grafen pikleri net bir şekilde ortaya çıkmıştır (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 Silisyum alttaşı ve silisyum üzerine transfer edilen grafen filmin Raman spektrumu.

#### 4.1.3 Grafen ve bakır arasındaki termal genişleme katsayısı farkından kaynaklanan grafen kırışması

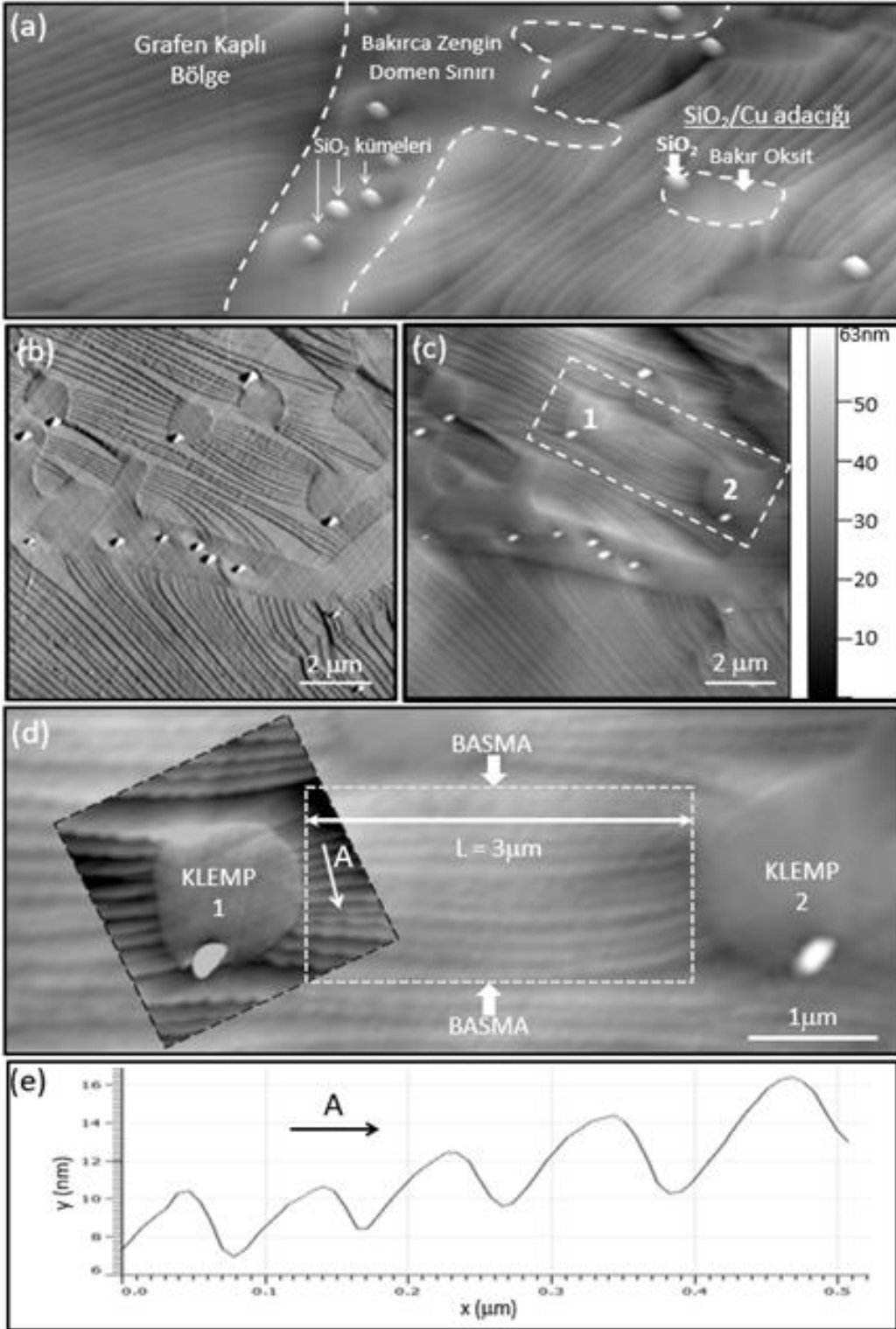
Oluşturulan grafenin karakterizasyonu sırasında yapılan detaylı AFM çalışmaları, bakır üzerindeki grafen kaplı bölgelerin belirgin kırışıklıklar olduğunu ortaya koymuştur (Şekil 4.7). Şekil 4.7b ve c'de SiO<sub>2</sub> / bakır oksit adaları tarafından sabitlenen grafen kırışma demetlerinin varlığı gösterilmiştir. Şekil 4.7e'de verilen çizgi profili, Şekil 4.7d'de A harfi ile gösterilen çizgi üzerinden grafen kırışıklıklarının dalga boyu ve genlik değerlerini vermektedir. Literatürde bu kırışıklıkların, grafenin elektriksel mobilite (Zhu vd., 2012), yasak bant aralığı (Pereira vd., 2010), korozyon dayanımı (Zhang vd., 2013), mekanik dayanım (Nicholl vd., 2015) ve ısı iletkenlik (Chen vd., 2012) gibi üstün özelliklerini etkileyebileceği belirtilmiştir. Bu bağlamda kırışıklıkların oluşumunu anlamının literatüre bu proje kapsamında katkı sağlayacağı düşünülmüş ve bu kapsamda da çalışmalar yapılmıştır ve çıkan sonuçlar "Surface and Interface Analysis" dergisinde yayımlanmış, (Ogurtani vd., 2018) ve Nisan 2018'de Phoenix'te yapılan "MRS Spring" toplantısında, ("Wrinkling of Graphene" başlığı ile) sözlü olarak sunulmuştur.

Bu çalışmada, bakır folyo üzerine grafen kırışmasını incelemek için bu SiO<sub>2</sub> / CuO adaları sabitleyiciler olarak alınmıştır (Şekil 4.7c). Bu bağlamda, deneysel olarak grafen üzerinde oluşturulan kırışıklıkların dalga boyu ve genliği atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak belirlenmiş ve daha sonra mevcut model hesaplamaları ile sonuçlar karşılaştırılarak sayısal analizler gerçekleştirilmiştir. Cerda ve Mahadevan (2003) formülasyonunun, gerininin mutlak değeri kullanıldığında, bakır üzerinde tutturulmuş grafen analizinde başarılı olduğu bulunmuştur.

Cerda teorisinin grafen-metal iki katmanlı yapısı için gerinimin mutlak değeri kullanılarak durumumuza uygulanmış versiyonuna göre, dalga boyu şu şekilde tanımlanmıştır:

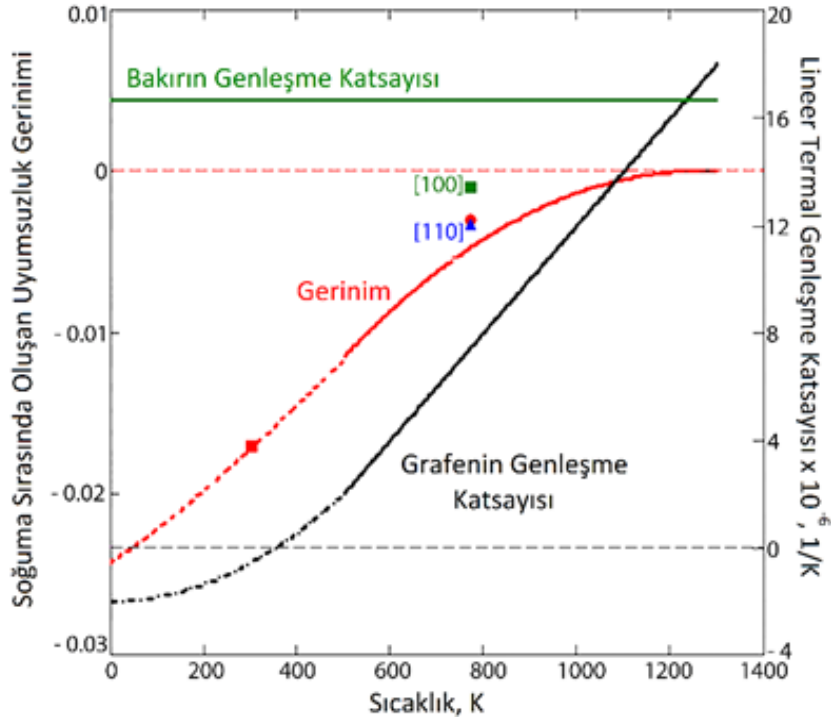
$$\lambda(T) = (t \cdot L)^{1/2} \left[ 4\pi^2 / 3 |\Delta\varepsilon_G(T)| (1 - \nu_G^2) \right]^{1/4}$$

Burada, t, grafenin kalınlığı (0.335 nm) ve L, Şekil 4.7d'de "Klemp 1" ve "Klemp 2" olarak gösterilen iki sınırın arasındaki mesafeyi (3000 nm) temsil eder. Burada ( $|\Delta\varepsilon_G(T)|$ )'nin mutlak değeri kullanılmıştır. Bu değer de şu ifade ile bulunmuştur:  $\Delta\varepsilon_G = (\alpha_G - \alpha_{Cu})(T_{ann} - T)$ . Burada  $T_{ann} = 1283$  K deneylerde yapılan tavlama işleminin sıcaklığıdır.



Şekil 4.7 Bakır folyo üzerinde büyütülen grafenin AFM (a) 3B, (b) Faz ve (c) yükseklik görüntüleri. (d), grafen kırışma kümelerinin görüldüğü (c)'de belirtilen alanın AFM yükseklik görüntüsü, (e) (d)'de A ile gösterilen çizginin yükseklik profili. Ogurtani vd. (2018)

Literatüre paralel olarak burada da grafendeki kırışmanın sebebinin bakır ve grafen arasındaki lineer termal genişleme katsayısı (LTEC) farklılığı olduğu gösterilmiştir. Bakır ve grafenin LTEC değerleri literatürden alınmış ve 800K-1300K aralığı ekstrapole edilmiş, 0-500K kısmı ise kuadratik fonksiyona fit edilmiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 Bakır ve grafen arasındaki LTEC farkından kaynaklanan uyumsuzluk geriniminin 0-1300 K aralığındaki grafiği. Tek kristal bakır alttaşların [111], [100] ve [110] yüzeylerindeki grafenler için olan değerler ayrıca belirtilmiştir ve sırasıyla %-0.3, %-0.1 ve %-0.325'tir. Ogurtani vd. (2018)

Şekil 4.8'den görüldüğü gibi uyumsuzluk (mismatch) geriniminin işareti T=1233 K değerinde değişmektedir ki bu değer altında grafen basma kuvvetlerinin, bakır alttaş ise iki-eksenli çekme kuvvetlerinin etkisindedir. Eğer  $E_G=1000\text{GPa}$ ,  $n_G=0.165$  alınırsa uyumsuzluk gerinimi  $e_G= -0.017$  bulunur (Şekil 4.8). Böylece tüm değerler dalga boyu denklemine yerleştirildiğinde L=3000 nm için grafen kırışma dalga boyu 300 K'de 167 nm olarak bulunmuştur ve Şekil 7e'de görülen deneysel verilere oldukça yakındır.

Ayrıca, 1200 K'deki dalga boyu 709 nm olarak hesaplanmış ve grafen ile bakırın LTEC değerleri arasındaki farkın yok olduğu 1233 K'de asimptotik olarak sonsuza yaklaştığı

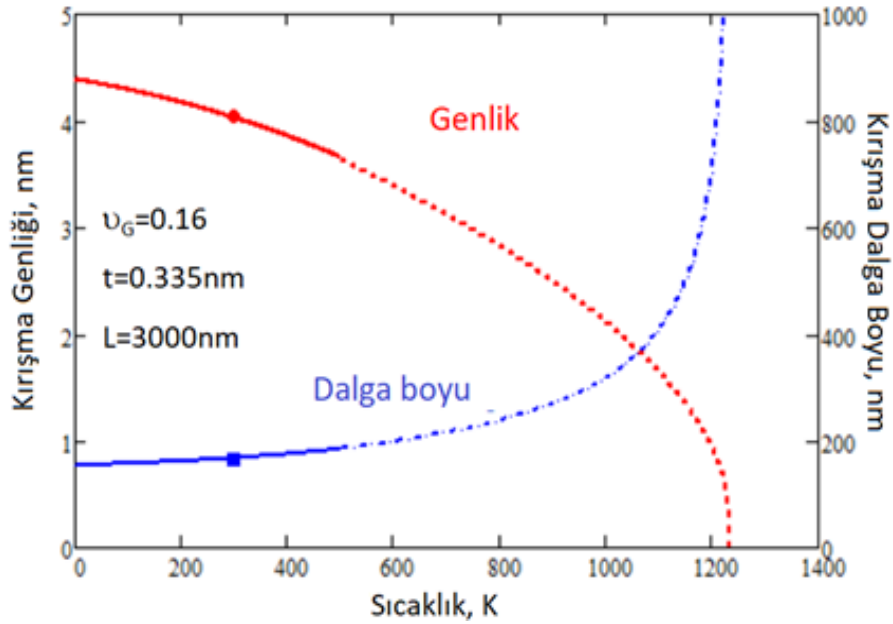


gösterilmiştir. Bu, deneysel olarak da gösterildiği gibi, soğuma esnasında dalgalanma dalga boyunun 500 K'ye kadar  $T^{-3/4}$  faktörüne bağlı olarak azaldığını; buradan 0 K'ye kadar ise  $T^{-1/2}$  kuadratik yasasına uyduğunu göstermektedir.

Genlik değeri, Bao vd. (2009) ile Tapasztó vd. (2012) tarafından da kullanılan özelleştirilmiş ölçekli teori kullanılarak hesaplanmıştır:

$$A(T) = (v_G t L)^{1/2} \left[ 16 / 3\pi^2 (1 - v_G^2) \right]^{1/4} \left[ \Delta \varepsilon_G(T) \right]^{1/4}$$

Bu formül, 300 K'de yaklaşık 4 nm sonucunu vermiştir ve deneysel olarak bulunan 2.5-3 nm genlik değerine çok yakındır (Şekil 4.7e).



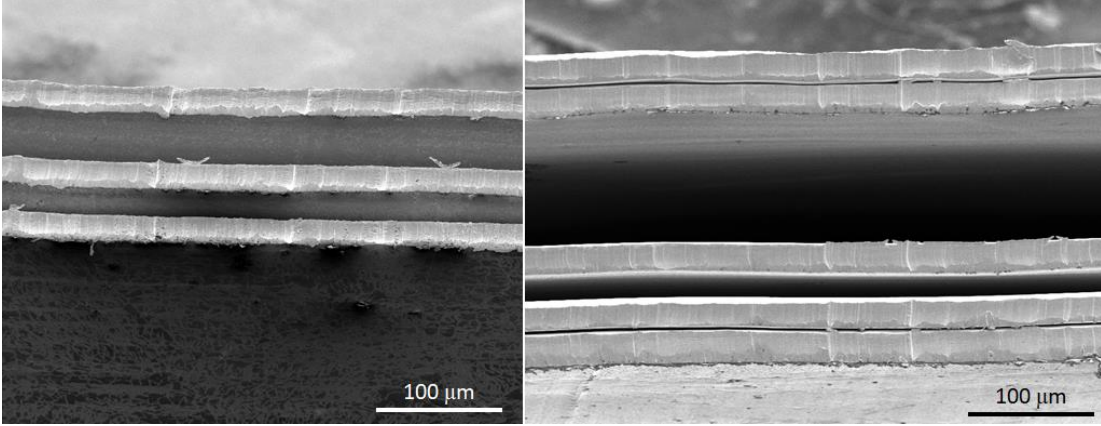
Şekil 4.9 Bakır üzerinde grafen kırışıklıklarının 0-1233 K aralığındaki hesaplanmış dalga boyu ve genlik değerlerinin grafiği. Kırmızı ve mavi kare işaretler oda sıcaklığındaki genlik ve dalga boyunu ifade eder ve Şekil 4.7'de verilen AFM ölçümleriyle uyushmaktadır. Ogurtani vd. (2018)

## 4.2 Grafen-Cu Lamine Yapılar

Grafen-Cu lamine yapılar için önce bakır folyolar preslenmiş, sonrasında yapı KBÇ sistemi içerisinde vakum altında ve hidrojen atmosferinde tavlansmıştır (Şekil B). Tavlama işlemi 400 °C'de 30 dakika yapıldıktan sonra ara kesiti incelemek amacıyla lamine yapı kesildiğinde aralarda delaminasyon olduğu görülmüştür (Şekil 4.10). Bundan dolayı laminasyon sıcaklığı 500

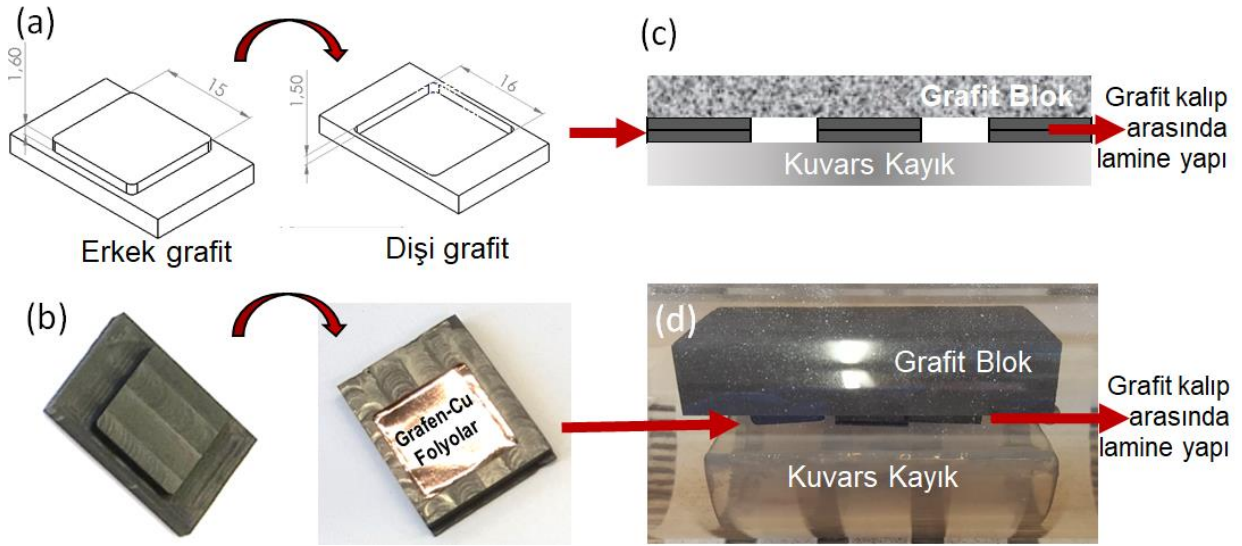


°C'de 1 saate çıkarılmış ve iyi bir tutunum sağlandığı kanaatiyle bu parametreler ile laminasyona devam edilmiştir.



Şekil 4.10 Tavlama işlemi 400 °C'de 30 dakika yapıldıktan sonra (a) 3 katlı (b) 5 katlı yapıların ara kesit SEM görüntüsü

Bu sonuçlara göre, laminasyon işleminde tavlama kısmının daha kritik olduğu düşünülerek, öncesinde presleme yapmadan direk olarak, KBÇ fırını içerisinde yapmak amacıyla Şekil F'de gösterilen grafit kalıplar tasarlanmış ve üretilmiştir. Böylece Grafen-Cu katmanları üst üste dizilerek grafit kalıplar içerisine yerleştirilmiş ve KBÇ fırınında 500 °C'de 1 saat boyunca basınç uygulanarak (grafit blok yükü altında) tavlanaştırılmıştır (Şekil 4.11). Bu şekilde yüzey kalitesi ve tutunumu yüksek grafen-Cu lamine yapıların elde edildiği görülmüştür.

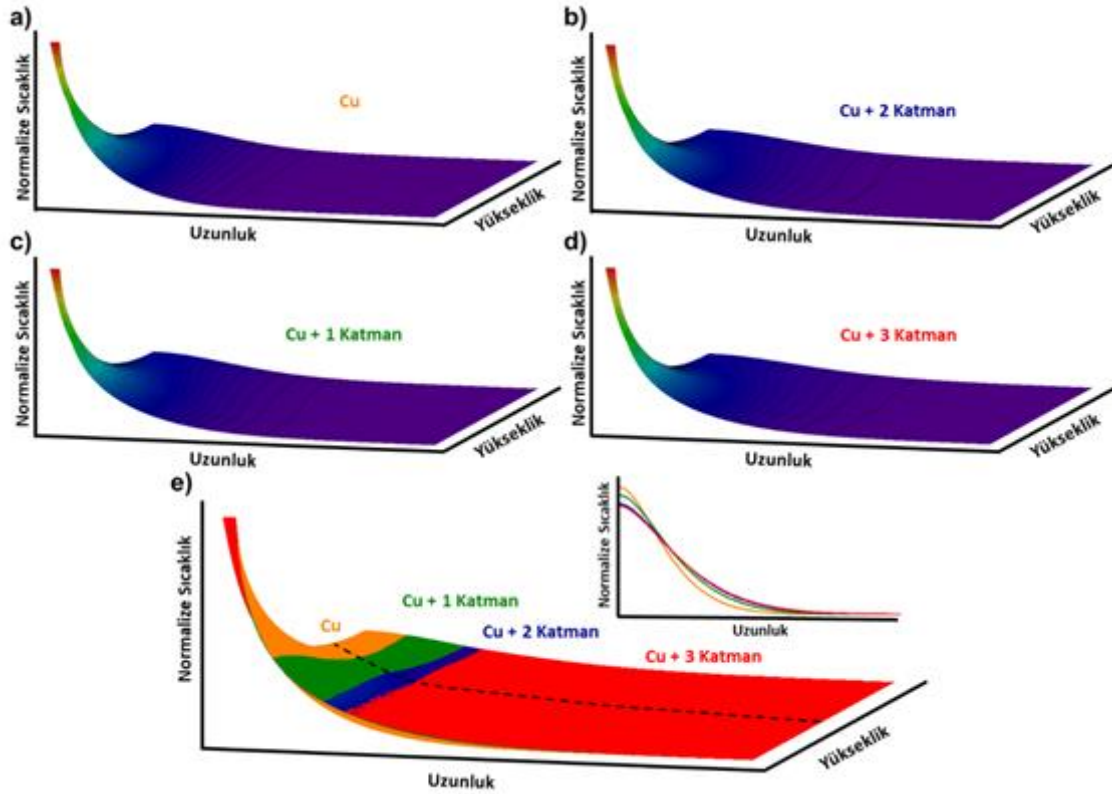


Şekil 4.11 KBÇ fırını içerisinde laminasyon işlemi için üretilmiş grafit kalıpların (a) şematik çizimi, (b) gerçek fotoğrafı. İçinde grafen-Cu katmanlarının olduğu Grafit kalıpların üzerine grafit blok ile yük oluşturarak laminasyon işleminin (c) şematik gösterimi ve (d) gerçek fotoğrafı

### 4.3 Grafen-Cu ısı dağıtıcı plaka sisteminde hesaplamalı metotlar

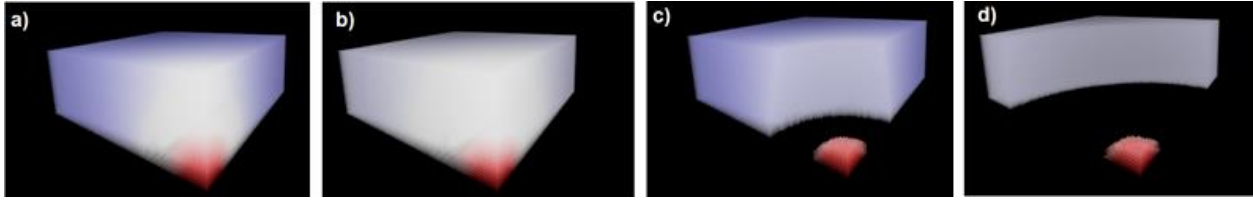
Öncelikle, ısı dağıtıcı plakanın tamamen bakırdan oluştuğu bir deney yapılmış ve sonra farklı sayılarda grafen katmanı eklenerek ısı iletimleri (sondalardaki sıcaklık artışı ile) takip edilmiştir. Aşağıdaki şekilde bakır ve farklı sayılarda yanal ısı iletimi yüksek katman eklenmesinin etkileri gösterilmiştir. Burada, modelleme sisteminin çalışması test edildiği için grafen katmanları ile bakır katmanlarının katman kalınlıkları oranı 1/20 olarak alınmıştır.

Şekil 4.12 incelendiğinde katman etkisi net bir şekilde görülmektedir. Hızlı katman sayısı arttırıldıkça herhangi bir zamanda sistemdeki ısı işlemci bölgesinden yanal eksende daha fazla dağıtılabilmekte ve sonuçta ısı dağıtıcı plakanın daha etkin çalışmasına neden olmaktadır.



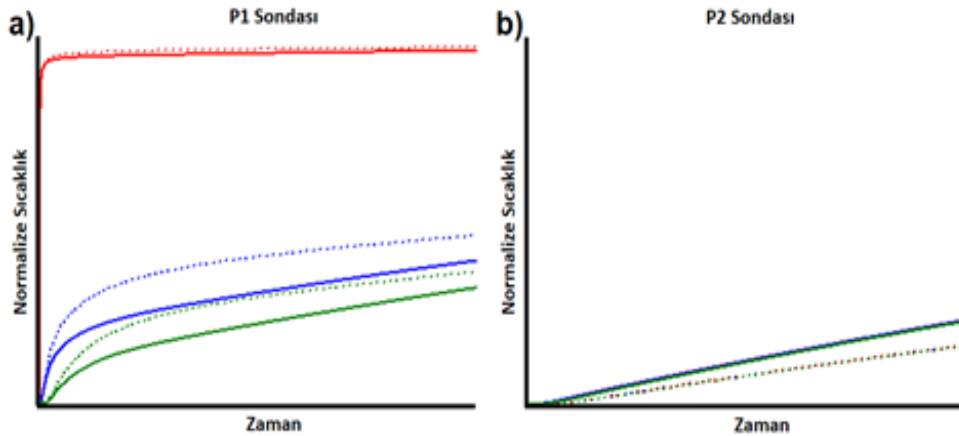
Şekil 4.12 Belirli bir zamanda sistemdeki ısı dağılımı grafikleri. (a) Bakır (b), (c) ve (d) sırası ile 1, 2 ve 3 ısı iletimi hızlı katman içeren sistem. (e) Tüm sistemlerin üst üste gösterimi iç taraftaki grafik kesikli çizgi ile gösterilen profil üzerindeki sıcaklık değerlerini göstermektedir.

3-boyutlu sistemde yapmış olduğumuz simülasyon sonuçları hem saf hem de 3 ısı iletimi hızlı katman içeren Cu sistem için verilmiştir. Saf Cu (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. (c) ve (d) resimlerinde ise her iki sistem içerisindeki yüksek ve düşük sıcaklık alanlarını gösterilmiştir. Burada da hızlı katmanların etkilerinin geliştirilen model ile belirlenebildiğinin gösterilmesi için grafen katmanları ile bakır katmanlarının katman kalınlıkları oranı 1/20 olarak alınmıştır.



Şekil 4.13 Belirli bir zamanda 3-boyutlu sistemdeki ısı dağılımı grafikleri. (a) Bakır (b) 3 ısı iletimi hızlı katman içeren sistem. (c) ve (d) sistem içerisindeki yüksek ve düşük sıcaklık alanlarını göstermektedir.

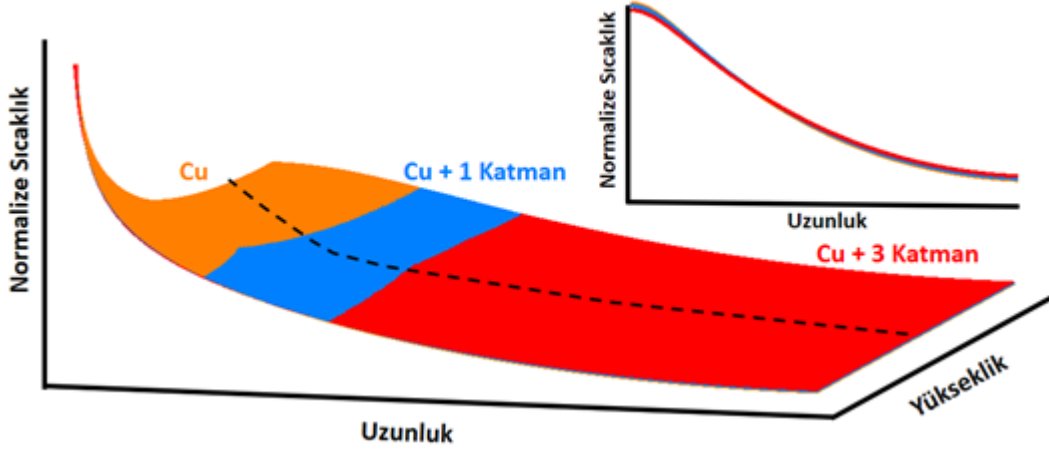
Bu deneyde zamanla sıcaklık değişimi grafikleri Şekil 4.11'de gösterilen P1 ve P2 sondaları için hem bakır (kesikli çizgi) hem de hızlı iletim katmanları içeren sistem için Şekil 4.14'te verilmiştir. İşlemcinin hemen üzerinde yer alan P1 sondasındaki sıcaklık saf Cu kullanıldığında hızlı iletim katmanlarına göre daha yüksekken işlemciden görece uzakta bulunan P2 sondasında durum bunun tam tersidir. Hızlı ısı iletim katmanına sahip ısı dağıtıcıların etkisinin daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.14 (a) P1 ve (b) P2 sondalarının işlemciye göre en alt (kırmızı), orta (mavi) ve en üst (yeşil) noktalarından alınan sıcaklık değerlerinin zamanla değişimi. Kesikli çizgiler saf Cu devamlı çizgiler hızlı katman içeren Cu.

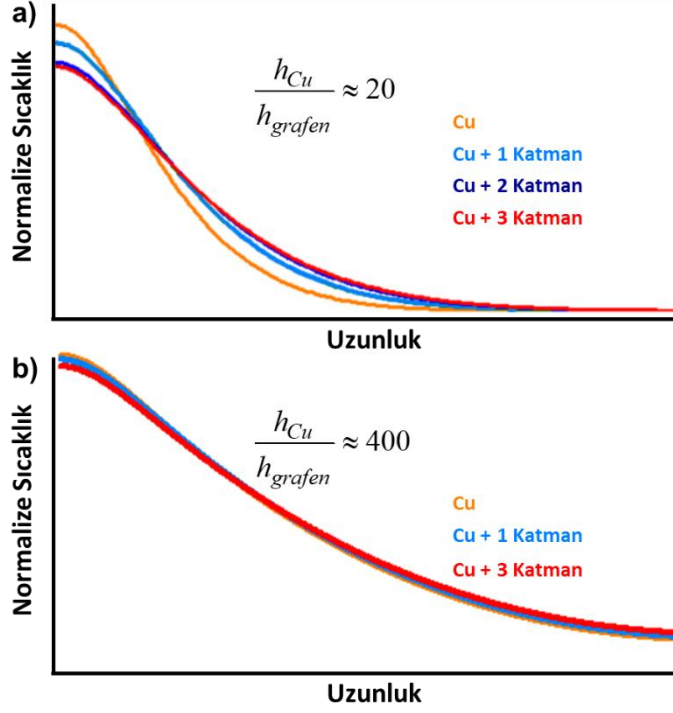
Bu deneylerde, kurguladığımız sistemi kontrol etmek için katman kalınlıkları gerçek değerlere oranla çok büyük olarak (1/20) alınmıştır. Gerçek sistemde ise 10-25 mikron Cu kalınlığına karşı 1-3 grafen katmanı kullanılmaktadır. Boyutsal olarak bu durum 1 grafen katmanı kalınlığına karşı yaklaşık 10000-25000 bakır katmanı olmaktadır. Bu durumda grafen katmanlarının ısı dağılımına etkilerini incelemek için ise çok büyük sistemlerde çalışmalar

yapılmıştır (Şekil 4.15). Şekil 4.15’de verilen simülasyon sonucunda 1’e 400 kalınlık farkı olan sistemde de benzer etkiler gösterilmiştir. Ancak etkinin şiddeti 1’e 20 kalınlık farkı olan sisteme göre oldukça azalmıştır.



Şekil 4.15 Belirli bir zamanda sistemdeki ısı dağılımı grafikleri. İç taraftaki grafik kesikli çizgi ile gösterilen profil üzerindeki sıcaklık değerlerini göstermektedir.

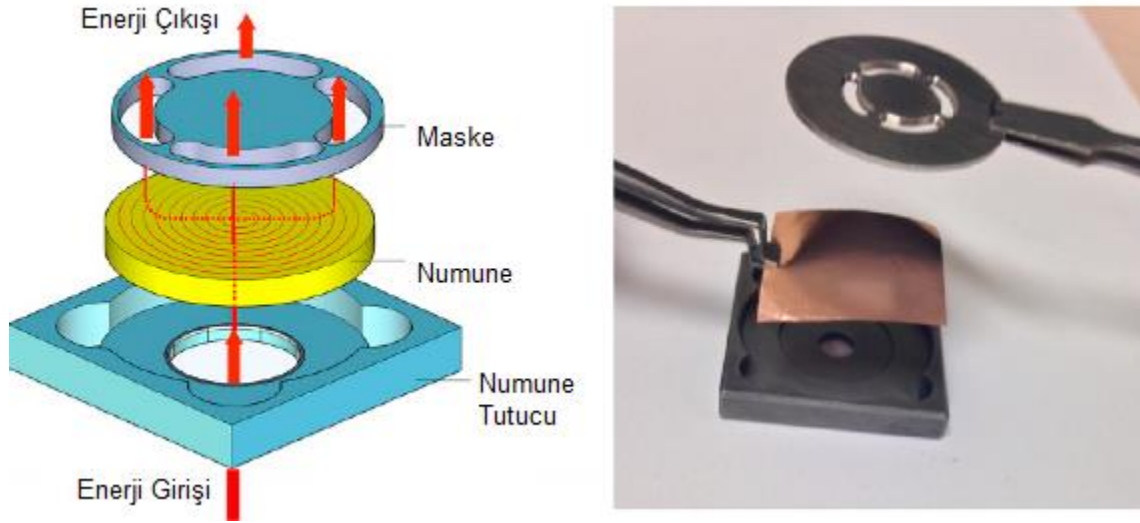
Projede yapılan modelleme çalışmaları sonucunda bakır katman kalınlığının yanal ısı iletimi yüksek olan grafen katman kalınlığına göre oranının etkili olduğu ve bu oranın artması sonucunda hızlı iletim katmanının sistemik etkisinin azaldığı gösterilmiştir. Şekil 4.16’da  $h_{Cu} / h_{grafen}$  oranının (a) 20 ve (b) 400 olduğu iki deney karşılaştırılmaktadır. Bu veriler ışığında  $h_{Cu} / h_{grafen}$  oranının 10000’ler mertebesinde olması durumunda sıcaklık iletimi açısından (modelde göz önüne alınan ısı iletim yöntemleri kapsamında) herhangi bir fark gözlenmesinin beklenmediği sonucuna varılmıştır. Bu etkinin gözlenebilmesi için sistem içerisindeki grafen kalınlıklarının bakır kalınlıkları ile karşılaştırılabilir oranlarda  $h_{Cu} / h_{grafen} < 20$  olması önerilmektedir. Bu oranın azalması sonucunda ısı dağıtıcı plakanın daha etkin bir şekilde çalışması da simülasyon deneyleri ışığında beklenmektedir.



Şekil 4.16 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.

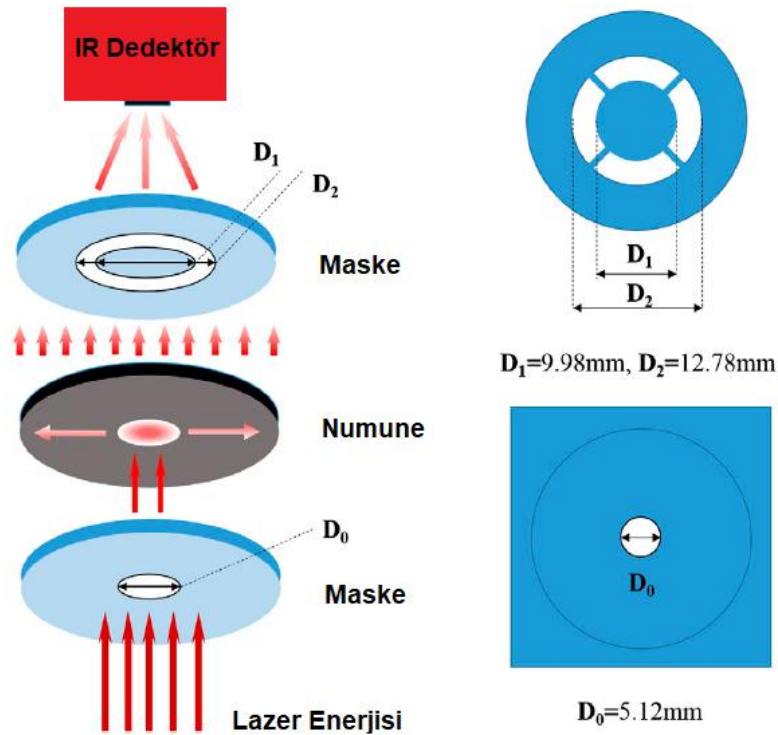
#### 4.4 Termal Test Analizleri

Önerilen proje 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. Aparat fiyatı araştırıldığında ise 3000 € olduğu görülmüştür. Bunun üzerine literatür çalışmaları yapılmış ve LFY ile ölçüm yapan çalışmalarda ilk defa düzlem boyunca ölçüm yapmayı sağlayan aparatı geliştiren Goli vd. (2014)'e ait çalışmada 9 ve 25 mikron kalınlığındaki folyolara ait termal difüzyon değerini paslanmaz çelikten (Şekil 4.17) üretmiş oldukları aparat ile düzlem boyunca ölçtükları görülmüştür.



Şekil 4.17 Goli vd. (2014) nin üretmiş olduğu aparat ve grafen kaplı bakır folyonun yerleştirilmesi

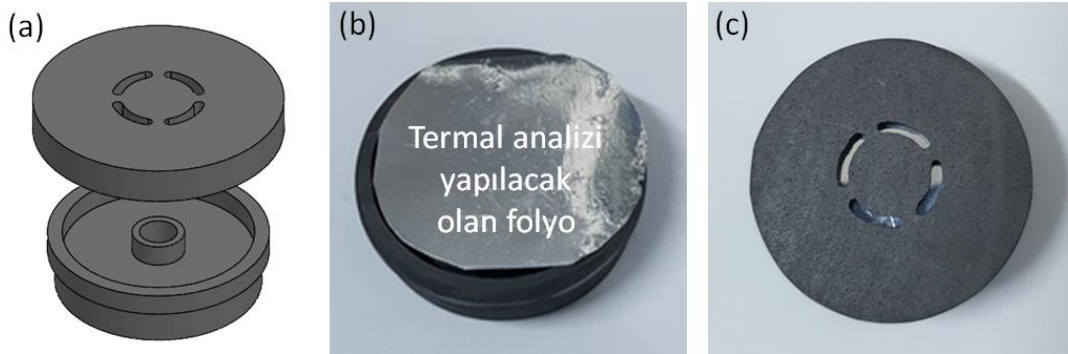
Jin vd. (2015) yapmış olduğu çalışmada benzer şekilde maskeleme yapılmış (Şekil 4.18) ve maskelenen yerlerin ölçüsü verilmiştir.



Şekil 4.18 Jin vd. (2015) ait çalışmada üretilmiş aparat ve ölçüleri



Bu çalışmalardan esinlenilerek, bu proje kapsamında kullanılacak olan cihaz sorumlusu firmayla görüşülmüş ve Linseis LFA 1000 cihazında kullanılan aparatın grafitten üretildiği bilgisi alınmıştır. Böylece Şekil 4.19'da verilen grafit aparat üretilmiştir. Grafit aparat Isparta Süleyman Demirel Üniversitesi Deymam'da %99,999 saflıkta 12 mikron kalınlığında alüminyum folyonun ve %99,8 saflıkta 25 mikron kalınlığındaki bakır folyonun düzlem boyunca termal difüzyon hızı ölçülerek test edilmiştir.



Şekil 4.19 (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 Tablo 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 alınmayacağı belirtilmiştir.**

Tablo 3 Grafit aparat ile oda sıcaklığında alınan değerlerin literatür değerleri ile karşılaştırılması

Termal Difüzyon Hızı (cm <sup>2</sup> /s) Literatür Değeri [PARKER 1961]		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

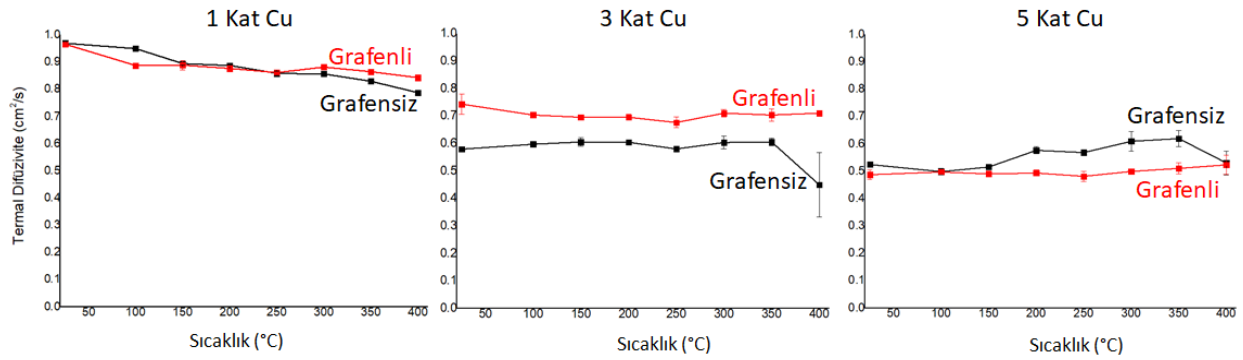


Proje kapsamında üretilen tek katmanlı, 3 katmanlı ve 5 katmanlı folyolar oda sıcaklığından 400 °C'ye kadar 50 °C'lik adımlarla ölçülmüştür. Her ölçüm sıcaklığında 3 adet ölçüm yapıp ortalama değerleri alınmış, sonuçlar Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4 1,3 ve 5 Katmanlı grafensiz ve grafenli Cu folyoların düzlem boyunca (//) ölçülmüş sıcaklığa bağlı termal difüzyivite değerleri

Sıcaklık (°C)	Termal Difüzyivite (cm <sup>2</sup> /s)					
	1 kat Cu		3 kat Cu		5 kat Cu	
	Grafensiz	Grafenli	Grafensiz	Grafenli	Grafensiz	Grafenli
25	0,970	0,966	0,580	0,744	0,524	0,487
100	0,950	0,888	0,598	0,704	0,498	0,497
150	0,895	0,889	0,606	0,696	0,515	0,490
200	0,888	0,877	0,605	0,696	0,576	0,493
250	0,859	0,862	0,581	0,677	0,568	0,481
300	0,857	0,882	0,604	0,711	0,609	0,499
350	0,830	0,865	0,606	0,704	0,619	0,510
400	0,788	0,843	0,450	0,711	0,530	0,523

Tablodaki veriler ışığında elde edilen grafikler Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Bu ölçümler değerlendirildiğinde, literatür ve hesaplamalı yöntemlerden elde ettiğimiz sonuçlara paralel olarak, yapıda grafen varlığının, termal difüzyiviteye deneysel olarak da kayda değer bir katkı sağlamadığı gözlenmiştir. Grafenin bir katkı sağlayabilmesi için kalınlığının alttaşın kalınlığının en az 20'de biri ( $h_{Cu} / h_{grafen} < 20$ ) olması eldeki simülasyon sonuçlarına göre beklenmektedir. Ayrıca folyoların inceliği ölçümlerin kritik değerlerine yakındır. Ölçümlerin öncesinde folyoların kalınlıkları girilmektedir ve yaptığımız kontroller, kalınlıklardaki küçük değişikliklerin ölçüm sonuçlarını kendi hata oranlarından fazla değiştirdiğini göstermiştir. Bu ölçümlerde lamine yapıların kalınlığı ölçülmüş ve heryerinde aynı olduğu kabul edilerek girilmiştir, oysa karakterizasyon çalışmalarımız lamine yapıların düzlem boyunca kalınlıklarında farklılıklar olduğunu göstermiştir. Bunlardan dolayı bu yapılarda ölçüm sonuçları değerlendirilirken bunlar göz önünde bulundurulmuştur. Bu sonuçlar ışığında grafenin termal katkısını arttırmak ve bunu sağlıklı bir şekilde araştırmak adına, hem grafen/bakır oranını, hem de ölçümler için yapı kalınlığını arttırdığımız yeni bir grafen-Cu köpük yapı tasarlanmıştır.

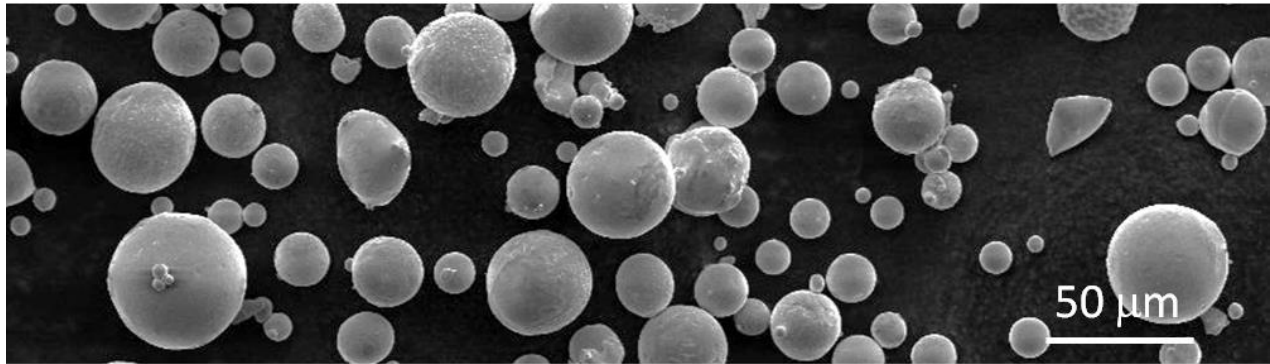


Şekil 4.20 1,3 ve 5 Katmanlı grafensiz ve grafenli Cu folyoların düzlem boyunca (//) ölçülmüş sıcaklığa bağlı termal difüzyon hızları

#### 4.5 Bu Projeden Elde Edilen Veriler ve Sonuçlar Işığında Önerilen Yeni Malzeme Tasarımları

##### 4.5.1 Gözenekli Grafen-Cu Yapıların Oluşturulması, Karakterizasyonu ve Isı Dağıtım Performanslarının Araştırılması

Gözenekli yapıları nedeniyle, yüksek termal iletkenliğe sahip metal köpüklerin, ısı transfer uygulamaları için çekici özelliklere sahip olduğu görülmektedir. Bu bağlamda, bu çalışmada, grafen - bakır köpüklerin üretimi için basit ve uygun maliyetli bir yöntem geliştirilmiş ve termal performansları incelenmiştir. Gözenekli grafen-Cu köpüğün oluşumu için, Nanografi Cu tozlar satın alınmıştır. Alınan tozların SEM mikrografları Şekil 4.21’de verilmiştir.

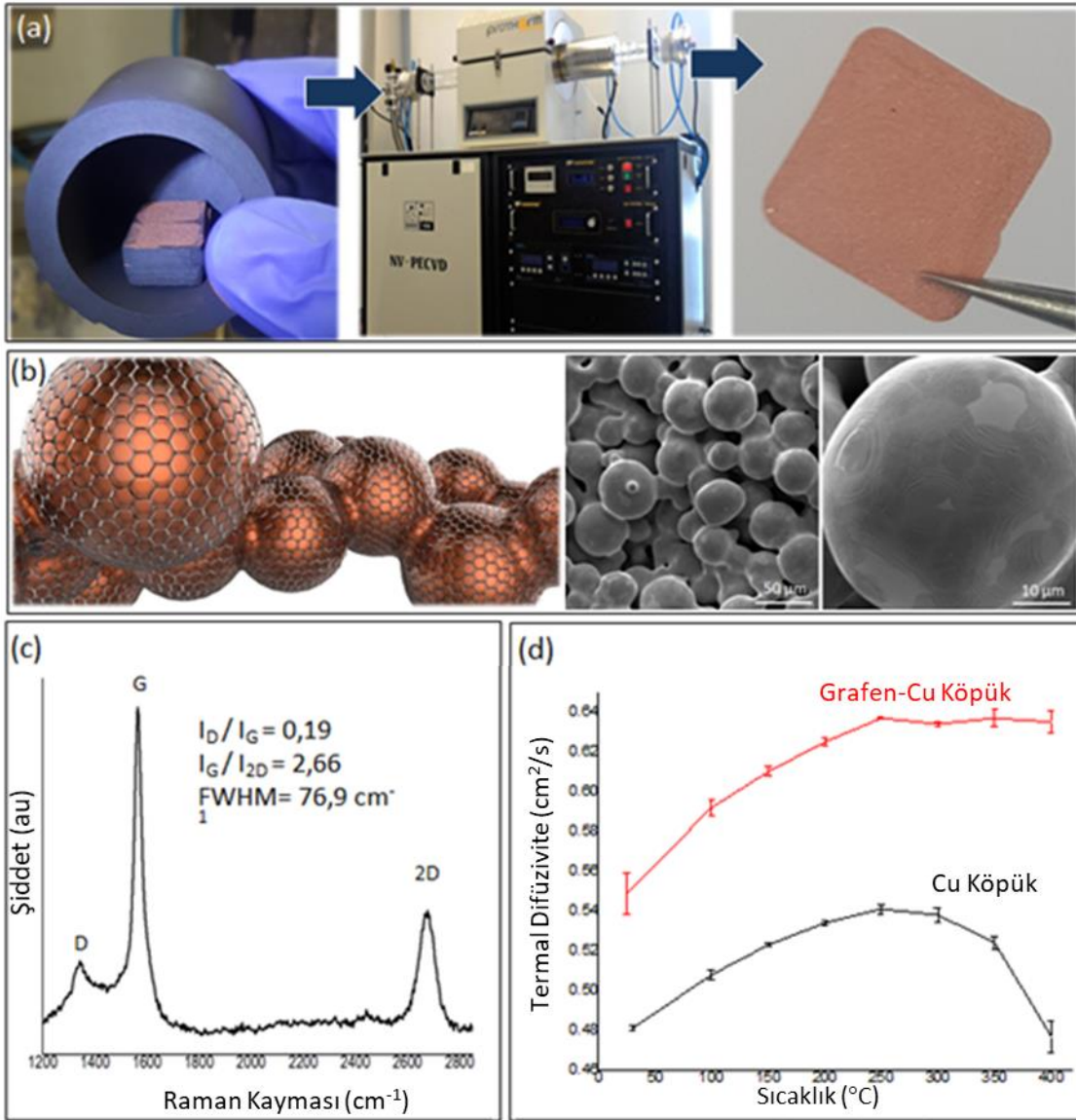


Şekil 4.21 Nanografi firmasından satın alınan Cu tozlar

Cu tozları preslenmeden grafit kalıba yüklenmiş ve 1010 °C’de hidrojen atmosferi altında 3 saat sinterlenmiştir (Şekil 4.22a). Daha sonra, gözenekli Cu köpük yüzeyinde grafen oluşturmak için bu sıcaklıkta 30 dakika boyunca 1 sccm CH<sub>4</sub> geçirilmiştir. SEM çalışmalarından gözenekli grafen-bakır yapılarda grafen içeren ve içermeyen bölgeler, farklı kontrast ile

görülebilmektedir (Şekil 4.22b). Raman Spektroskopi çalışmaları için Cu, amonyum persülfat çözeltisi ile dağlanmış ve Si alttaş üzerinde incelenmiştir. Raman Spektroskopisi çalışmaları, oluşturulan grafenin iyi bir kaliteye sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 4.22c).

Yapıdaki grafenin termal performansa etkisini değerlendirmek için grafenli ve grafensiz gözenekli Cu köpüklerin sıcaklığa bağlı olarak termal yayılım değerleri lazer flaş yöntemi ile ölçülmüştür (Şekil 4.22d). Grafen-Cu köpüğünün termal yayılım değerlerinin, her sıcaklık için grafensiz Cu köpüğünden daha yüksek olduğu gösterilmiştir. Üstelik 250 °C'den yüksek değerlerde grafensiz Cu köpüğün termal yayılım değerlerinde ciddi bir düşüş gözlemlenirken, grafenli olanda bu düşme görülmemiştir.



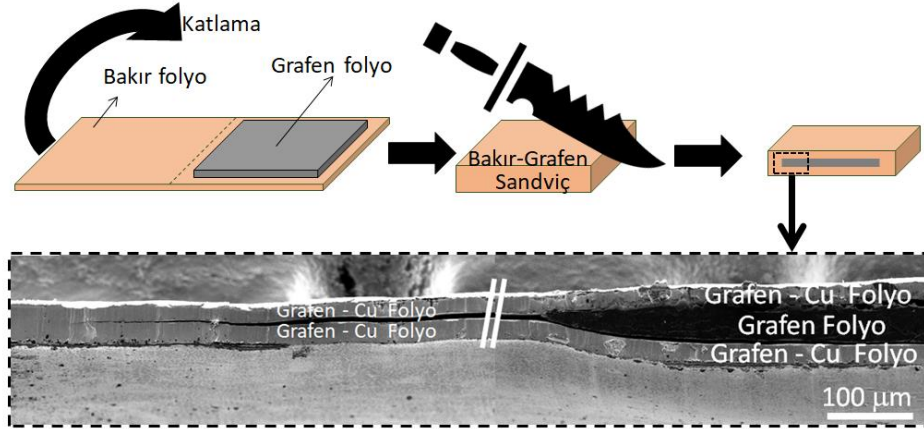
Şekil 4.22 (a) Grafen-Cu köpüğün hazırlanışı, (b) Grafen-Cu köpüğün şematik gösterimi ve SEM mikrografları, (c) Gözenekli Cu üzerinde oluşan grafenin transfer sonrası Raman Spektrumu, (d) Grafenli ve grafensiz Cu köpüğün sıcaklığa bağlı olarak termal yayınım değerlerinin karşılaştırılması.

Grafenin bu termal özelliklere bu pozitif etkisi, grafenin yüksek termal yayınımının yanı sıra bakırı oksidasyondan koruması ile de açıklanabilir. Bu çalışmaya Cu tozlarının büyüklükleri azaltılarak devam edilecektir. Bu durumda hesaplamalı yöntemler kısmının önerdiği gibi grafen/Cu oranı artırılarak, grafenin termal özelliklerinden daha fazla faydalanılması beklenmektedir.

Bu kısımda yapılan çalışmaların bir kısmı, Nisan 2018’de Phoenix’te yapılan “MRS Spring” toplantısında, (“Formation and Characterization of Graphene-Cu Nanocomposite and High Surface Area Graphene Foams” başlığı ile) poster olarak sunulmuştur. Ayrıca, termal analiz çalışmaları kısmı da Ekim 2019’da Norveç’te yapılacak olan, proje yürütücüsünün de teknik komitesinde bulunduğu, NATO “AVT - 304 Graphene Technologies and Applications for defense” toplantısında sunulması ve bildiri olarak yayımlanması planlanmaktadır (“Graphene-Cu Foam for Thermal Management başlıklı özet gönderildi).

#### 4.5.2 Cu-Grafen Sandviç Yapıların Tasarımı

Teorik ve modelleme çalışmalarının önerdiği, deneysel çalışmaların da desteklediği üzere, KBÇ ile Cu folyo yüzeyinde oluşan tek katmanlı grafen kaliteli elde edilse bile, bakır folyonun yanında çok ince kaldığından, başta önerilen lamine yapılarda, ısı dağıtımını iyileştirmeye faydalı olamadığı görülünce diğer bir yenilikçi yapı olarak, iki bakır folyo arasında grafen yaprakçıklarından oluşan grafen folyo yerleştirilmesi çalışıldı (Şekil 4.23). Ön çalışmalar için, elde edilmesi hızlı olduğundan 60 µm kalınlığında ticari olarak satın alınan grafen folyo kullanıldı.



Şekil 4.23 Sonuçlar ışığında ileriye dönük çalışılması önerilen Cu-Grafen Sandviç yapı

Bu yapının tasarımı ve üretimi tamamlanmakla birlikte termal test sonuçları henüz sonuçlanmamıştır. Bu doğrultuda çalışmalarımız devam etmektedir. Bu tasarımdan iyi bir performans elde edilmesi durumunda, ileride grafen yaprakçıkların Tour metodu ile grubumuz tarafından sentezlenerek, hesaplamalı yöntemlerle önerilen kalınlıklarda grafen folyo oluşturularak uygulanması planlanmaktadır.

## 5. Sonuç

- Bakır yüzeyinde KBÇ yöntemi ile grafenin iki boyutlu çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ile oluştuğu ve oluşan grafenin kalitesinin (yanal büyüklüğü, sürekliliği) belirlenmesinde baskın parametrelerin etkileri sistematik bir şekilde çalışılmıştır. Bu bağlamda bakır folyo yüzeyinde olabildiğince sürekli grafen sentezi sağlayan yöntem parametreleri belirlenmiş, bu çalışmalardan iki makale yayımlanmış; sonuçlar, alanında önemli konferanslarda davetli, sözlü ve poster sunumları ile paylaşılmış ve paylaşılmaktadır.
- Grafen büyümesinde alttaş yüzeyindeki empüritelerin etkileri ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Empüritelerin çoğunlukla O, Ca ve Si atomlarından oluştuğu ve Ca atomlarının bakır alttaştan; Si atomlarının ise kuvars tüpten geldiği gösterilmiştir. Empürite atomları oksijen ile birleşerek alttaş yüzeyinde  $\text{CaSiO}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  gibi bileşikler oluşturmakta ve grafen oluşumunda heterojen çekirdeklenmeye, ek katmanların oluşumuna ve büyüme sonrasında da grafen domenlerinin birleşmesini zorlaştırma gibi etkileri olduğu gösterilmiştir. Bu bağlamda, grafen büyütme sürecinden önce alttaşlar için kimyasal ön temizleme işlemleri önerilmiştir. Ayrıca kuvars tüpten gelen empüriteleri engellemek için üstü kapalı bir kayıkçık (grafit silindir gibi) kullanılmıştır. Yarı kapalı bir kayıkçık sayesinde ısınma, kısmi basınç ve gaz akış dinamiklerinin değişmesiyle alttaşın tekrar kristallenme davranışı da kontrol edilerek grafen büyümesine daha uygun olan (111) yüzeylerinin büyümesinin kontrol edilebileceği de gösterilmiştir.
- Alttaş yüzeyindeki mekanik streslerin empürite parçacıklarına ve grafen büyümesine etkileri incelenmiştir. Çekme yüzeyinde empürite parçacıklarının daha hızlı yüzey difüzyonu sayesinde kolayca birleşebildiği; basma yüzeyinde ise tam tersi etkiden dolayı daha dağınık küçük parçacıklar olarak kaldığı gösterilmiştir. Ayrıca bakır alttaş içindeki Ca atomlarının basma yüzeyinden çekme yüzeyine doğru difüzyona uğradığı gösterilmiş ve bu olay Gorsky etkisi ile açıklanmıştır.
- Bunlara ek olarak bakır alttaş ve grafen arasındaki termal streslerden kaynaklanan grafenin kırılma davranışı incelenmiştir. Yüzeydeki empürite parçacıkları arasında kalan kırışıklıkların dalga boyu ve genlik hesabı için literatürde var olan modellerden yola çıkarak yeni bir matematiksel model adapte edilmiştir. Bu model ile yapılan hesaplamalardan elde edilen değerler, deneysel ölçümlerle büyük ölçüde örtüşmüştür.

- Teorik çalışmalar kapsamında ısı kaynağı ve ısı dağıtıcı plaka sisteminde, zamanla ısı yayılımını hem 2-boyutlu hem de 3-boyutlu olarak modellenmiş, gerekli simülasyon ve analiz programları (C++, MathCad) geliştirilerek çalışır hale getirilmiştir. Projede yapılan modelleme çalışmaları sonucunda bakır katman kalınlığının yanal ısı iletimi yüksek olan grafen katman kalınlığına göre oranının etkili olduğu ve bu oranın artması sonucunda hızlı iletim katmanının sistemik etkisinin azaldığı gösterilmiştir. Bu etkinin gözlenebilmesi için sistem içerisindeki grafen kalınlıklarının bakır kalınlıkları ile karşılaştırılabilir oranlarda  $h_{Cu} / h_{grafen} < 20$  olması önerilmektedir. Bu oranın azalması sonucunda ısı dağıtıcı plakanın daha etkin bir şekilde çalışması da simülasyon deneyleri ışığında beklenmektedir.
- KBÇ çalışmaları sonucunda optimize edilen yöntem ile hazırlanan çeşitli sayıda grafen kaplı Cu folyolar, grafit kalıplar kullanılarak fırında laminasyon işlemine tabii tutulmuştur. Grafenin etkisinin anlaşılabilmesi için aynı şartlarda grafensiz bakır folyo laminasyonları da gerçekleştirilmiştir. Üretilen 1, 3, 5 katmanlı Cu ve Grafen-Cu Lamine yapıların termal performansları Lazer Flaş Yöntemi kullanılarak çalışılmıştır. Bu ölçümler değerlendirildiğinde, literatür ve hesaplamalı yöntemlerden elde ettiğimiz sonuçlara paralel olarak, yapıda grafen varlığının, termal difüzyon hızına deneysel olarak da bir katkı sağlamadığı gösterilmiştir. Bunların sebepleri irdelenmiş ve veriler ışığında grafenden anlamlı bir katkı alınabilmesine yönelik olarak Grafen-Cu köpük yapı ve Cu-Grafen folyo sandviç yapı olmak üzere iki yeni yapı tasarlanarak çalışılmıştır.
- Cu ve Grafen-Cu köpüğün termal yayılım performansının oda sıcaklığından 400 °C'ye kadar grafensiz Cu köpüğünkenden daha yüksek (oda sıcaklığında %13, 400 °C ise %33) olduğu gösterilmiştir. Grafenin bu termal özelliklere bu pozitif etkisi, grafenin yüksek termal yayılımının yanı sıra bakırı oksidasyondan koruması ile de açıklanmıştır. Buradan elde edilen sonuçların, Ekim 2019'da Norveç'te yapılacak olan "NATO - AVT 304 Graphene Technologies & Applications for Defense", Uzmanlar Toplantısı'nda paylaşılması planlanmaktadır. Ayrıca bu çalışmanın uzantısı olarak, ileriye dönük, gereksinim ve isterlere bağlı olarak, yeni grafen - metal yapıların tasarlanabileceği kanaatine varılmış, bu kapsamda yeni bir 1003 Proje önerisi, proje ekibine Roketsan'ın da eklenmesiyle TÜBİTAK'a sunulmuştur.
- Diğer bir yenilikçi yapı olarak Cu-Grafen Folyo sandviç yapı önerilmiştir. Bunun tasarımı ve üretimi yapılmış; ancak termal test sonuçları henüz sonuçlanmamıştır. Bu tasarımda ilk denemeler için 60 µm kalınlığında ticari olarak satın alınmış grafen folyo kullanılmıştır. Bu

doğrultuda çalışmalarımız devam etmektedir. Bu tasarımdan iyi bir performans elde edilmesi durumunda, ileride grafen yaprakçıkların Tour metodu ile grubumuz tarafından sentezlenerek, istenilen kalınlıklarda grafen folyo oluşturulması planlanmaktadır.



## 6. Referanslar

Balandin, A. A., Kotchetkov, D., Ghosh, S. 2010. "Lateral graphene heat spreaders for electronic and optoelectronic devices and circuits", US20100085713 A1.

Bao, W., Miao, F., Chen, Z., Zhang, H., Jang, W., Dames, C., Lau, C. 2009. "Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes", *Nature Nanotechnology*, 4(9), 562-566.

Barua, A., Hossain, M. S., Masood, K. I., Subrina, S. 2012. "Thermal Management in 3-D Integrated Circuits with Graphene Heat Spreaders", *Physics Procedia*, 25, 311-316.

Cerda, E., Mahadevan, L. 2003. "Geometry and Physics of Wrinkling", *Physical Review Letters*, 90(7).

Chen, S., Li, Q., Zhang, Q., Qu, Y., Ji, H., Ruoff, R. S., Cai, W. 2012. "Thermal conductivity measurements of suspended graphene with and without wrinkles by micro Raman mapping", *Nanotechnology*, 23(36), 365701.

Chiba, A., Shimizu, S., Kuniya, K., Onuki, J. 1984. "Stacked structure having matrix-fibered composite layers and a metal layer ", US4482912 A.

Corbin, S. F., Turriff, D. M. 2012. "Thermal Diffusivity by The Laser Flash Technique", *Characterization of Materials*.

Gao, Z., Zhang, Y., Fu, Y., Yuen, M.M., Liu, J. 2013. "Thermal chemical vapor deposition grown graphene heat spreader for thermal management of hot spots", *Carbon*, 61, 342-348.

Goli, P., Ning, H., Li, X., Lu, C. Y., Novoselov, K. S., Balandin, A. A. 2014. "Thermal Properties of Graphene-Copper-Graphene Heterogeneous Films", *Nano Letters*, 14(3), 1497-1503.

Grishakov, K. S., Elesin, V. F., Ryzhuk, R. V., Kargin, N. I., Minnebaev, S. V. 2015. "Effect of Diamond and Graphene Heat Spreaders on Characteristics of AlGaIn/GaN HEMT", *Physics Procedia*, 72, 460-464.

Iida, T. 1985. "Copper-foiled laminate for base plate ", US4615945 A.

I, J. R. 1969. "Sandwich structures and method", US3427706 A.

Jagannadham, K. 2011. "Thermal Conductivity of Copper-Graphene Composite Films Synthesized by Electrochemical Deposition with Exfoliated Graphene Platelets", *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43(2), 316-324.

Jin, S., Gao, Q., Zeng, X., Zhang, R., Liu, K., Shao, X., Jin, M. 2015. "Effects of reduction methods on the structure and thermal conductivity of free-standing reduced graphene oxide films", *Diamond and Related Materials*, 58, 54-61.

Kibler, J. J., Cassin, T. G. 1994. "High conductivity hydrid material for thermal management ", CA2128872 C.

Lin, Y.-J., Zhamu, A., Jang, B. Z. 2014. "Nano graphene platelet-reinforced composite heat sinks and process for producing same ", US20140224466 A1.

Lutz, R. G., Gergen, W. P. 1984. "High heat metal-polymer laminate ", US4601941 A.

Nath, P., Chopra, K.L. 1974. "Thermal conductivity of copper films", Thin Solid Films, 20(1), 53-62.

Netzsh Gmbh. "LFA 427 schematical drawing".

<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/thermal-diffusivity-conductivity/lfa-427/#>

Son erişim tarihi: 28 Şubat 2019.

Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Firsov, A. A. 2004. "Electric field effect in atomically thin carbon films", Science, 306(5696), 666-669.

Ogurtani, O. T., Senyildiz, D., Buke, G. 2018. "Wrinkling of graphene because of the thermal expansion mismatch between graphene and copper", Surface and Interface Analysis.

Parker, W. J., Jenkins, R. J., Butler, C. P., Abbott, G. L. 1961. "Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity", Journal of Applied Physics, 32(9), 1679-1684.

Pereira, V. M., Neto, A. H., Liang, H. Y., Mahadevan, L. 2010. "Geometry, Mechanics, and Electronics of Singular Structures and Wrinkles in Graphene", Physical Review Letters, 105(15).

Provence Technology (Shenzhen) Co., Ltd., 2015. "Graphene coating, graphene cooling fin and manufacturing methods of graphene coating and graphene cooling fin ", CN104861831 A

Senyildiz, D., Ogurtani, O. T., Buke, G. C. 2017. "The effects of acid pretreatment and surface stresses on the evolution of impurity clusters and graphene formation on Cu foil", Applied Surface Science, 425, 873-878.

Stojanovic, N., Yun, J., Washington, E.B., Berg, J.M., Holtz, M.W., Temkin, H. 2007. "Thin-film thermal conductivity measurement using microelectrothermal test structures and finite-element-model-based data analysis", Journal of microelectromechanical systems, 16(5), 1269-1275.

Tapasztó, L., Dumitrică, T., Kim, S. J., Nemes-Incze, P., Hwang, C., Biró, L. P. 2012. "Breakdown of continuum mechanics for nanometre-wavelength rippling of graphene", Nature Physics, 8(10), 739-742.

Teodorczyk, M., Dabrowska, T. E., Jakubowska, M., Malag, A., Mlozniak, A. 2014. "Method of manufacturing a spacer - graphene heat-spreader, in electronic power devices, especially in laser diodes", EP2792719 A3.

Tilak, V., Nagarkar, K. R., Tsakalagos, L., Wetzel, T. G. 2010. "Thermal management system with graphene-based thermal interface material", US20100128439 A1.

Tritt, T.M. 2004. Thermal Conductivity: Theory. Properties, and Applications, 168-169.

Wang, M., Xiong, W., Zhamu, A., Jang, B. Z. 2013. "Integrated graphene film heat spreader for display devices", US20130329366 A1.

Yan, Z., Liu, G., Khan, J.M., Balandin, A.A. 2012. "Graphene quilts for thermal management of high-power GaN transistors", Nature communications, 3, 827.

Yuen, M. M. F., Zhang, X., Yeung, K. K., Gao, Z., Zhang, K., Zhang, M., Xu, H. 2014. "Three Dimensional Interconnected Porous Graphene-Based Thermal Interface Materials", US20140110049 A1.

Zhamu, A., Wang, M., Xiong, W., Jang, B. Z., Yi-jun, L. 2014. "Unitary graphene material-based integrated finned heat sink", US20140190676 A1.

Zhang, Y., Wang, B., Zhang, H., Chen, Z., Zhang, Y., Wang, B., Zhang, H., Chen, Z., Zhang, Y., Sui, Y., Li, X., Xie, X., Yu, G., Jin, Z., Liu, X. 2014. "The distribution of wrinkles and their effects on the oxidation resistance of chemical vapor deposition graphene", Carbon,70, 81-86.

Zhu, W., Low, T., Perebeinos, V., Bol, A. A., Zhu, Y., Yan, H., Tersoff J., Avouris, P. 2012. "Structure and Electronic Transport in Graphene Wrinkles", Nano Letters,12(7), 3431-3436.

Zweben, C. H., Mogle, R. A., Jr., B. T. R., Thaw, C. L. 1989. "Low-thermal-expansion, heat conducting laminates having layers of metal and reinforced polymer matrix composite", US4888247 A.

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. ZARİFE GÖKNUR BÜKE
Proje No:	216M042
Proje Başlığı:	Grafen - Bakır Lamine Yapılı Isı Dağıtıcı Plaka Geliştirilmesi
Proje Türü:	1005 - Yeni Fikirler ve Ürünler
Proje Süresi:	18
Araştırmacılar:	SERKAN KAYILI, ERSİN EMRE ÖREN
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ Ü. MÜHENDİSLİK F. MALZEME BİLİMİ VE NANOTEKNOLOJİ MÜH. B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/04/2017 - 01/01/2019
Onaylanan Bütçe:	242520.0
Harcanan Bütçe:	232595.56
Öz:	<p>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 proje kapsamında, Aselsan?da aktif olarak elektronik kartlarda kullanılmakta olan bakır ısı dağıtıcının yerine; yanal yöndeki ısı iletimi artırılarak ısı dağıtıcının tüm alanının efektif bir şekilde kullanımını sağlayacak, yenilikçi bir malzeme geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda, Grafen-Cu lamine yapı tasarımı önerilmiştir. Bunun için öncelikle geniş kapsamda 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 grafenin iki boyutlu çekirdeklenme ve büyüme mekanizması belirlenerek, bakır folyo yüzeyinde olabildiğince sürekli ve kaliteli grafen sentezi için parametreler başarıyla optimize edilmiştir. Öte yandan, hesaplamalı yöntemler ve deneysel termal ölçümler sonucunda Grafen-Cu lamine yapısında grafenin sistemde Cu katmana göre çok ince kalmasından dolayı, termal iletimde beklenen artışı sağlayamadığı görülmüştür. Böylece çalışmalardan edinilen bilgi ışığında Grafen-Cu Köpük ve Cu-Grafen Sandviç olmak üzere iki yeni yapı tasarımı önerilmiş, bunlardan Grafen-Cu Köpük sentezi, karakterizasyonu ayrıntılı şekilde çalışılarak, termal ölçümleri gerçekleştirilmiş ve bu yapıda grafenin termal yayılım performansının tüm sıcaklık aralığında (Oda sıcaklığından 400 oC'ye kadar) arttırdığı gösterilmiştir. Grafenin termal özelliklere bu pozitif etkisi, grafenin yüksek termal yayılımının yanı sıra, bakırı oksitlenmeden koruması ile de açıklanmıştır.</p>
Anahtar Kelimeler:	grafen, bakır, lamine yapı, ısı dağıtıcı, grafen-bakır köpük, kimyasal buhardan çöktürme
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

Projeden Yapılan Yayınlar:	<ol style="list-style-type: none"><li>1- The effects of acid pretreatment and surface stresses on the evolution of impurity clusters and graphene formation on Cu foil (Makale - İndeksli Makale),</li><li>2- Wrinkling of graphene because of the thermal expansion mismatch between graphene and copper (Makale - İndeksli Makale),</li><li>3- Comparison of Graphene Growth on Different Cu Subst. via CVD (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</li><li>4- Wrinkling of graphene on copper (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</li><li>5- Wrinkling of Graphene Synthesized on Copper via CVD (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</li><li>6- The Effect of Graphene on Thermal Properties of Copper (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</li><li>7- Graphene Growth on Cu Foil via CVD - Acid Pretreatment Effect (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</li><li>8- Form.&amp;Charact. of Graphene-Cu Nanocomp. and High Surface Area Graphene Foams (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</li><li>9- Grafen ve Savunma Uygulamaları (Bildiri - Ulusal Konferans - Davetli Konuşmacı),</li></ol>
----------------------------	---

TÜBİTAK