

TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR YÜZEYİNDE KİMYASAL BUHARDAN ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE
GRAFEN BÜYÜTMEDE SÜREÇ PARAMETRELERİNİN ETKİLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Doğukan ŞENYILDIZ

Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Z. Gökür BÜKE

Aralık, 2018

Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

.....
Prof. Dr. Osman EROĞUL
Müdür

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

.....
Prof. Dr. Hamza KURT
Anabilimdalı Başkanı

TOBB ETÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 161611019 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Doğukan ŞENYILDIZ**'ın ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**BAKIR YÜZEYİNDE KİMYASAL BUHARDAN ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE GRAFEN BÜYÜTMEDE SÜREÇ PARAMETRELERİNİN ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**" başlıklı tezi **07/12/2018** tarihinde aşağıda imzaları olan jüri tarafından kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Z. Göknur BÜKE**
TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Hatice Duran DURMUŞ**
TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

Prof. Dr. E. 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.

Doğukan ŞENYILDIZ

İMZA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAKIR YÜZEYİNDE KİMYASAL BUHARDAN ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE GRAFEN BÜYÜTMEDE SÜREÇ PARAMETRELERİNİN ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Doğukan Şenyıldız

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

Danışman: Doç. Dr. Z. Gökür Büke

Tarih: Aralık 2018

Tek karbon atomu kalınlığında iki boyutlu bir malzeme olan grafen, üstün özelliklerinden dolayı, dokunmatik ekranlar, fotodetektörler, esnek elektronikler, güneş pilleri, süperkapasitörler, yüksek frekanslı transistörler gibi birçok teknolojik uygulamada dikkat çekmektedir. Ancak grafen ile bu teknolojilerde gelişme sağlanması, grafenin kontrollü üretilmesini gerektirmektedir. Bu bağlamda, grafen üretim yöntemleri arasında, kontrollü grafen sentezi için, bakır folyo altaş üzerinde kimyasal buhardan çöktürme (KBÇ) yöntemi en çok umut vaat eden ve ekonomik olarak ölçeklendirilebilecek bir üretim yöntemi olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntemin potansiyeli yüksek olmakla birlikte halen bu yöntem ile üretilen grafenin kalitesinin ve sürecin tekrarlanabilirliğinin artırılmasına yönelik çalışmalar gerekmektedir.

Bakır altaş üzerinde KBÇ yönteminde, yüksek sıcaklık (~1000-1100°C) ve vakum altında (~10 - 10⁻³ Torr) sistemden geçirilen hidrokarbon gazı bakırın yüzeyinde

karbon ve hidrojene parçalanır ve karbon atomları alttaş yüzeyinde grafen çekirdeklenmelerini başlatır. Çekirdeklerin iki boyutlu yanal büyümeleri ile grafen taneleri ve taneler arası sınırlar oluşur. Bu tane sınırları, üç boyutlu malzemelerdeki tanecik sınırları gibi, oluşan yapının özelliklerini (termal, elektriksel ve mekanik gibi) belirlemede önemli rol oynar. Dolayısıyla, KBÇ yöntemi ile üretilen grafenin kalitesini iyileştirmek için alttaş yüzeyine ve üretim sürecine bağlı parametreleri optimize ederek grafen oluşumunu kontrol etmek gerekmektedir. Üretim sürecinde öne çıkan parametreler: sıcaklık, tavlama, gaz kompozisyonu, ve alttaş özellikleridir (safsızlık, kristallografik oryantasyon, kalınlık vb.). Literatürde bu parametreler ve etkileri ile ilgili birçok çelişkili bilgi bulunmaktadır. Bunun sebebi KBÇ yönteminin kullanılan fırın ve reaktöre bağlı olarak oldukça farklı sonuçlar göstermesidir. Dolayısıyla tüm bu parametrelerin gerçek etkilerinin anlaşılabilmesi için tek bir sistem kullanılarak çalışılması önem arz etmektedir.

Bu tez çalışmasında, KBÇ yöntemiyle bakır alttaş üzerinde grafen büyütülmesinde alttaş kalınlığı, alttaş yerleşimi, asit ile ön temizlik işlemi, sıcaklık, süre, gaz kompozisyonu, ve yüzey stresleri gibi parametrelerin oluşan grafen üzerindeki etkileri sistematik bir şekilde incelenmiştir. Bu tez kapsamında, özellikle literatürde eksik olduğu görülen yüzey empürileri ve alttaşın üzerindeki mekanik streslerin araştırılmasına odaklanılmıştır .

Grafen büyüme mekanizmasının ve süreç parametrelerinin oluşan grafene etkilerinin anlaşılması için, bakır yüzeyinde gerçekleşen değişimler ve oluşan grafenin morfolojisi, Taramalı Elektron Mikroskop (SEM – EDX/EBSD), Raman Spektroskopisi, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Elektron Geri Saçılım Kırınımı (EBSD), X-ışınları Kırınımı (XRD) ve Optik Mikroskop (OM) kullanılarak karakterize edilmiş ve sonuçlar karşılaştırılarak tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Grafen, Bakır folyo, Kimyasal buhardan çöktürme.

ABSTRACT

Master of Science

THE EFFECTS OF PROCESS PARAMETERS ON GRAPHENE GROWTH ON COPPER SURFACE VIA CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

Dogukan Senyildiz

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

Supervisor: Assoc. Prof. Z. Goknur Buke

Date: December 2018

Graphene, a two-dimensional material with a single carbon atom thickness, allows for innovation in many technological areas such as touch screens, photodetectors, flexible electronics, solar cells, supercapacitors, high frequency transistors and more. However, these technologies require that the graphene is produced in a controlled manner. In this direction, among other methods, chemical vapor deposition (CVD) on copper foil substrate has emerged as the most promising and economically scalable production method for high-quality graphene in recent years.

In the CVD method, a hydrocarbon gas is passed through the system under high temperature ($\sim 1100^{\circ}\text{C}$) and vacuum conditions ($\sim 10^{-1} - 10^{-3}$ Torr). The gas breaks down to carbon and hydrogen on the surface of the copper and carbon atoms initiate the graphene nuclei on the surface of the substrate. Two-dimensional lateral growth of the nuclei creates the graphene domains and the domain boundaries. These domain boundaries play an important role in determining the properties of the resulting structure (such as thermal, electrical, and mechanical), similar to the grain boundaries

in three-dimensional materials. Therefore, in order to improve the quality of the graphene produced by the CVD method, it is necessary to control the mechanism of graphene formation by optimizing the parameters related to the substrate surface and synthesis process. The parameters that are important in the production process are the temperature, duration, gas composition, partial pressures and the substrate (impurity, orientation, thickness, process history, etc.). Studies in the literature found to be reporting many uncertain and inconsistent results about the effects of these parameters. The main reason for this, is the susceptibility of the CVD process to differences in the furnace and the reactor type used. Therefore, it is of high importance to study all of these parameters systematically on the same CVD setup to understand the true effect of each parameter.

In this direction, in this work, effects of CVD parameters such as substrate thickness, substrate placement, acid pretreatment, temperature, duration, gas composition and surface stresses were investigated systematically. Especially, the surface impurities and the effects of mechanical stresses on the substrate, which are rarely studied in the literature, were examined in detail.

To understand the graphene growth mechanism and the effects of the parameters, the changes on the copper substrate surface and the morphology of the formed graphene are characterized using Scanning Electron Microscope (SEM – EDX/EBSD), Raman Spectroscopy, Atomic Force Microscopy (AFM), Electron Backscatter Diffraction (EBSD), X - Ray Diffraction (XRD) and Optical Microscope (OM) and the results have been compared and discussed.

Keywords: Graphene, Copper foil, Chemical vapor deposition.

TEŞEKKÜR

Öncelikle danışman hocam Doç. Dr. Z. Gökür Bük'e, bana güvenip daha bir lisans öğrencisiyken beni grubuna alarak sadece deney yapmayı değil, bilimsel düşünme tarzını ve yaklaşımını hayatıma kazandırdığı için minnettarım. Doğrudan hedefi göstermek yerine beni yönlendirip içimdeki potansiyeli ortaya çıkardığı ve hem yapmayı sevdiğim işi keşfetmeme hem de bu işte nasıl başarılı olacağımı öğrenmeme sebep olduğu için sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Hayatım boyunca başarılarımı borçlu olduğum, her zaman olduğu gibi yüksek lisans eğitimim boyunca da bana destek olan anneme, babama ve abime her şey için çok teşekkür ederim.

Ayrıca, hem sağladığı eğitim ortamı ve olanaklarıyla hem de bilimsel başarıyı teşvik eden burs imkanlarıyla başarılarıma çok iyi bir zemin hazırlayan TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi'ne,

Çalışmalarım boyunca hem bilgileriyle hem de laboratuvar imkanlarıyla hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen bölüm hocalarıma,

Laboratuvarı her gün daha güzel bir yer yapmak ve daha ileriye taşımak için gecemizi gündüzümüze katarak beraber çalıştığımız, sadece okul hayatımızı değil yeri geldiğinde her şeyimizi paylaştığımız, başta Ömer Çaylan olmak üzere, tüm Nanomaterials Group (NMG) üyelerine,

Hem lisans hem yüksek lisans hayatım boyunca en kötü günümde bile yanımda olan ve sürekli birbirimize destek olarak birlikte bu günlere geldiğimiz Büşra Demir'e; ve Zehra, Ferda, Merve ve Pelin başta olmak üzere bana her zaman destek olan diğer tüm asistan arkadaşlarıma,

Son olarak, 12 yıldır olduğu gibi, ayrı düşsek de beraber yürüdüğümüz kardeşlerim Emre ve Kaan'a her zaman yanımda oldukları için,

Çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
ABSTRACT	viii
TEŞEKKÜR	x
İÇİNDEKİLER	xii
ŞEKİL LİSTESİ	xiv
ÇİZELGE LİSTESİ	xvi
KISALTMALAR	xviii
SEMBOL LİSTESİ	xx
1. GİRİŞ	1
1.1 Grafenin Tarihi.....	1
1.2 Grafenin Yapısı ve Özellikleri.....	4
1.2.1 Yapı.....	4
1.2.2 Özellikler.....	4
1.3 Grafenin Uygulama Alanları.....	6
1.4 Grafenin Kısıtları.....	8
2. LİTERATÜR ÖZETİ	9
2.1 Grafen Üretim Yöntemleri.....	9
2.1.1 Yukarıdan aşağı yaklaşım.....	9
2.1.2 Aşağıdan yukarı yaklaşım.....	11
2.2 Kimyasal Buhardan Çöktürme (KBC) Yöntemi ile Grafen Sentezi.....	13
2.2.1 Grafen büyüme mekanizması.....	14
2.2.2 Bakır alttaş.....	16
2.2.3 Alttaşın ön işlemleri ve tavlama.....	18
2.2.4 Grafen büyütmede sıcaklık etkisi.....	19
2.2.5 Gaz kompozisyonu etkisi.....	20
2.3 Grafenin Kırışması.....	22
2.4 Özet ve Tezin Amacı.....	25
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER	27
3.1 Malzemeler.....	27
3.1.1 25 µm bakır polikristal folyo (%99,8).....	27
3.1.2 10 µm bakır polikristal folyo (%99,9).....	28
3.1.3 25 µm bakır polikristal folyo (%99,999).....	28
3.2 Deneysel Çalışmalar.....	29
3.2.1 Numune hazırlığı ve ön işlemler.....	29
3.2.2 KBC sistemi.....	29
3.2.3 Deneysel parametreler.....	30
3.3 Karakterizasyon.....	32

4. TARTIŞMA	33
4.1 Alttaş Kalınlığının Etkisi.....	33
4.2 Empüritelerin ve Asit ile Ön İşlemin Etkisi	34
4.3 Numune Yerleşiminin Etkisi	38
4.4 Sıcaklık Etkisi	41
4.5 Tavlama Süresinin Etkisi	42
4.6 Hidrojenin Etkisi	42
4.7 Yüzey Streslerinin Etkisi.....	44
4.7.1 Mekanik stres	44
4.7.2 Termal stresler ve grafenin kırışması	46
5. SONUÇLAR VE GELECEK ÇALIŞMA ÖNERİLERİ	51
5.1 Sonuçlar.....	51
5.2 Gelecek Çalışma Önerileri	53
6. KAYNAKLAR.....	55



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: (a) Elmasın ve (b) grafitin kristal yapısının şematik gösterimi.	1
Şekil 1.2: Scotch tape yöntemi. (a) Yapışkan bant grafit kristaline bastırılır. (b) Bant çekilirken üstteki grafit katmanları banta yapışır. (c) İstenilen bir alttaş yüzeyine yapıştırılır. (d) Bant çekilir ve en alt katman alttaş yüzeyinde kalır. [14]	2
Şekil 1.3: 2B grafinin 0B fullerene, 1B nanotüpe ve 3B grafitte dönüşümü. [15]	3
Şekil 1.4: (a) Grafen film üzerindeki dalgalanmaların şematik gösterimi [21]. (b) Grafen kristalinde bağ yapısı (c) Taramalı tünelleme mikroskobu ile alınan stereografik harita [22].	5
Şekil 2.1: Grafen üretiminde iki farklı yaklaşımın şematik gösterimi. [71]	9
Şekil 2.2: Farklı grafen türlerinin şematik olarak bağ yapıları.	10
Şekil 2.3: KBCÇ ile grafen sentezinin şematik gösterimi.	11
Şekil 2.4: SiC kristalinin dekompozisyonu ile epitaksiyel grafen üretimi. [78]	12
Şekil 2.5: Karbon nanotüpün açılmasıyla grafen oluşumu. [79]	12
Şekil 2.6: Vakumlu sıcak duvar KBCÇ reaktörünün şematik gösterimi.	13
Şekil 2.7: Metan gazı kullanılarak KBCÇ ile grafen sentezinin (a) bakır üzerinde (b) nikel üzerindeki aşamaları. [91]	15
Şekil 2.8: Grafenin farklı bakır kristal yüzeylerindeki yerleşimi. [91]	17
Şekil 2.9: (a) Aynı sıcaklıkta farklı sürelerde tavllanmış bakır alttaşların OM ve AFM yükseklik görüntüleriyle RMS yüzey pürüzlülük değerleri. (b) Tavllanmış ve tavlannamış bakır alttaşların mikroyapıları ve yüzeylerinde büyütülen grafen film. [134]	19
Şekil 2.10: Farklı sıcaklık ve sürelerde büyütülen grafenlerin SEM görüntüleri. Ölçü çubuğu 1 µm göstermektedir. [105]	20
Şekil 2.11: Değişken hidrojen kısmi basınçları ile büyütülen grafen tanelerinin SEM görüntüleri ve büyüklük değişim grafiği. [140]	22
Şekil 2.12: SiO ₂ alttaş üzerindeki hendeğe yerleştirilen grafen filmin tavlama ve soğutulmasıyla oluşan kırışıklıklar [167]	24
Şekil 2.13: (a) Serbest grafinin ısıtılıp soğumasıyla uçlara basma stresinin etkisi. (b) Bunun sonucunda oluşan periyodik kırışıklıkların topografik diyagramı (w x L = 13 nm x 5 nm). [168]	24
Şekil 2.14: Eriyik bakır alttaş üzerinde büyütülen grafenin kırışması (a) şematik olarak gösterimi ve (b) AFM görüntüsü. [170]	25
Şekil 3.1: Şekil 3.1: %99,8 saflık ve 25 µm kalınlıklı bakır folyonun (a) SEM görüntüsü ve (b) XRD spektrumu.	27
Şekil 3.2: %99,9 saflık ve 10 µm kalınlıklı bakır folyonun (a) SEM görüntüsü ve (b) XRD spektrumu.	28
Şekil 3.3: %99,999 saflık ve 25 µm kalınlıklı bakır folyonun SEM görüntüsü.	28
Şekil 3.4: (a) Düz ve (b) silindirik alttaşların fotoğrafı.	29

Şekil 3.5: Laboratuvarında bulunan KBC sisteminin fotoğrafı ve şematik gösterimi. .	30
Şekil 3.6: Alttaş hazırlığı ve grafen büyütme aşamalarında çalışılan parametreler. .	31
Şekil 3.7: Büyütülen grafen filmin bakır alttaş üzerinde ve silisyum alttaşa transfer edildikten sonraki Raman spektrumu.....	32
Şekil 4.1: (a) ve (b) sırasıyla 10 µm ve 25 µm kalınlığında bakır folyo alttaşların sadece hidrojen ile tavlandıktan sonra SEM görüntüleri ve EBSD haritaları. (c) ve (d) aynı folyoların üzerinde büyütülen grafenlerin SEM görüntüleri.	33
Şekil 4.2: Grafen büyütülmüş alttaş yüzeyindeki empürite parçacıkları ve EDX analizi sonucu elementlerin atomik yüzdeleri.....	34
Şekil 4.3: (a) Grafen folyoya sarılan bakır alttaş. (b) ve (c) sırasıyla tavlama sonrası alttaş yüzeyinin ve grafen folyo yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDX analizi.....	35
Şekil 4.4: (a) Yarı kapalı grafit silindir içinde yerleşim. (b) temizlenmemiş ve (c) temizlenmiş bakır alttaş yüzeylerinin grafen büyütme işleminden sonra SEM görüntüleri.	36
Şekil 4.5: Temizlenmiş ve yüzeyinde 10 dk grafen büyütülmüş bakır alttaşın oksitlendikten sonra OM görüntüsü.	37
Şekil 4.6: Yüzeyinde grafen büyütülen (a) temizlenmemiş ve (b) temizlenmiş bakır alttaşların SEM görüntüleri.	37
Şekil 4.7: Yüzeyinde grafen büyütülen (a) temizlenmemiş ve (b) temizlenmiş %99,999 saflıkta bakır alttaşların SEM görüntüleri.....	38
Şekil 4.8: Yüzeyinde grafen büyütülmüş (a) sisteme açık ve (b) grafit silindir içine yerleştirilen bakır alttaşların SEM görüntüleri.....	39
Şekil 4.9: (a) İşlem görmemiş, (b) sisteme açık ve (c) grafit silindir içinde işlem görmüş bakır alttaşların EBSD ile oluşturulan tanecik haritaları.....	39
Şekil 4.10: Silindirik bakır alttaşların sisteme açık (a) dış yüzeyinde ve (b) iç yüzeyinde büyütülen grafen. Grafit içinde (c) dış yüzeyinde ve (d) iç yüzeyinde büyütülen grafenlerin SEM görüntüleri. Ölçü çubukları 10 µm belirtmektedir.	40
Şekil 4.11: (a) 950°C'de ve (b) 1050°C'de grafen büyütülen alttaşların SEM görüntüleri.	41
Şekil 4.12: (a) 1 saat ve (b) 5 saat tavlandıktan sonra 30 dakika grafen büyütülen alttaşların SEM görüntüleri.	42
Şekil 4.13: Bakır alttaşların üzerinde (a) sürecin tamamında hidrojen geçirilerek ve (b) büyütüldükten sonra soğuma esnasında hidrojen gazı kapatılarak büyütülen grafenlerin SEM görüntüleri. (c) ve (d) sırasıyla aynı numunelerin açık havada oksitlendikten sonra OM görüntüleri.	43
Şekil 4.14: (a) ve (b) tavlama işleminden önce; (c-h) tavlama işleminden sonraki farklı stresler altındaki yüzeylerin SEM görüntüleri ve EDX analizleri.....	45
Şekil 4.15: (a-c) Ön işlem ile temizlenmemiş ve (d-f) temizlenmiş yüzeylerde grafen büyütme işleminden sonra alınan SEM ve OM görüntüleri. Ölçü çubukları 50 µm belirtmektedir.....	46
Şekil 4.16: Grafen büyütülmüş bakır alttaşın AFM ile alınan (a) 3B, (b) faz, (c) yükseklik görüntüleri. (d) c'de dikdörtgen şeklinde belirtilen alanın yakından görüntüsü. (e) d'de A harfi ile gösterilen çizgi boyunca alınan yükseklik çizgi profili.....	47
Şekil 4.17: Bakır ve grafen arasındaki LTEC farkından kaynaklanan uyumsuzluk gerinimleri (0-1300 K).	49
Şekil 4.18: Bakır yüzeyindeki grafen için 0-1233 K arasında hesaplanan dalga boyu ve genlik değerleri.....	50

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1: Süreç parametrelerinin çalışıldığı deney setleri..... 31



KISALTMALAR

KBÇ	: Kimyasal Buhardan Çöktürme
MFC	: Kütle Akış Kontrolü (Mass Flow Controller)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscopy)
EDX	: Enerji Dağılımlı X-ışını Analizi (Energy Dispersive X-ray Analysis)
XRD	: X-ışını Kırınımı (X-ray Diffraction)
OM	: Optik Mikroskop (Optical Microscopy)
EBSD	: Elektron Geri Saçılım Kırınımı (Electron Backscatter Diffraction)
LTEC Coefficient)	: Lineer Termal Genleşme Kat Sayısı (Linear Thermal Expansion

SEMBOL LİSTESİ

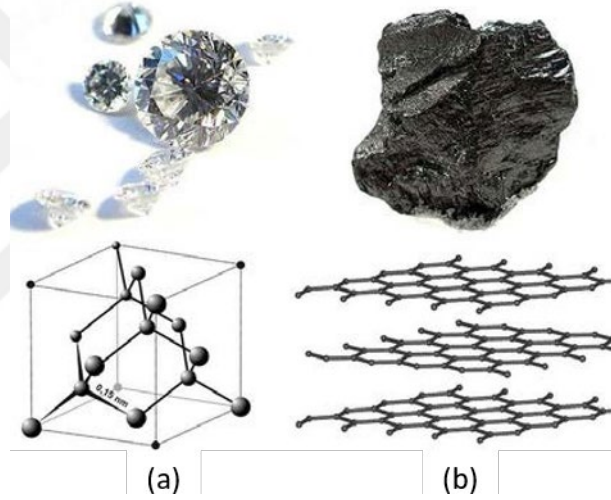
Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
σ	Gerilim
E	Young modülü
ε	Gerinim
d	Silindir numunelerin çapı
h	Numune kalınlığı
λ	Kırışıklık dalga boyu
A	Kırışıklık genliği
t	Grafen film kalınlığı
L	Kırışıklığın iki ucu arası mesafe
ν	Poisson oranı
T	Sıcaklık
α	Termal genleşme kat sayısı

1. GİRİŞ

1.1 Grafenin Tarihi

Karbon, bilinen sp , sp^2 ve sp^3 hibridizasyonları ile birlikte sigma ve pi bağları oluşturma kapasitesi nedeniyle birçok farklı allotropa sahip iyi bilinen bir elementtir. Bu karbon formlarından bazıları doğada mevcuttur ve elmas ve grafit gibi yaygın olarak kullanılmaktadır. Elmas, 3 boyutta organize olmuş karbon atomlarından oluşurken grafit, üst üste dizilmiş karbon atomları tabakalarından oluşur (Şekil 1.1).

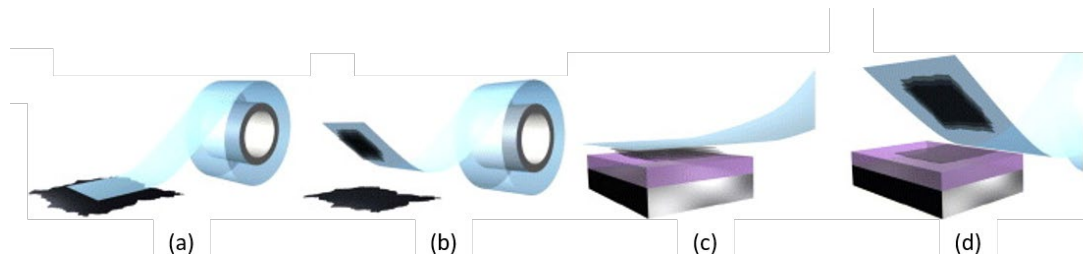


Şekil 1.1: (a) Elmasın ve (b) grafitin kristal yapısının şematik gösterimi.

Grafitin tabakalı yapısı ile ilgili bilimsel çalışmalar, 1850'li yıllarda başlamıştır. 1859'da termal olarak indirgenmiş grafit oksidin yapraksı bir yapıya sahip olduğu gösterilmiştir [1]. İlerleyen yıllarda X-ışını difraksiyonu (XRD) yöntemi kullanılarak 1916'da grafit yapısının bir atom kalınlığındaki karbon atomlarının milyonlarca katmanından oluştuğu [2], 1924'te ise bu katmanların dizilimi [3,4] ortaya koyulmuştur. Bu katmanlı yapıların varlığı 1947'de grafitin elektronik özelliklerinin teorik olarak hesaplanması ve anlaşılması için temel teşkil etmiştir [5]. 1948'de Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM) ile ilk kez birkaç katlı grafit yığınları incelenmiştir [6].

İlk zamanlarda iki boyutlu malzemelerin oda koşullarında termodinamik olarak kararsız olacağı [7,8] ve/veya buruşarak 3 boyutlu bir yapıya dönüşeceği [9] ve tek katman grafitin de aynı kaderi paylaşacağı ön görülmüştü. Ancak birçok grup bu konuda deneysel çalışmalara devam etmiştir. Bu konudaki çalışmalar 1990'lara kadar 50 katmandan daha düşük katman sayısına ulaşamamıştır [10]. Bu alanda yayımlanan makalelerin sayısı arttıkça terimsel karışıklıklara kesin bir çözüm getirmek amacıyla 1994 yılında Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC), bir atom kalınlığında karbon tabakasına hitaben grafen teriminin kullanımını resmi olarak kabul etmiştir. 1999 yılında Washington Üniversitesi'nde Rodney Ruoff'un grubu pirolitik grafiti silisyum alıtış (wafer) yüzeyine sürterek tek katman grafit elde etmeye çok yaklaşmışlardır [11]. Ancak kalınlık ölçümleri kesin bir sonuç vermemiş ve araştırmanın devamı gelmemiştir. 2004 yılında ise Columbia Üniversitesi'nden Philip Kim'in grubu yine pirolitik grafit yüzeyinden mikromanipülatör yöntemiyle grafit katmanlarını ayırmış ve elde edilen parçaların 10 katman ve üstünde olduğu görülmüştür [12].

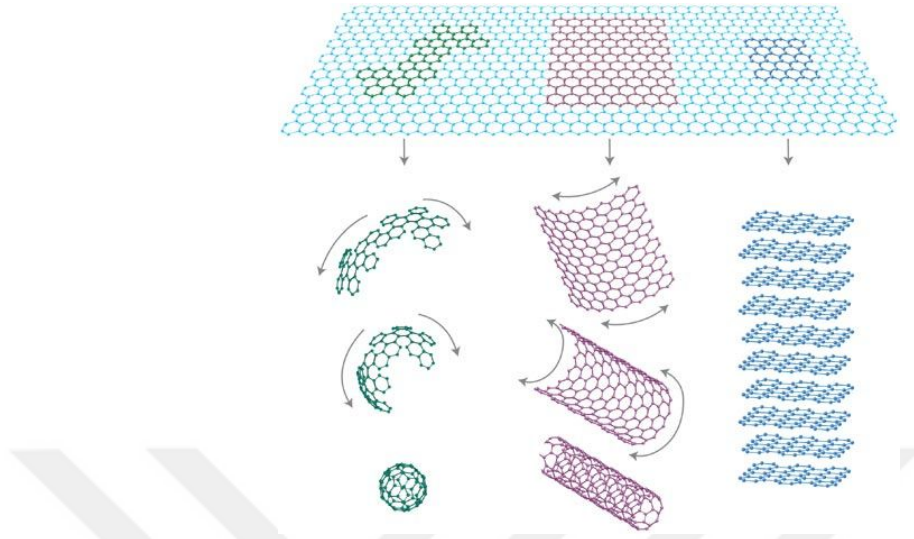
Aynı yıl içinde Manchester Üniversitesi'nden Konstantin Novoselov ve Andre Geim şaşırtıcı bir yaklaşımla pirolitik grafit yüzeyinden tek katmanlı yapıları soymayı ilk kez başarmıştır [13]. Bu yöntem, pirolitik grafit yüzeyinden bir yapışkan bant yardımıyla grafen katmanlarını mekanik olarak kaldırmak olarak özetlenebilir ve mikromekanik soyma veya - kullanılan bant markasına atfen - "Scotch tape" yöntemi olarak bilinir (Şekil 1.2). Elde edilen grafen tabakaları daha sonra silisyum dioksit kaplı silisyum üzerine aktarılmış ve elektriksel karakterizasyonu ilk kez rapor edilmiştir.



Şekil 1.2: Scotch tape yöntemi. (a) Yapışkan bant grafit kristaline bastırılır. (b) Bant çekilirken üstteki grafit katmanları banta yapışır. (c) İstenilen bir alıtış yüzeyine yapıştırılır. (d) Bant çekilir ve en alt katman alıtış yüzeyinde kalır. [14]

Geim ve Novoselov daha sonra grafeni "tüm grafitik formların annesi" olarak tanımlamışlardır [15]. Bu 2-boyutlu (2B) malzeme: (i) bükülerek fullerenler olarak

adlandırılan kürelere (0B), (ii) katlanarak karbon nanotüplere (1B), (iii) üst üste yığılarak grafitte (3B) dönüşebilir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3: 2B grafenin 0B fullerene, 1B nanotüpe ve 3B grafitte dönüşümü. [15]

Esnek ve şeffaf olmasının yanında elektriksel ve termal iletkenlik olarak en iyi malzemelerden biri olan grafen ile yapılan ilk çalışmalar, başlarda düşünülen aksine, oda sıcaklığında kararlı olduğunu ve birçok potansiyel uygulama alanında kullanılmak üzere kolaylıkla manipüle edilebildiğini göstermiştir. Tüm bu keşifler Geim ve Novoselov'a 2010 yılında fizik alanında Nobel Ödülü'nü kazandırmış ve grafen için dünya çapında büyük bir heyecana yol açmıştır.

Grafenin yüksek kalitede sentezine, keşfinden 5 yıl sonra, modifiye edilmiş KBC metotları kullanılarak nikel ve bakır folyolar üzerinde gerçekleştirilmeye başlanmıştır [16]. Bu metotlar, tek katmanlı grafenin büyük alanlarda kontrollü sentezine olanak sağladığı için önemli uygulamalara yönelik ilgi odağı olmuştur. Bu alanda Samsung [17] ve Sony [18] şeffaf ve esnek elektronik ekranlarda kullanıma yönelik 100 metre uzunluğa kadar alt taşlar üzerinde grafen üretimi gerçekleştirmiştir. Zamanla bu yöntemin yanında birçok farklı yöntem geliştirilmiş ve farklı uygulamalara yönelik çalışmalar yapılmış olsa da yüksek kalite grafenin büyük ölçekte seri üretiminin yapılmasının önünde aşılması gereken birçok problem henüz tam olarak aşılamamıştır. Bu bağlamda grafenin laboratuvarlardan, ürüne dönüşmesinde, bu çalışmalar büyük önem arz etmektedir.

1.2 Grafenin Yapısı ve Özellikleri

1.2.1 Yapı

Karbonun elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir ve s ve p orbitallerinde dört adet valans elektronu bulunmaktadır. S orbitalinin, p orbitalleriyle karışarak çeşitli hibritleşmeler yapabilme yeteneği vardır. Elmas yapısında s orbitali üç adet p orbitali ile birleşerek sp^3 hibritleşmesi yapar ve tüm valans elektronları orbitallerde eşit bir şekilde paylaşılarak dört adet σ bağı ile diğer karbon atomlarıyla bağ oluşturur. Grafit kristalinde ise, s orbitali sadece iki adet p orbitali ile birlikte sp^2 hibritleşmesini gerçekleştirir ve aynı düzlemde yayılan bu üç orbitalin her birinde bir adet valans elektronu bulunur. Son valans elektronu ise p_z orbitalinde düzlem dışına doğru yerleşir. Sonuç olarak aynı düzlemdeki karbon atomlarıyla üç adet σ bağı ve komşu düzlemlerle ise bir adet π bağı oluşturulur. π bağı diğerlerine göre zayıf olduğundan p_z orbitalindeki elektron diğerlerinden daha serbest hareket edebilir. Komşu düzlemlerin yokluğunda, yani tek katmanlı bir grafende, π elektronları tamamen serbesttir ve grafenin çok yüksek iletkenliğe sahip olmasının temelini oluşturur [19].

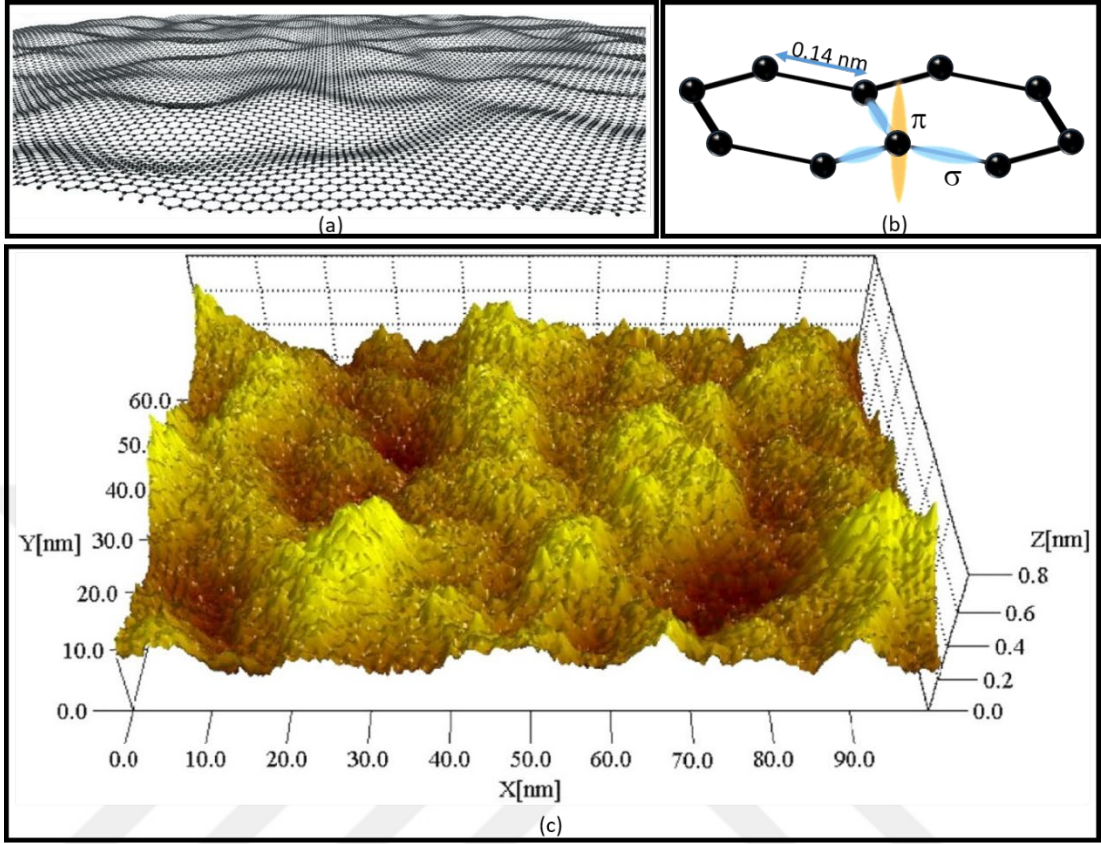
Grafen kristalinde karbon atomları, altıgenlerden oluşan petek benzeri, tamamen simetrik bir yapıyı tekrarlayan, bir atom kalınlığında tabaka halinde düzenlenmiştir. Bu kafes içindeki bütün karbon atomları sp^2 hibritleşmesine sahiptir ve her bir karbon atomu arasındaki bağ uzunluğu yaklaşık olarak 0,14 nm ölçülmüştür [20]. Her karbon atomuna ait dört değerlik elektronundan üçü düzlemde yönlendirilmiş güçlü σ -bağları (524 kJ/mol), bir elektronu da düzlem dışına doğru bir π -bağı bulundurur (Şekil 1.4b).

Saf olarak elde edilen ilk 2B malzeme olan grafenin, başlangıçtaki tahminlerin aksine oda koşullarında stabil olması şu şekilde açıklanmıştır: grafen teoride düşünüldüğü gibi kusursuz bir düzlüğe sahip olmayıp karbon bağlarının esnemesiyle oluşan 1 nm civarında genliklerde yüzey dalgalanmalarına sahiptir [21,22] (Şekil 1.4a, c). Bu dalgalanmalar grafenin oda koşullarında termodinamik kararlılığını korumasını sağlar [19].

1.2.2 Özellikler

Grafen optik, elektriksel, mekanik ve termal olarak sıra dışı özelliklere sahiptir. Bunların yanında çok düşük düzlemsel yoğunluğa (teorik olarak 0.77 mg/m^2) ve çok

yüksek spesifik yüzey alanına ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$) [23] sahip olması bu özellikleri daha çekici kılmaktadır.



Şekil 1.4: (a) Grafen film üzerindeki dalgalanmaların şematik gösterimi [21]. (b) Grafen kristalinde bağ yapısı (c) Taramalı tünelleme mikroskobu ile alınan stereografik harita [22].

Grafenin en çok öne çıkan özelliklerinden biri yüksek elektron mobilitesidir ($2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [24]. Bu özellik grafeni oda şartlarında en yüksek elektriksel iletkenliğe sahip malzeme yapmaktadır. Ölçümler sonucunda oda sıcaklığında elektriksel iletkenliği 106 S/m , yüzey direnci ise $31 \text{ } \Omega/\text{sq}$ bulunmuştur [25].

Bir atom kalınlığında olması sebebiyle grafen görünür ışığın sadece %2,3'ünü absorbe eder [26]. Katman sayısı arttıkça ışık geçirgenliği her katmanda eşit olarak azalır. Bu sebeple katman sayısı belirlemede önemli bir indikatördür [27] ve aynı zamanda katman sayısı değiştirilerek uygulamalara yönelik öngörülebilir optik etkileşimler sağlanabilir. Grafenin neredeyse tamamen transparan olması yüksek elektriksel iletkenliğiyle birleştiğinde iletken transparan ince filmler alanında indiyum kalay oksit (ITO) gibi yaygın olarak kullanılan malzemelere güçlü bir alternatif olarak öne çıkmasını sağlamıştır. Grafen ayrıca çok hassas fototermoelektrik özelliğinden dolayı

terahertz mertebesinde soğurma yapabilir ve en küçük değişimlerde bile ölçülebilir netlikte termoelektrik akım değişimi yaratabilir [28,29].

Grafen üzerinde yapılan ölçümlerde [30] oda sıcaklığındaki termal iletkenliği 5×10^3 W/mK olarak bulunmuştur (bakır için 401 W/mK).

Grafen ayrıca mekanik özellikleriyle de çok fazla dikkat çekmiştir. Çekme mukavemeti ve elastik modülü sırasıyla 125 GPa ve 1,1 TPa olarak ölçülmüştür [31]. Tek katmanlı grafen, aynı kalınlıktaki bir çelik malzemedan 100 kat daha fazla yük taşıyabilir.

1.3 Grafenin Uygulama Alanları

Grafen üstün ve çok yönlü özelliklere sahip olmasının yanında çok çeşitli yöntemler ile üretilebilmesi sayesinde birçok farklı uygulama alanına yönelik ihtiyaçlara alternatif çözümler getirmiş ve aynı zamanda yeni teknolojilerin geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Bunun sonucunda özellikle son 10 yılda birçok ülke tarafından grafen teknolojilerinin geliştirilmesi için ciddi yatırımlar yapılmıştır [32].

Grafenin uygulama alanları arasında en önemli olanlardan biri elektronik cihaz teknolojileridir. Özellikle güneş pilleri, ekranlar, dokunmatik cihazlar gibi daha birçok günlük kullanıma sahip esnek elektronikler, transparan iletken kaplamalar ve organik ışık saçan diyot (OLED) teknolojilerinde kullanılan malzemenin düşük yüzey direnci ve yüksek ışık geçirgenliğine sahip olması kritik önem taşımaktadır. Bu alanda geleneksel olarak kullanılan ITO bu özellikleri sağlasa da hem ham madde hem de kaplama yönteminin pahalı olması sebebiyle yerini zaman geçtikçe hızla ucuzlayan ve kalitesi artan grafene bırakacağı beklenmektedir [33]. Ayrıca grafenin mekanik olarak ITO'dan 10 kat daha güçlü olması [34] cihazların kullanım ömrünü de uzatacağı için endüstriyelleşme konusunda ilgi çekmektedir.

Grafenin yüksek frekans transistör olarak uygulaması elektronik alanında bir diğer önemli araştırma konusudur. Yüksek frekans transistörler kablosuz teknolojilerde sinyal yükseltici ve yüksek hızlı işlemciler gibi uygulama alanlarına sahiptir. Bu uygulamalarda çok uzun yıllardır kullanılan ve alt yapısal olarak yerini sağlamlaştırmış III-V grubu yarı iletken bileşiklerinin, modern cihazlarda ihtiyaç duyulacak olan terahertz mertebesinde çalışma frekanslarını ve 10 nm altında geçit

aralığını (gate length) karşılayamayacakları ön görülmektedir [33]. Grafen üzerinde yapılan araştırmalarda sadece birkaç nm geçit aralığına sahip grafen transistörlerin 10 THz mertebesinde çalışabilecekleri tahmin edilmektedir [35].

Enerji depolama alanında da batarya ve süperkapasitör teknolojileri için grafenin uygulaması yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Yüksek iletkenliği, spesifik yüzey alanı ve uzun ömürlü olmasından dolayı grafenin elektrot malzemesi olarak lityum bataryalarda [36] ve süperkapasitörlerde [37] kullanımı çok yüksek şarj kapasitesi, çevrim sayısı ve çok hızlı şarj gibi gelişmeler sağlamıştır. Grafenin aynı zamanda mekanik olarak dayanıklı ve esnek olması, giyilebilir elektronik uygulamalarının da önünü açmıştır [38–40].

Grafen, yapısındaki elektronların iki boyutlu kütleli parçacık (Dirac fermiyon) davranışı göstermesinden dolayı ışıkla olan etkileşimlerinde belli enerji aralığında dalga boyundan bağımsız soğurma veya tamamen transparan olma gibi geleneksel malzemelerden farklı davranışlar gösterir [41,42]. Grafenin ayrıca çok hassas fototermoelektrik özellik gösterdiği bilinmektedir [28,29]. Bu özel etkileşimler kullanılarak kontrol edilebilir fotonik cihazların geliştirilmesi birçok çalışmanın odak noktası olmuştur.

Grafenin fotonik uygulamaları arasında yüksek hızlı iletişim ve data aktarımı teknolojileri için yüksek bant genişliğine sahip fotodetektörler [43–45] ve optik modülatörler [46,47]; medikal görüntüleme, kimyasal sensörü ve güvenlik amaçlı tarama cihazı teknolojileri için aşırı hassas terahertz detektörler [28,48,49]; termal görüntüleme cihazları için aşırı hassas fototermoelektrik detektörler [50]; mod-kilitli femtosaniye lazer teknolojisi için pahalı yarı iletkenlere alternatif doyurulabilir soğurucular [51,52] sayılabilir.

Grafenin en yaygın araştırma ve uygulama alanlarından biri de nanokompozitlerdir. Kimyasal soyma yöntemi ile çok yüksek miktarlarda üretilebilen grafen oksit veya indirgenmiş grafen oksit tozları çeşitli polimer [53–55], metal [56,57] veya seramik [58–60] matrislere çok düşük miktarlarda katılarak mekanik, elektronik, termal özelliklerde iyileştirme sağlanabilir veya radar absorblama [61,62], gaz bariyeri [63,64] gibi özellikler sağlayabilir. Grafenin nanokompozit olarak uygulaması düşük maliyeti ve pratik olması açısından endüstride diğer uygulamalara göre daha hızlı yayılmıştır.

1.4 Grafenin Kısıtları

Teoride vaat ettiği teknolojik yeniliklerin arka planında, grafen, gerçek dünyada bir takım kısıtlar ile karşımıza çıkmaktadır.

Grafenin, kuvvetli bağ yapısından dolayı 100 GPa içsel (intrinsic) mukavemete sahip, bilinen en güçlü malzeme olduğu söylenmektedir. Ancak mühendislik uygulamalarında malzemelerin işe yarar (useful) dayanımı önemli olmaktadır ve bu dayanım klasik Griffith teorisinde [65], kusurlara sahip bir malzemenin kırılma tokluğu ile tanımlanmaktadır. Yapılan çalışmalar, her geleneksel malzemede olduğu gibi, grafenlerde de boyut arttıkça kusur olma ihtimalinin arttığını göstermiştir. Dolayısıyla Griffith teorisinin grafen için de uygulanabilir olduğu belirtilmiş ve iki farklı çalışmada kontrollü kusurlara sahip grafenlerin kırılma davranışları test edilmiştir. Testler, grafenin oldukça gevrek kırılma davranışına sahip olduğunu göstermiş ve kırılma tokluğu yaklaşık $4 \text{ MPa} \sqrt{m}$ [66] ve $10 \text{ MPa} \sqrt{m}$ [67] olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, grafen her ne kadar elmas ($2 \text{ MPa} \sqrt{m}$) ile karşılaştırılabilir kırılma tokluğuna sahip olsa da, diğer mühendislik malzemeleri arasında (örn. 4340 Çelik alaşımı için $50 \text{ MPa} \sqrt{m}$) grafenin en güçlü malzeme olduğu söylenememektedir.

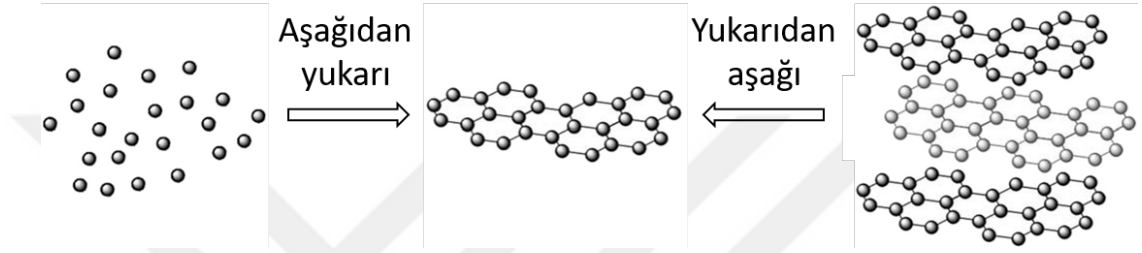
Grafenin mekanik dayanımını kısıtlayan bir diğer etken ise korozyonlu kırılma (stress corrosion cracking) davranışıdır. Grafen, oda koşullarında bile yapısındaki kusurlar üzerinden ortamdaki su buharı, oksijen, hidrojen ve karbondioksit gibi gazlarla etkileşime geçebilmektedir [68]. Bu grupların grafene bağlanmasıyla grafenin bağ yapısının değişime uğradığı raporlanmıştır [69,70]. Bu değişimlerin öncelikle grafenin elektronik özelliklerini değiştirmesinin yanında, kullanım sırasında normal dayanımından daha düşük yükler altında çatlak ilerlemesine ve kopmalara sebep olduğu gösterilmiştir [67].

Tüm bu çalışmalar, grafenin vaat ettiği, özellikle esnek elektronikler gibi uygulamalarda yüksek beklentileri karşılayamayabileceğini göstermektedir. Ayrıca, sadece uygulama aşamasında değil, grafenin istenen yüzeylere transfer edilmesi aşamalarında da çok yüksek hassasiyetle çalışılması gerektiği anlaşılmaktadır. Bu problemlerin minimuma indirilmesi, ancak üretim aşamasındaki iyileştirilmelerle grafenlerde kusur yapılarının önüne geçilmesiyle mümkün olacaktır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Grafen Üretim Yöntemleri

Grafen üretim yöntemleri iki genel yaklaşıma ayrılabilir: (i) yukarıdan aşağıya (top-down) ve (ii) aşağıdan yukarıya (bottom-up) (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Grafen üretiminde iki farklı yaklaşımın şematik gösterimi. [71]

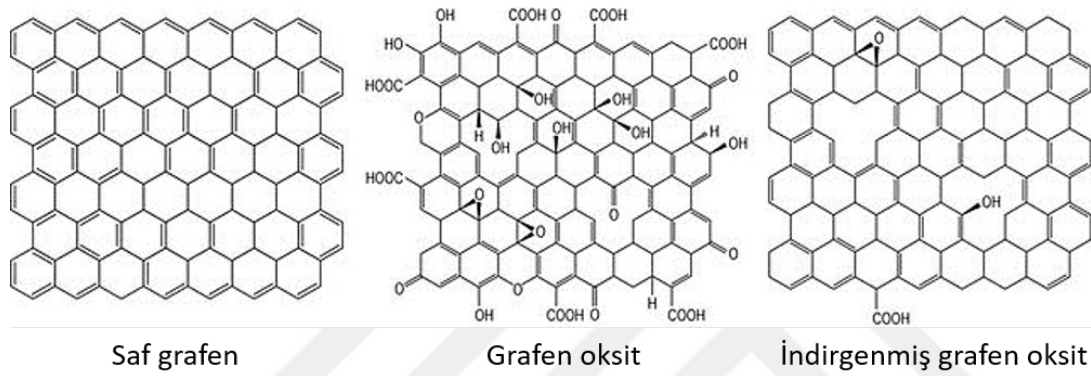
2.1.1 Yukarıdan aşağı yaklaşım

Bu yaklaşımda grafen, bir yığın yapının (grafit veya grafit oksit) katmanlarına ayrılmasıyla elde edilir. Bu ayırma işlemi mekanik, termal, kimyasal ya da elektrolitik olarak yapılabilir. Bu yaklaşım aşağıdan yukarı yöntemlere göre daha ekonomik olmakla birlikte grafen oldukça kontrolsüz ve genellikle daha düşük kalitede üretilir.

Mekanik ayırma işlemi (Scotch tape metodu) çok düzenli yapıda bir grafit (HOPG) bloktan yapışkan bir film yardımıyla ince katmanlar soyulduktan sonra istenilen yüzeye aktarılıp yapışkanın temizlenmesi şeklinde gerçekleştirilir. Bu metot en yüksek kalitede grafen üretimini sağlasa da yüksek miktarda üretim için elverişsizdir. Özellikle büyük oranda işçiliğe bağlı değişkenlik göstermesi ve boyut/katman kontrolünün olmaması bu üretim yaklaşımı için kritik problemlerdir. [72]

Kimyasal ayırma metodunda başlangıç malzemesi olarak grafit toz kullanılır. Güçlü asitler ve oksitleyici ajanlar kullanılarak ekzotermik bir reaksiyon ile grafit katmanları birbirinden ayrılır. Daha sonra filtrasyon ve santrifüj işlemleri ile temizlenerek toz halinde ürün toplanır. Bu işlemde elde edilen ürün grafen oksit (GO) olarak adlandırılır ve saf grafene göre çok daha yüksek kusur yoğunluğuna sahiptir (Şekil

2.2). Elektriksel ve termal olarak grafinin tersine neredeyse yalıtkan özellik gösterir. Ayrıca genellikle tek katmanlı yerine birkaç veya daha fazla katmanlı grafen elde edilir. GO daha sonra yine kimyasal veya termal yollarla indirgenerek indirgenmiş grafen oksite (RGO) dönüştürülebilir. RGO yapı olarak grafene daha yakındır (Şekil 2.2) ve elektriksel iletkenlik kısmen geri kazanılır. GO ve RGO yapısında bulunan kusurlar ve kimyasal işlemler sonucu oluşan yüzey grupları sayesinde fonksiyonelleştirilebilir ve çeşitli matrisler içinde homojen dağıtılmaları daha kolaydır. Ayrıca yüksek miktarlarda üretim yapılabildiği için özellikle kompozit uygulamalarında katkılama olarak kullanımı çok yaygındır. [72]



Şekil 2.2: Farklı grafen türlerinin şematik olarak bağ yapıları.

Elektrolitik ya da elektrokimyasal ayırma, bir iyonik çözeltiliye daldırılmış grafit elektrotlara voltaj uygulanarak gerçekleştirilir [73–75]. Çözelti içine dağılan grafen katmanları filtreleme ve kurutma ile toplanabilir. Bu yöntemde elde edilen grafen iletkenlik olarak GO'dan daha iyi özellikler sergiler ancak yine boyut/katman kontrolü yoktur.

Termal ayırma işlemi, kimyasal olarak oksitlenerek katmanlar arasındaki boşlukları artırılmış grafit oksite uygulanır. Kimyasallardan arındırılıp kurutulan grafit oksit önceden çok yüksek sıcaklıklara ısıtılmış yüksek vakumlu fırına doğrudan yerleştirilerek termal şoka maruz bırakılır. Bu şok sayesinde katmanlar arasındaki oksitli gruplar buharlaşır ve oluşan basınç katmanları birbirinden ayırır. Bu termal şokun sıcaklığı ve süresine göre karbon/oksijen oranı kontrol edilerek RGO benzeri bir ürün elde edilir. [72]

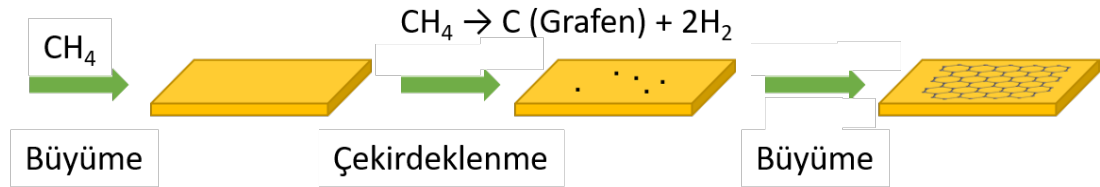
Yukarıdan aşağı yaklaşım için daha birçok farklı yöntem örnek gösterilebilir. Genel olarak özetlemek gerekirse, mekanik soyma metodu hariç, bu yöntemlerle GO ve

RGO çok yüksek miktarlarda toz formunda üretilebilir. Fakat neredeyse her zaman yüksek kusurlu ve katman kontrolü olmayan ürünler elde edilir.

2.1.2 Aşağıdan yukarı yaklaşım

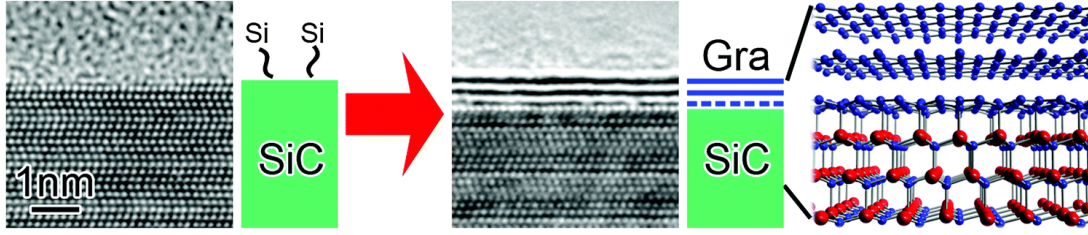
Grafenin daha kontrollü ve kusursuz üretimi “bottom-up” üretim teknikleri sayesinde mümkün olmaktadır. Bu metotlar karbonun atomik seviyede düzenlenmesine dayanır. Bu yaklaşıma sahip en yaygın üretim metotları kimyasal buhardan çöktürme (KBC), silisyum karbür üzerinde epitaksiyel büyütme, karbon nanotüplerin açılması (unzipping), basınçlı patlatma ve solvotermal sentez metotlarıdır.

Grafen üretimi için üzerinde en çok çalışılan yöntem olan KBC yönteminde vakumlanmış bir fırına yerleştirilen altlık malzeme (genellikle saf metal folyo/ince film) üzerinden karbon içerikli bir gaz prekürsör (genellikle hidrokarbon) geçirilir. Sıcaklık veya plazma etkisiyle parçalanan gaz moleküllerinin karbon atomları alt taş üzerinde birikerek kendilerini düzenler. Bunun sonucunda neredeyse kusursuz saf grafen elde edilir [76]. Ayrıca alt taş cinsine, gönderilen gazın miktarına ve işlemin süresi gibi parametrelere göre katman sayısı ve yapı kontrolü yapmak mümkündür. Her ne kadar bu parametrelerin kontrolü zor olsa da devamlı optimizasyonlar sayesinde büyük ölçeklerde yüksek kalitede grafen üretimi için olumlu sonuçlar elde edilmiştir [17,18].



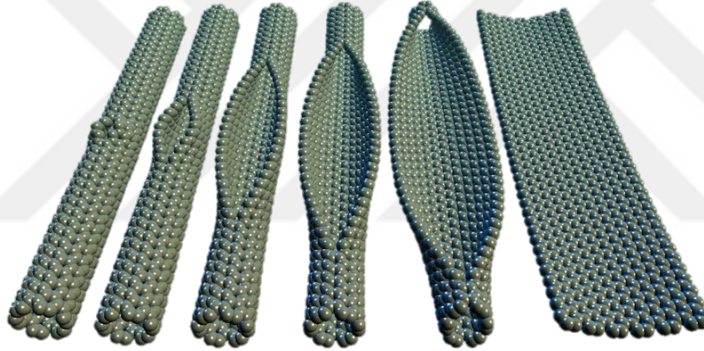
Şekil 2.3: KBC ile grafen sentezinin şematik gösterimi.

Bir diğer metotta silisyum karbürün (SiC) kristal yapısından yararlanılır. İleri elektroniklerde fazlaca dikkat çeken SiC kristali içinde silisyum ve karbon atomları katmanlar halinde düzenli bir şekilde dizilmişlerdir. Yüksek vakum ve sıcaklık altında SiC kristalinin silisyum atomları buharlaştırılarak ortaya çıkarılan karbon katmanlarından saf grafen elde edilebilmektedir [77]. Bu yöntem KBC ile benzer fizibilite problemlerine sahip olmakla birlikte SiC tek kristal alttaş pahalı olduğundan uygulama alanı KBC'ye göre daha sınırlı kalmıştır.



Şekil 2.4: SiC kristalinin dekompozisyonu ile epitaksiyel grafen üretimi. [78]

Karbon nanotüpler içi boş silindirik grafen yapılarıdır ve grafen gibi çeşitli yollardan üretilebilirler. Bu yapıların boylamasına açılması (unzipping) (Şekil 2.5) sonucu elde edilen grafenler dikdörtgen boyutlarından dolayı grafen nanoşerit (nanoribbon) olarak adlandırılmaktadır. Üretilen grafenlerin boyutu ve katman sayısı kullanılan nanotüplere göre değişmektedir. Nanotüplerin açılma işlemi seçici plazma yardımıyla, oksitleme ya da alkali-metal atom yerleştirme gibi çeşitli şekillerde yapılabilmektedir [72].



Şekil 2.5: Karbon nanotüpün açılmasıyla grafen oluşumu. [79]

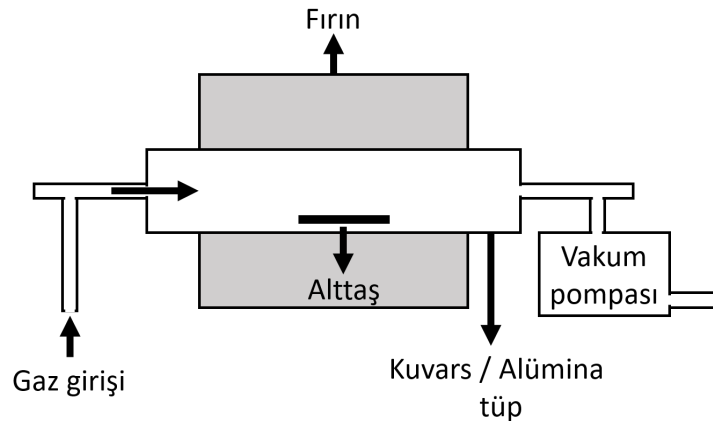
Göreceli olarak çok daha yeni bir metot olan patlatma yönteminde bir basınç odası içine doldurulan asetilen ve oksijen gaz karışımı bir buji vasıtasıyla ateşlenir ve anlık kuvvetli bir patlama gerçekleştirilir [80]. Patlama sonrasında odanın çeperlerinde ve dibinde çoğunluğu grafenden oluşan bir çeşit is birikir. Elde edilen grafen toz formundadır ve katman sayısı birden fazla olabilir. Ancak yüksek miktarlarda üretime olanak sağlamaktadır.

Bu yöntemler dışında farklı aşağıdan yukarı üretim yöntemleri literatürde bulunabilir. Günümüzde tüm bu yöntemler arasında yüksek kalitede grafenin büyük ölçekli üretimi için en çok umut vaat eden ve araştırılan kimyasal buhardan çöktürme (KBC) metodu bu tezin odak noktası olacaktır.

2.2 Kimyasal Buhardan Çöktürme (KBC) Yöntemi ile Grafen Sentezi

2009 yılında Ruoff ve grubu tarafından bakır folyo alttaş üzerinde KBC ile grafen sentezinin ilk kez başarılı olarak gösterilmesinden [76] bu yana, KBC metodunun düşük maliyeti ve yüksek kontrol edilebilirliği nedeniyle geniş alanlı ve yüksek kaliteli grafenin büyük ölçekte üretimi için çok iyi bir aday olduğuna inanılmaktadır. 2009'dan bu yana çalışmalar verimli, endüstriyel olarak ölçeklenebilir ve kontrol edilebilir bir şekilde yüksek kaliteli grafen üretimi için KBC sistemlerinin ve büyüme parametrelerinin iyileştirilmesi ve optimizasyonuna odaklanmıştır. Fakat teori ile pratik arasındaki büyük boşluklar hala doldurulamamıştır. KBC ile büyütülen grafen film, polikristal olup yüksek yoğunlukta kusurlu tanecik sınırları [81,82], yavaş büyüme hızı [83], kontaminasyon [84–86] ve zahmetli transfer işlemleri [87] gibi birçok problemten muzdariptir. Bu faktörler grafenin özelliklerini ve diğer uygulamalarını kritik bir şekilde etkilemektedir.

KBC metodu bir reaktör fırın içerisinde gaz prekürsörlerin, buhar fazında veya bir alt taş üzerinde ısıtma ve kimyasal reaksiyonlar yoluyla ince bir ince film veya diğer katı formlarına dönüştürüldüğü bir işlemdir. KBC reaktörlerinin birçok çeşidi vardır ancak en yaygın olarak kullanılan tip yatay sıcak duvar reaktörlerdir. Bu tip geleneksel bir KBC reaktörü ve bileşenleri Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Tez içeriğinde sadece sıcak duvar KBC sistemleri için yapılan literatür araştırmalarına yer verilmiştir.



Şekil 2.6: Vakumlu sıcak duvar KBC reaktörünün şematik gösterimi.

KBC ile grafen büyütme işlemi geleneksel olarak şu adımlardan oluşur:

1. Isıtma: Sistem kontrollü bir atmosferde işlemin yapılacağı sıcaklığa ısıtılır.

2. Tavlama: Yüksek sıcaklıkta indirgeyici bir atmosfer altında alttaş yüzeyi oksit ve diğer empüritelere temizlenir. Ayrıca grafen büyümesine uygun bir zemin olması için alttaş yüzeyinin mümkün olduğunca pürüzsüz hale gelmesi, kristal oryantasyonunun iyileşmesi ve tanecik büyümesi amaçlanır.
3. Grafen büyütme: Prekürsör gazı (hidrokarbon) kontrollü bir şekilde sisteme verilerek alttaş üzerinde grafen büyütülür. Tek seferde veya farklı süreler ve gaz karışımlarının uygulandığı birden fazla aşamada yapılabilir.
4. Soğutma: Reaktör yine kontrollü bir atmosfer altında soğutulur. Alttaş yüzeyinin veya grafenin oksidasyon ile zarar görmemesi için en azından 200°C altına kadar uygun atmosferde soğutulur. Yüksek karbon çözünürlüğüne sahip alttaşlarda soğutma hızı kritik önem taşır.

2.2.1 Grafen büyüme mekanizması

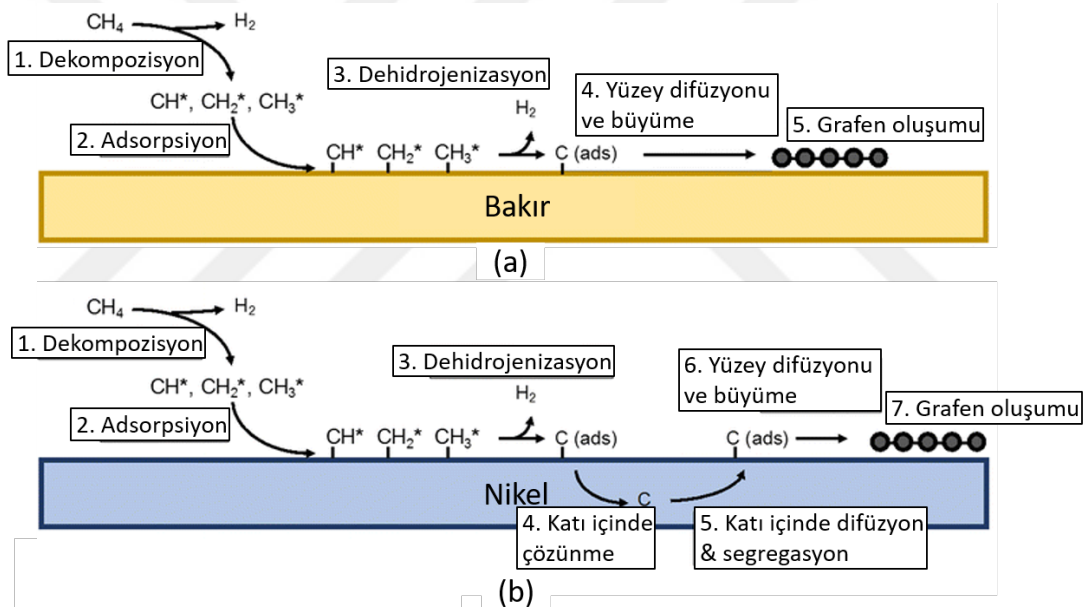
Grafen büyüme mekanizması bir takım reaksiyonlar serisinden oluşur. Temelde 5 genel aşamadan söz edilebilir: (i) gaz fazında prekürsörün dehidrojenizasyonu, (ii) prekürsörün ve varsa gaz fazında oluşan diğer aktif grupların alttaş yüzeyinde adsorpsiyonu, (iii) karbonlu aktif grupların alttaş yüzeyinde difüzyonu, (iv) çekirdeklenme ve (v) grafen tanelerinin yanal büyümesi.

Özellikle dehidrojenizasyon reaksiyonları literatürde çokça araştırılan ve hala tam olarak anlaşılammış bir konudur. Bir hidrokarbon prekürsör gazının (genellikle CH₄) dehidrojenizasyonu zincirleme reaksiyonlar ile gaz fazında ve katalizlenme yoluyla alttaş yüzeyinde gerçekleşebilir [88,89]. Gaz fazındaki reaksiyonlar aşağıdaki 9 farklı reaksiyonu içerebilir [89]:



Metan ile bakır alttaş üzerinde grafen büyütme üzerinde yapılan çalışmalar, her iki fazdaki dehidrojenizasyon reaksiyonlarının da endotermik olmasına rağmen kinetik olarak bakır yüzeyindeki reaksiyonların mekanizmayı domine ettiğini göstermektedir [90].

Yüzey adsorpsiyonu ve dehidrojenizasyon sonrasında ortaya çıkan serbest karbon atomları alttaş üzerinde difüzyon yoluyla yayılarak gerekli enerji bariyerini aştığı noktalarda çekirdeklenmeyi başlatır. Takip eden aşamalarda, yeni üretilen aktif karbon atomları, ya yeni çekirdeklerin oluşumu ya da hali hazırda oluşturulmuş grafen çekirdeklerinin daha fazla büyümesinde rol alabilir. Alttaşın cinsine göre, grafen sadece yanal büyüme yapabilir veya yüzeye dik Şekilde yeni katmanlar oluşturabilir. Literatürde en yaygın olarak kullanılan iki alttaş, bakır ve nikel, için KBC amaları Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.7: Metan gazı kullanılarak KBC ile grafen sentezinin (a) bakır üzerinde (b) nikel üzerindeki aşamaları. [91]

Grafenin büyüme mekanizmasının bakır ve nikel alttaşlar arasında farklılık göstermesi Li vd. [92] tarafından yapılan araştırmada nikelin bakıra göre çok daha fazla karbon zebilmesiyle açıklanmıştır. KBC işleminin gerçekleştirildiği sıcaklıklarda (~1000°C) nikel içinde yaklaşık at.%2 karbon çözünebilirken, bakır için bu değer neredeyse ihmal edilebilecek kadar küçüktür (ađ. %0,001 [93]). Bunun sonucunda, yüksek sıcaklıklarda nikel alttaş içinde çözünen karbon atomları soğuma sırasında yüzeye segrage olarak fazladan grafen katmanları oluşmasına veya kusurlara yol açar;

bakır alttaşta ise sadece yüzey adsorpsiyonu ile tek katmanlı grafen büyümesi gözlenir. Aynı zamanda bakırın hidrokarbonları yüzeyde adsorplaması ve dehidrojenizasyon katalizör özelliği nikel göre daha düşüktür [94]. Bunun sebebi nikelin iki adet eşlenmemiş 3d elektronuna karşılık, bakırda 3d orbitalinin tamamen dolu olması ve sadece 4s orbitalinde bir adet eşlenmemiş elektron bulunmasıdır. Bunun sonucunda C-H bağlarından alttaşa elektron transferi daha zor gerçekleşir. Bakırın karbon ile herhangi bir karbür bileşiği de oluşturmaması karbona karşı afinitesinin düşük olduğunun bir diğer göstergesidir. Tüm bunlar bakır yüzeyinde grafenin tek katman büyümeyle sınırlı kalmasını açıklamaktadır. Aynı zamanda üretimi de kolay ve ucuz olan bakır bu sebeplerle KB ile grafen bytmek için ideal bir alttaş olarak öne çıkmıştır.

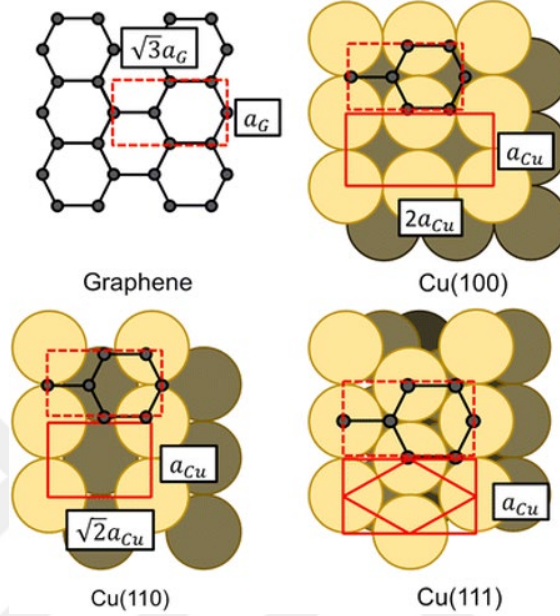
Her ne kadar son 10 yılda yoğun bir şekilde çalışılsa da, grafenin büyüme mekanizması hala tam olarak anlaşılmamıştır ve her KB sistemine göre ideal parametrelerde değişkenlik görülmektedir. İlerleyen bölümlerde bakır alttaşlarda grafenin KB ile büyütülmesi işleminin detayları literatürdeki çalışmalara dayanılarak anlatılacaktır. Öncelikle bakırın alttaşın seçimi ve yüzey özellikleri, daha sonra KB sürecinin genel parametreleri ile grafenin büyüme kinetikleri tartışılacaktır.

2.2.2 Bakır alttaş

Literatürde kullanılan bakır alttaşlar genellikle 25 ila 50 μm arasında bir kalınlığa sahip polikristal folyolardır. Daha ince folyolar veya ince filmlerin kullanılması ilgi çekici olsa da yüksek sıcaklıklarda morfolojik bozulmalara uğradıkları ve grafenin adacıklar halinde kalmasına yol açtıkları; daha kalın alttaşların ise sentezlenen grafenin her yerde eşit kalınlıkta olmamasına sebep olduğu bilinmektedir [95].

Polikristal bakır folyo yüzeyindeki tanecik sınırları grafenin büyümesine önemli bir engel teşkil etmemektedir. Yu vd. [96] grafenin, belirgin bir bozulmaya uğramadan, tanecik sınırları üzerinde devamlı olarak byyebildiğini göstermiştir. Fakat büyüyen grafenin kalitesi üzerinde alttaşın yüzey kristal oryantasyonunun önemli bir etkisi olduğu bilinmektedir [97]. Yüzey merkezli kübik (YMK) yapıya sahip olan bakırın (111) yüzey oryantasyonlu tanecikleri üzerinde büyüyen grafenlerin diğer taneciklere göre daha hızlı büyüdüğü, tek katmanlı olmaya daha yatkın olduğu ve daha az kusura sahip olduğu gösterilmiştir [98,99]. Bakır (111) yüzeyinin grafen büyümesine daha uygun olmasının birkaç sebebi vardır: (i) bakır atomları bu yüzeyde grafene benzer

şekilde altıgen dizilime sahiptir, (ii) grafen ile arasındaki kafes uyumsuzluğu (lattice mismatch) sadece %3,8'dir ((100) için %19,9) [100], (iii) diğer yüzeylere göre yüzey enerjisi daha düşüktür, bu sayede yüzey difüzyonu daha kolay gerçekleşir [101,102]. Grafenin farklı bakır kristal yüzeylerindeki yerleşimi şematik olarak Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8: Grafenin farklı bakır kristal yüzeylerindeki yerleşimi. [91]

Kristal yapıya ek olarak alt taşın yüzey morfolojisi de üretilen grafenin kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir [103,104]. Yüzeyde bulunan dislokasyonlar, tanecik sınırları, kıvrımlar ve empüriteler gibi kusur yapıları üzerinde çekirdeklenme enerji bariyerinin düz bir yüzeye göre daha düşük olduğu bilinen bir gerçektir [105]. Her ne kadar bu çekirdeklenme merkezleri grafen büyümesini başlatmak için gerekli olsa da düz bir yüzeyde büyütülen grafene göre daha yüksek kusur yoğunluğu ve daha düşük devamlılık gibi problemlere yol açar [106,107].

Bakır altaşın saflığının etkisi de literatürde çalışılmıştır; ancak çok yüksek saflıkta (>%99,9) pahalı altaşlar kullanmanın bariz bir iyileştirici etkisi olmadığı gösterilmiştir [108].

Bakır altaşın kristal oryantasyonu ve yüzey morfolojisi çeşitli ön işlem ve yüksek sıcaklıkta tavlama aşamaları ile kontrol edilebilmektedir. Bu işlemler sonraki bölümlerde tartışılacaktır.

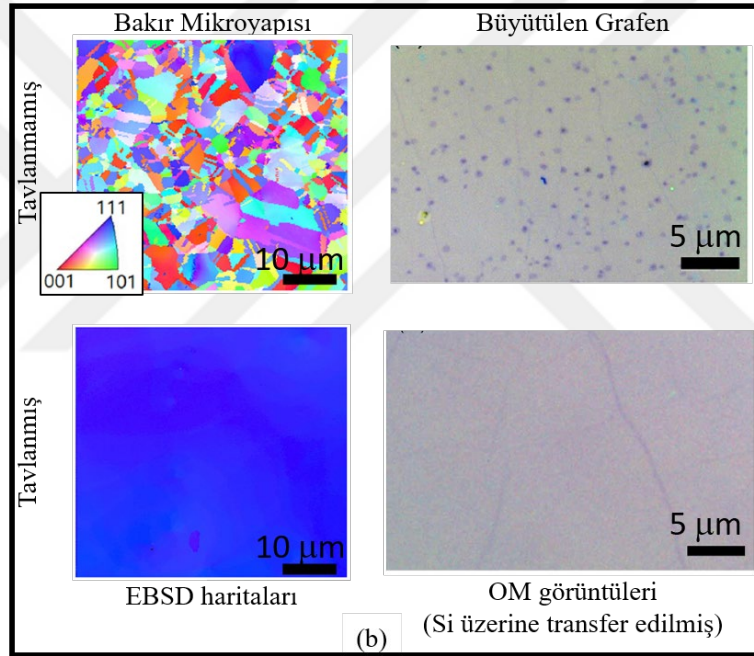
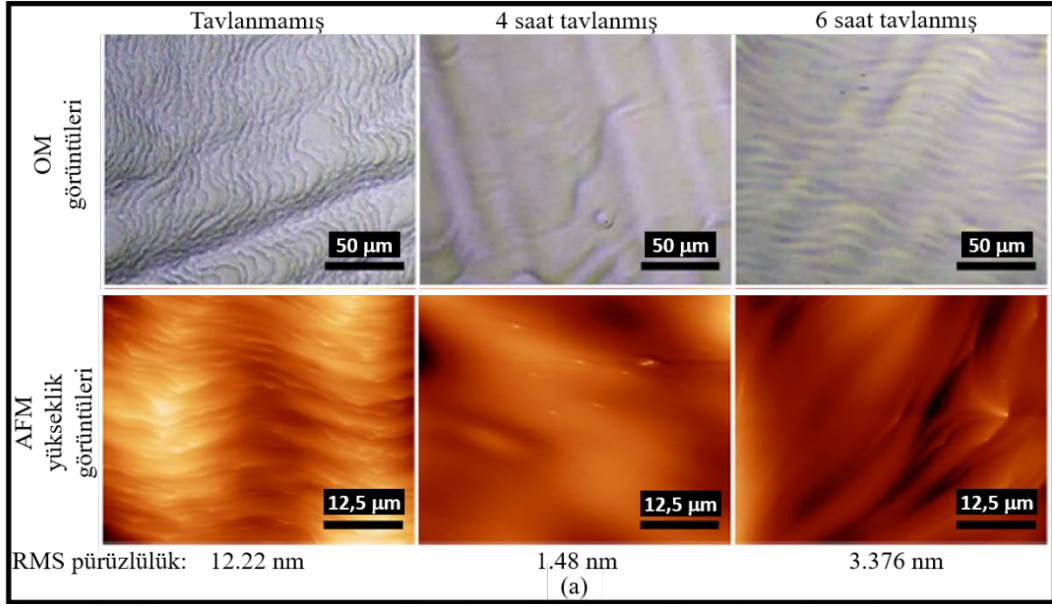
2.2.3 Alttaşın ön işlemleri ve tavlama

Grafen büyütmeden önce alttaşı grafen büyümesine elverişli bir hale getirmek için çeşitli ön işlemler ve bir tavlama aşaması uygulanabilir. Ön işlemlerin amacı yüzey kontaminasyonlarını ve pürüzlülüğü minimize ederek yüzeyde daha az çekirdeklenme olmasını ve dolayısıyla oluşan grafenin polikristalitesini azaltmaktır. Tavlama işlemi ise pürüzlülüğü daha da azaltırken aynı zamanda rekristalizasyon gerçekleşmesini sağlar.

Yapılan çalışmalara [108–110] göre, literatürde kullanılan bakır folyo alttaşların yüzeyinde oksijen, karbon, kalsiyum, azot, kükürt, klor ve çeşitli metalik empüriteler bulunmaktadır. Ayrıca kullanımı en yaygın olan [81,98,111–118] bakır folyo alttaş (Alfa Aesar No: 13382) üzerinde oksidasyon bariyeri olarak krom oksit kaplaması olduğu bilinmektedir [108,109,119]. Bakır folyolar genellikle soğuk haddeleme yöntemi ile üretildiği için yüzeylerinde haddeleme işleminden kaynaklı [120,121] yüksek pürüzlülük olduğu literatürde yaygın olarak raporlanmıştır [76,106,119,122,123]. Yine bu şekilde üretilen bakır folyoların baskın olarak (100) oryantasyonuna sahip olduğu ve bunun sebebinin üretim sırasında haddelemeden sonra yapılan tavlama işleminin bir sonucu olduğu bilinmektedir [124,125].

Bakır alttaşın temizliği için literatürde birçok farklı prosedür uygulanmaktadır. Bu prosedürlerde kullanılan en yaygın kimyasallar arasında başta asetik asit [106,126–131] gelmektedir. Bunun haricinde demir klorür [118], nitrik asit [127] ve hidroklorik asit/potasyum hidroksit [108] ile temizlik işlemi rapor eden makaleler de bulunmaktadır.

Bakır alttaşların tavlama kaliteli ve tek katmanlı grafen oluşumu için kritik önem taşımaktadır ve genellikle indirgeyici hidrojen atmosferinde gerçekleştirilir. Hidrojen ile tavlama işleminin alttaş üzerinde üç farklı etkisi vardır: (i) yüzey temizliği ve indirgenmesi [132], (ii) rekristalizasyon ve (iii) tanecik büyümesi [133]. Kullanılan alttaşın cinsine göre bu etkilerin optimal ölçüde görüldüğü bir tavlama sıcaklığı ve süresi belirlenmesi gereklidir. Tavlama sıcaklığı çoğunlukla grafen büyütme sıcaklığıyla aynı olup bakır folyolar için yaygın olarak 800°C ve üzerinde sıcaklıklarda tavlama yapılmaktadır. Belirlenen bir sıcaklıkta yapılacak tavlama işleminin süresine göre alttaş yüzey morfolojisi (Şekil 2.9) ve mikroyapısı (Şekil 2.10) kontrol edilebilmektedir.

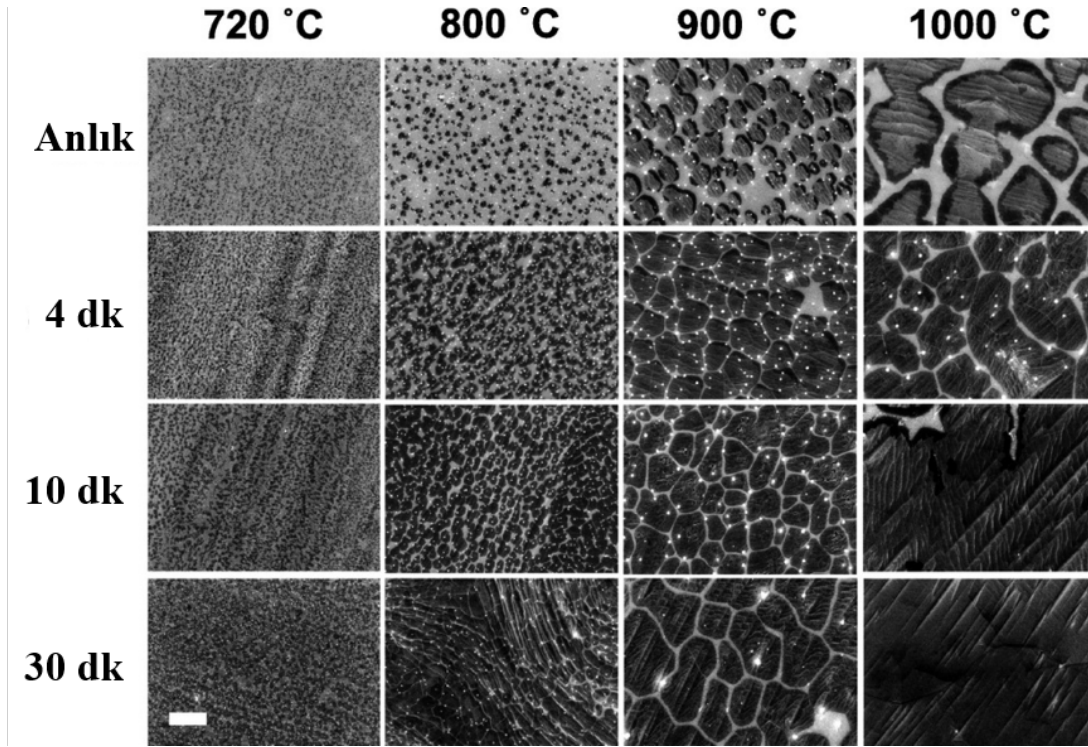


Şekil 2.9: (a) Aynı sıcaklıkta farklı sürelerde tavlama bakır alttaşıların OM ve AFM yükseklik görüntüleriyle RMS yüzey pürüzlülük değerleri. (b) Tavlanmış ve tavlama bakır alttaşıların mikroyapıları ve yüzeylerinde büyütülen grafen film. [134]

2.2.4 Grafen büyütmede sıcaklık etkisi

Literatürde KBÇ yöntemi ile bakır üzerinde grafen büyütme süreçlerinde genellikle metan gazı kullanıldığından, 800°C ve üzerinde sıcaklıklar uygulanmaktadır. Bu sıcaklığın altında metan gazının dekompozisyonu çok yavaşladığı ve grafen büyütmenin zorlaştığı raporlanmıştır [135].

Grafen büyütme işleminin farklı sıcaklıklar ve farklı sürelerde yapıldığı bir çalışmanın sonuçları Şekil 2.10a’da verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde 720°C’de grafen çok küçük taneler halinde gözlenirken; sıcaklık arttıkça her büyütme süresi için grafen tanelerinin sayıca azaldığı, boyut olarak büyüdüğü görülmektedir. Bu sonuç, malzeme biliminde çekirdeklenme ve büyüme hızlarının sıcaklığa bağlı değişimleri incelendiğinde beklenen bir bulgudur.



Şekil 2.10: Farklı sıcaklık ve sürelerde büyütülen grafenlerin SEM görüntüleri. Ölçü çubuğu 1 µm göstermektedir. [105]

Dolayısıyla grafen büyütme sıcaklığına karar verilirken metan için yeterli sıcaklık değerlerinin üstünde olmasına, alttaş folyonun zarar görmemesine ve oluşan grafen kalitesinin harcanan enerji maliyetine dikkat edilmelidir.

2.2.5 Gaz kompozisyonu etkisi

Literatürde grafenin KBÇ ile büyütülmesi işleminde karbon kaynağı olarak sıvı hidrokarbonlar [119] ve katı polimerlerin [136] yanında hidrokarbon gaz prekürsörler en yaygın olarak kullanılmaktadır. Genellikle tercih edilen hidrokarbonlar metan (CH₄), ve asetilen (C₂H₂) gazlarıdır; ancak metan gazı yüksek kalitede grafen üretimi için daha uygundur. Metanın yüksek sıcaklıklarda daha stabil olması ve basit bir molekül yapısına sahip olması daha kontrollü dekompozisyona uğramasını ve dolayısıyla daha kaliteli grafen oluşumunu sağlarken; asetilen yüksek sıcaklıklarda

daha hızlı ve kontrolsüz termal bozunmaya uğraması sonucunda alttaş üzerinde aşırı miktarda karbon birikimine yol açar [137].

KBÇ işleminde genellikle süreç boyunca kullanılan hidrojenin rolü biraz daha karmaşıktır ve sürecin her aşamasında farklı bir görev görür. Çoğu metal gibi bakırın da yüzeyinde oda şartlarında kendiliğinden oluşan bir oksit tabakası olduğu [138] ve hidrojen gazının bir indirgeyici olarak bu oksit tabakasını temizleyebildiği bilinmektedir [132]. Dolayısıyla hidrojen öncelikle bakır alttaşların tavlama aşamasında kritik bir öneme sahiptir. Tavlama esnasında hidrojen varlığının ayrıca bakır atomlarının yığın içinde difüzyon hızını artırarak tanecik büyüme ve yüzey yeniden yapılanma hızını artırdığı ortaya konmuştur [133].

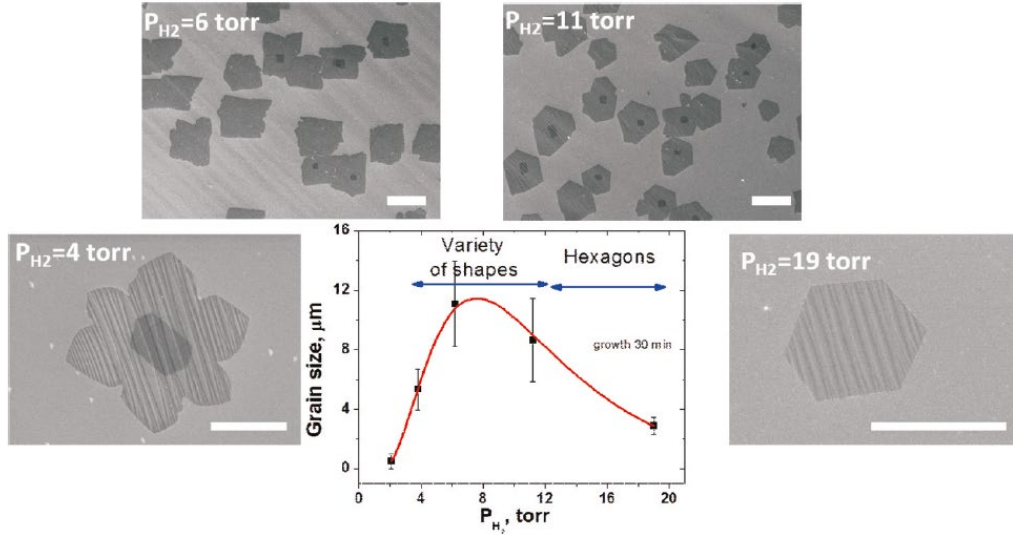
Hidrojenin grafen büyümesi üzerindeki etkileri karmaşıktır ve aşağıdaki etkileşimler yoluyla etki edebilir [94,139,140]:

- i. Alttaşın hidrojen çözünürlüğüne bağlı olarak H₂ veya atomik H şeklinde alttaşa difüze olabilir ve başlangıçta CH₄ adsorpsiyonu ile rekabet edebilir,
- ii. Yüzeydeki atomik hidrojen, oluşan hidrokarbon aktif gruplarının alttaşa tutunmasını sağlayabilir ve dehidrojenizasyonu kolaylaştırabilir,
- iii. Yüzey kusurları veya tanecik sınırları gibi fazladan çekirdeklenme bölgelerini pasive edebilir,
- iv. Atmosferdeki atomik hidrojen yüzeydeki karbonları kendine bağlayarak grafen tanelerini aşındırabilir,
- v. Yüzeydeki karbon bağ yapısında sp²-sp³ dönüşümlerine sebep olabilir.

Bakırın nikel göre çok daha yüksek hidrojen çözünürlüğüne sahip olduğu bilinmektedir [141]. Dolayısıyla, (i) numaralı olay, bakır ile nikel alttaşlardaki mekanizma farklarından bir diğerinin kaynağıdır. Sürecin ilerleyen aşamalarında alttaş içerisinde çözünen hidrojenin yüzeye çıkmasının grafen morfolojisini etkilediği öne sürülmüştür [142].

Özellikle (ii) ve (iv) numaralı reaksiyonlar oluşan grafen yapısını belirlemede büyük öneme sahiptir. Birbiriyle rekabet halinde olan bu iki mekanizma grafenin büyüme hızını ve tane yapısını belirler. Literatürdeki birçok çalışmada reaktör atmosferindeki hidrojen kısmi basıncının optimizasyonu araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre

hidrojenin metana göre akış oranı ile oluşan grafen yapısı arasında çok hassas bir denge olduğu ortaya konmuştur. Özellikle, reaktör atmosferindeki hidrojenin metana göre oranının değişmesiyle grafen morfolojisinin ciddi şekilde değiştiği raporlanmıştır [140,143,144] (Şekil 2.11).



Şekil 2.11: Değişken hidrojen kısmi basınçları ile büyütülen grafen tanelerinin SEM görüntüleri ve büyüklük değişim grafiği. [140]

Birçok makalede hidrojenin ideal bir miktarda geçirildiğinde yüksek kalite grafen oluştuğu, fakat belli bir miktardan fazla geçirildiği takdirde veya uzun büyüme sürelerinde grafen tanelerine zarar verdiği veya büyümeyi çok yavaşlattığı [140,142,143,145–147]; bazı makalelerde ise hidrojen sadece büyütme aşamasından kaldırıldığında [148] veya tüm süreç aşamalarından kaldırıldığı zaman daha yüksek kalitede grafen büyütüldüğü [149] söylenmiştir. Dolayısıyla hidrojenin kesin etkisi hala üzerinde tartışılan ve gizemi tam olarak çözilemeyen bir parametre olarak kalmıştır. Bir yandan sistemlerde kullanılan hidrojen gazının saflığının da grafenin kalitesi üzerinde hayati öneme sahip olduğu gösterilmiştir [150]. Bu yüzden hidrojen etkisinin sistemden sisteme değişkenlik göstermesi bu şekilde açıklanabilir.

2.3 Grafenin Kırışması

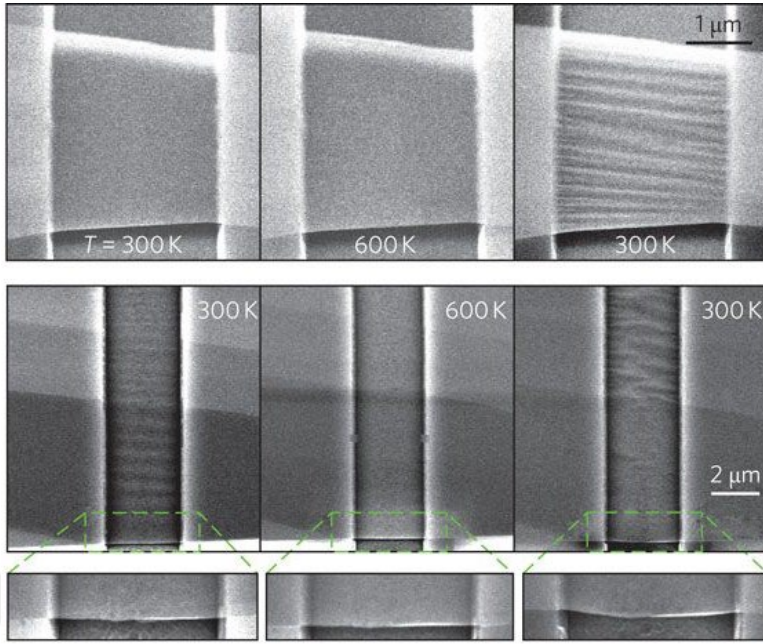
Bakır alttaş üzerinde KBC ile grafen büyütme işleminde karbon prekürsör gazının parçalanabilmesi ve büyümenin başlayabilmesi için yaklaşık 1000°C sıcaklıklar gerekmektedir. Bu sıcaklıklarda, grafen ve bakır alttaş uyumlu bir şekilde herhangi bir stres altında değildir. Ancak soğuma sırasında lineer termal genişleme kat

sayıları (LTEC) arasındaki fark bakır-grafen ara yüzeyinde büyük bir strese yol açar [151]. Grafenin LTEC değeri, sıcaklığın düşmesiyle birlikte küçülür ve oda sıcaklığında negatif değere (300 K'de $-7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [152,153]) ulaşırken bakır için bu değer neredeyse hep sabit ve pozitifdir ($18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Bundan dolayı soğuma esnasında grafen genleşmeye çalışarak bakır alttaşa çekme stresi uygularken, bakır büzüşmeye çalışarak grafene basma stresi uygular. Bunun iki sonucu vardır: (i) bakır yüzeyinde pürüzler oluşur (surface roughening) ve (ii) grafen filmde kırışıklıklar meydana gelir.

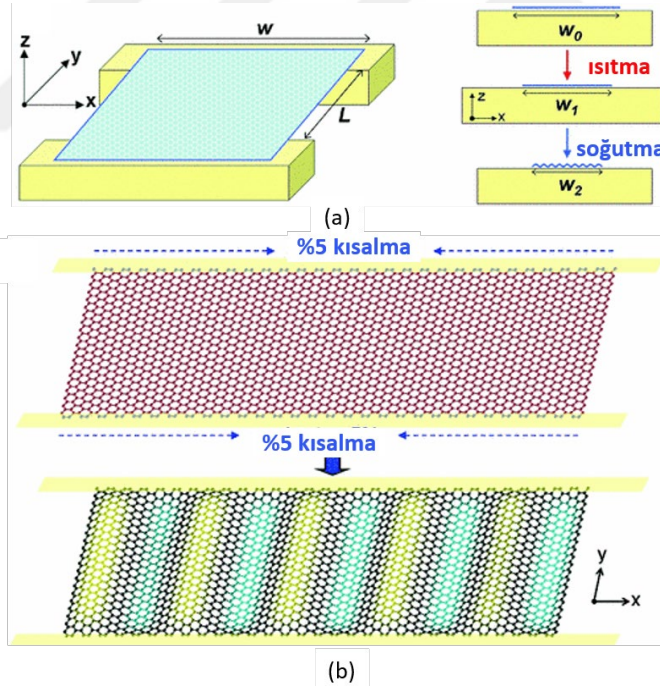
Grafen üzerindeki kırışıklıkların grafenin elektriksel mobilite [154], enerji bant açıklığı [155], yerel yük birikmesi [156], anti-korozyon [157], mukavemet [158,159], termal iletkenlik [160,161], yük depolama [162] ve gerinme hassasiyeti [163] gibi özelliklerini değiştirdiği bilinmektedir. Dolayısıyla grafenin kırışma mekanizmasını anlamak büyük önem arz etmektedir. Bu amaçla, literatürde grafen filmler üzerinde çeşitli yollara kırışıklık yaratılarak mekanizmanın modellenmesi çalışılmıştır.

Bir ince filmde kırışıklık iki temel yolla meydana gelebilir: (i) sabit uçlara dik olarak uzunluk yönünde çekme uygulayarak veya (ii) sabit uçları yanal yönde sıkıştırarak [164]. Literatürde grafenin kırışmasına yönelik yapılan deneysel çalışmalara bakıldığında ya serbest askıda (free suspended) grafen ya da alttaş destekli grafen filmler üzerinde çalışıldığı görülür. 2009'da Bao vd. [152] ilk kez serbest bir grafen film üzerinde anlık ve termal olarak yaratılan gerinimlerden kaynaklanan kırışıklıkları raporlamıştır. Çalışmada, grafen filmler SiO_2/Si alttaş üzerinde oluşturulan hendekler arasına yerleştirilmiş ve bir fırın içinde tavlama yapılmıştır. Sistemin ısınıp soğumasıyla grafen filmin alttaş ile temas eden sabit uçları yanal yönde basma stresine maruz kalarak kırışıklıklar oluşmasına yol açmıştır (Şekil 2.12). Yazarlar bu kırışıklıkların oluşma mekanizmasını LTEC'in sıcaklıkla değişimini ve klasik ince film elastisite teorisini [165,166] kullanarak açıklamıştır.

Bu çalışmadan iki yıl sonra 2011'de Wang vd. [168] atomik simülasyonlar ile yine serbest grafen filmler üzerinde kırışma mekanizmasını araştırmışlardır. Yapılan simülasyon, termal etki ile sabit uçlara dik yönde basma kuvveti uygulandığında grafen içinde periyodik dalgalanmaların oluştuğunu göstermiştir (Şekil 2.13). Bu kırışıklıklara ait dalga boyu ve genlik değerlerinin, uçlardaki gerinimin $\frac{1}{4}$ kuvveti ile bağıntılı olarak hesaplanabileceği bir denklem türetilmiştir.



Şekil 2.12: SiO₂ alttaş üzerindeki hendeğe yerleştirilen grafen filmin tavanıp soğutulmasıyla oluşan kırışıklıklar [167]

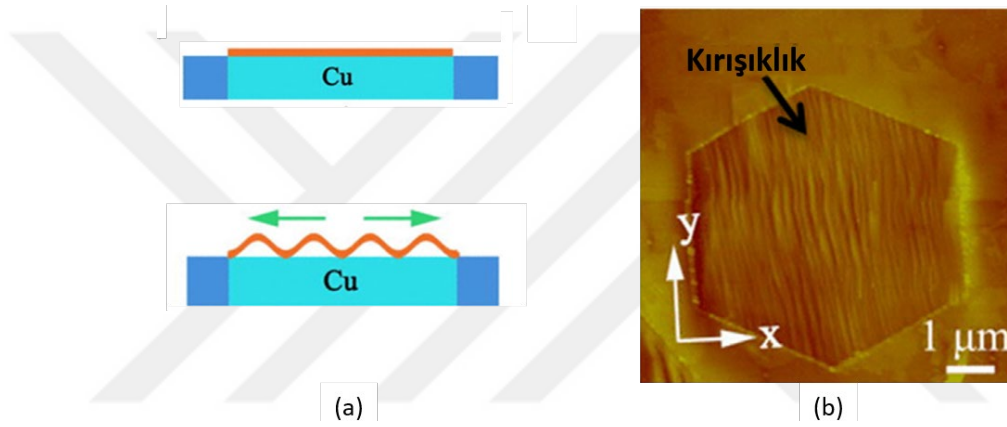


Şekil 2.13: (a) Serbest grafenin ısıtılıp soğumasıyla uçlara basma stresinin etkisi. (b) Bunun sonucunda oluşan periyodik kırışıklıkların topografik diyagramı ($w \times L = 13 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$). [168]

2012'de Tapasztó vd.'nin yaptığı çalışmada [169], bakır (111) yüzeyindeki nano-hendekler üzerinde duran grafenlerde 0,7 nm dalga boyu ve 0,1 nm genliğe sahip

kırışmalar rapor edilmiştir ve mekanizmayı açıklamak için Cerda Modeli'nin [166] uygulaması tartışılmıştır.

Alttaş destekli grafen filmlerin kırışmasıyla ilgili dikkat çekici çalışmalardan biri 2013 yılında Meng vd. [170] tarafından yapılmıştır. Çalışmada eriyik bakır alttaş üzerinde büyütülen tek katmanlı altıgen grafenlerin soğuma sonrasında kırışması incelenmiştir (Şekil 2.14). Burada grafen taneleri üzerinde gözlemlenen tek yönlü sıkışmalar bakırda yüzey basma streslerinin anizotropik olarak meydana gelmesine bağlanmıştır. Sonrasında grafenin eğilme ve uzama enerjileri hesaba katılarak kırışma dalga boyunun tane sınırından uzaklığa göre değişimini açıklayan bir denklem çıkarımı yapılmıştır.



Şekil 2.14: Eriyik bakır alttaş üzerinde büyütülen grafenin kırışması (a) şematik olarak gösterimi ve (b) AFM görüntüsü. [170]

2.4 Özet ve Tezin Amacı

Grafen, multifonksiyonelliği ve üstün özellikleri sayesinde birçok teknoloji alanında ilerlemeler ve yenilikler vaat etmektedir. Ancak, bunların gerçekleşebilmesi, düşük kusurlu ve tek katmanlı grafen filmlerin büyük miktarlarda ve tekrarlanabilir bir şekilde üretilebileceği sentez metotlarının geliştirilmesine bağlıdır. Birçok üretim yöntemi arasında KBC metodunun hem uygun maliyetli hem de kontrollü grafen sentezine olanak sağladığı görülmüştür. Ancak KBC sürecinde oluşan grafenin yapısına etki eden birçok parametre bulunmaktadır ve bir kısmı henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Özellikle bu parametrelerin sürecin gerçekleştirildiği sistemden sisteme oldukça değişkenlik gösterdiği bilinmektedir. Bunun sonucunda literatürdeki parametre çalışmaları arasında birçok noktada uyumsuzluk ve tutarsızlıklar

görülmektedir. Dolayısıyla süreç parametrelerinin aynı sistem kullanılarak sistematik deneylerle araştırılması oldukça önemlidir. Bu şekilde yapılacak çalışmalar ile sistemden bağımsız olarak her bir parametrenin etkisi ortaya koyulabilir ve dolayısıyla süreç optimizasyonu yapılabilir

Bu doğrultuda, bu tezin ana amacı, kontrollü grafen üretimine yönelik, KBC metodu ile grafen oluşmasında süreç parametrelerinin sistematik bir şekilde oluşan grafene etkilerinin araştırılmasıdır. Çalışılacak parametreler, bakır alttaşların kalınlığı, asit ile ön temizlik işlemi, alttaş yerleşimi, işlem sıcaklığı, tavlama süresi, gaz kompozisyonu ve yüzey stresleri olarak belirlenmiştir. Yüzey stresleri mekanik ve termal stresler olarak iki farklı şekilde incelenmiştir. Özellikle mekanik streslerin etkisi üzerine literatürde şimdiye kadar yayımlanmış detaylı bir çalışma bulunmadığından, bu tez çalışmasının literatüre önemli bir katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

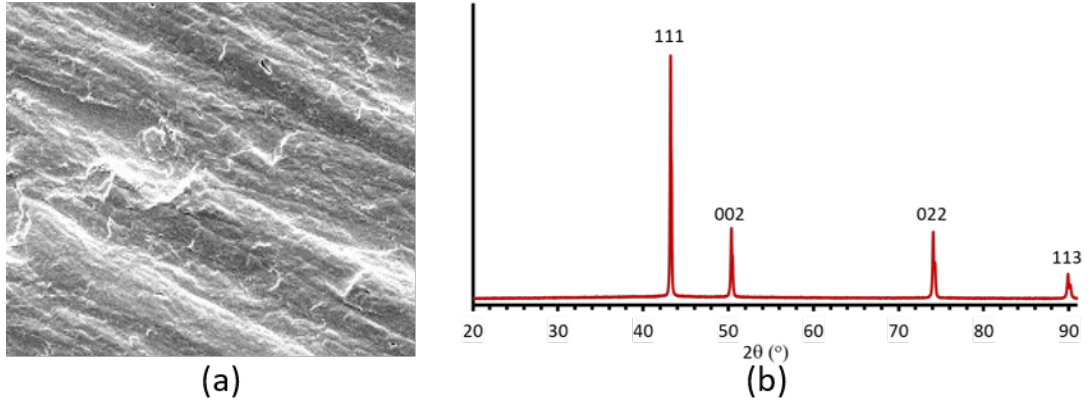
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1 Malzemeler

Çalışmaların büyük bölümünde literatürde çok yaygın olarak kullanılan %99.8 saflığa sahip 25 µm kalınlığında polikristal bakır folyo alttaş kullanılmıştır. Ayrıca %99,9 saflıkta 10 µm kalınlığında ve %99,999 saflıkta 25 µm kalınlığında polikristal bakır folyolar üzerinde karşılaştırma amaçlı deneyler yapılmıştır.

3.1.1 25 µm bakır polikristal folyo (%99,8)

25 µm kalınlık ve %99.8 saflıktaki, soğuk haddeleme ile üretilmiş bakır polikristal alttaşlar (Alfa Aesar, No:13382) satın alınmıştır. Ayrıca folyonun firma tarafından bir çeşit korozyon engelleyici ince film ile kaplanmış olduğu bilinmektedir. Başlangıç karakterizasyonları SEM ve XRD ile yapılmıştır. SEM görüntüleri alttaşın yüzeyinde soğuk haddelemeye bağlı tek yönlü haddeleme çizgileri olduğunu ve yüzey pürüzlülüğünün yüksek olduğunu göstermiştir (Şekil 3.1a). XRD spektrumunda folyonun neredeyse tamamen (002) oryantasyonuna sahip olduğu görülmektedir (Şekil 3.1b).

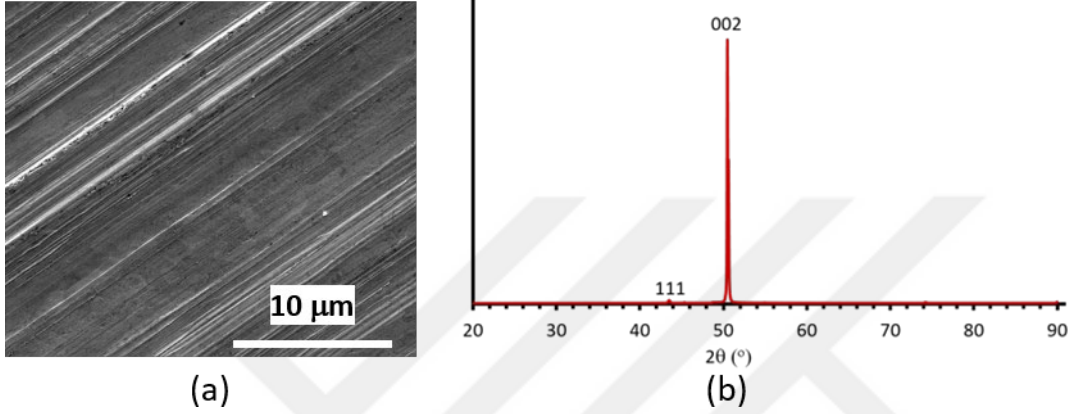


Şekil 3.1: Şekil 3.1: %99,8 saflık ve 25 µm kalınlıklı bakır folyonun (a) SEM görüntüsü ve (b) XRD spektrumu.

İlerleyen bölümlerde bu folyo kısaca AA13382 olarak belirtilmiştir.

3.1.2 10 µm bakır polikristal folyo (%99,9)

10 µm kalınlığındaki bakır folyolar elektro-kaplama (electrodeposition) yöntemi ile üretilmiştir ve üzerinde herhangi bir koruyucu kaplama yoktur. Başlangıç karakterizasyonları aynı şekilde SEM ve XRD ile yapılmıştır. SEM görüntülerinde elektro-kaplama işleminden kaynaklanan yüzey pürüzlülüğü gözlemlenmektedir. (Şekil 3.2a). XRD ölçümleri ise folyoda ağırlıklı olarak (111) yönelimi olduğunu ve bunun yanında bir miktar (002), (022) ve (113) içerdiğini göstermektedir (Şekil 3.2b).

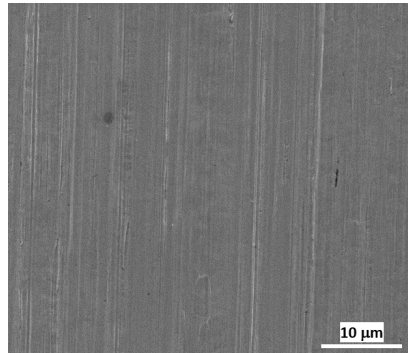


Şekil 3.2: %99,9 saflık ve 10 µm kalınlıklı bakır folyonun (a) SEM görüntüsü ve (b) XRD spektrumu.

İlerleyen bölümlerde bu folyo kısaca ED olarak belirtilmiştir.

3.1.3 25 µm bakır polikristal folyo (%99,999)

25 µm kalınlık ve %99,999 saflıktaki, soğuk haddeleme ile üretilmiş bakır polikristal altaşlar (Alfa Aesar, No:10950) satın alınmıştır. Folyonun üzerinde herhangi bir koruyucu tabaka bulunmamaktadır. Morfolojik olarak AA13382 ile benzerlik göstermektedir (Şekil 3.3). Bu altaş sadece empüritelerin etkisinin incelenmesi amacıyla kontrol deneylerinde kullanılmıştır.



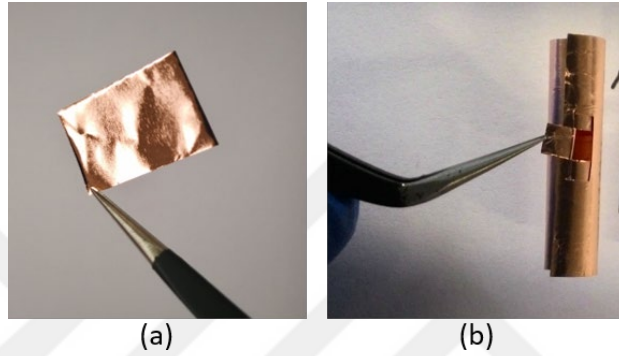
Şekil 3.3: %99,999 saflık ve 25 µm kalınlıklı bakır folyonun SEM görüntüsü.

İlerleyen bölümlerde bu folyo kısaca AA10950 olarak belirtilmiştir.

3.2 Deneysel Çalışmalar

3.2.1 Numune hazırlığı ve ön işlemler

Yapılan deneylerde kullanılan düz bakır folyolar her deney için yaklaşık 10x10 mm boyutlarında kesildi (Şekil 3.4a). Sadece, yüzey streslerinin çalışıldığı deneylerde 25x25 mm bakır folyolar 5 mm çapında kendinden kilitli silindir şeklinde numuneler olarak hazırlandı (Şekil 3.4b).



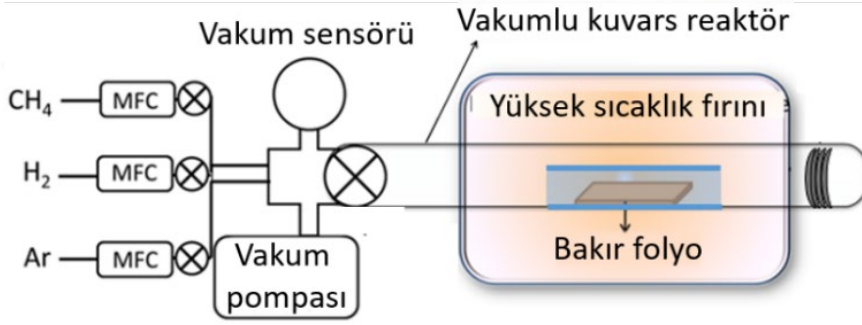
Şekil 3.4: (a) Düz ve (b) silindirik alttaşların fotoğrafı.

Asit ile ön temizlik işleminin etkisini araştırmak için numunelerin bir kısmı sırasıyla asetik asit (%99.8-100.5 Sigma-Aldrich No. 27225), deiyonize su ve etil alkol banyosunda 10'ar dakika yıkayarak temizlendi. İşlem sonunda numuneler azot gazı tabancası kullanılarak kurutuldu.

3.2.2 KBC sistemi

Bakır alttaşların tavlama ve üzerinde grafen büyütülmesi Şekil 3.5'te görülen KBC sisteminde gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarda bulunan KBC sistemi yüksek sıcaklık fırını (Protherm), kuvars tüp (L=100 cm, D=8 cm), kuru mekanik vakum pompası, termokupl, vakum sensörü ve kütle akış kontrolü (MFC) ile salınan üç farklı gazdan (argon, metan ve hidrojen) oluşmaktadır.

Sistem 1 mTorr basınç mertebesinde vakum tutabilmekte ve MFC'ler sayesinde 0,1 sccm hassasiyetinde gaz akışı sağlanabilmektedir. Numuneler fırının içine kuvars, alumina veya grafit gibi malzemelerden yapılmış numune tutucular üzerinde/içinde sıcak bölgenin merkezine yerleştirilmektedir. Fırının ısıtılması bir adet PLC (Programmable Logic Controller) vasıtasıyla istenilen sıcaklık ve süreler programlanarak yapılabilmektedir.

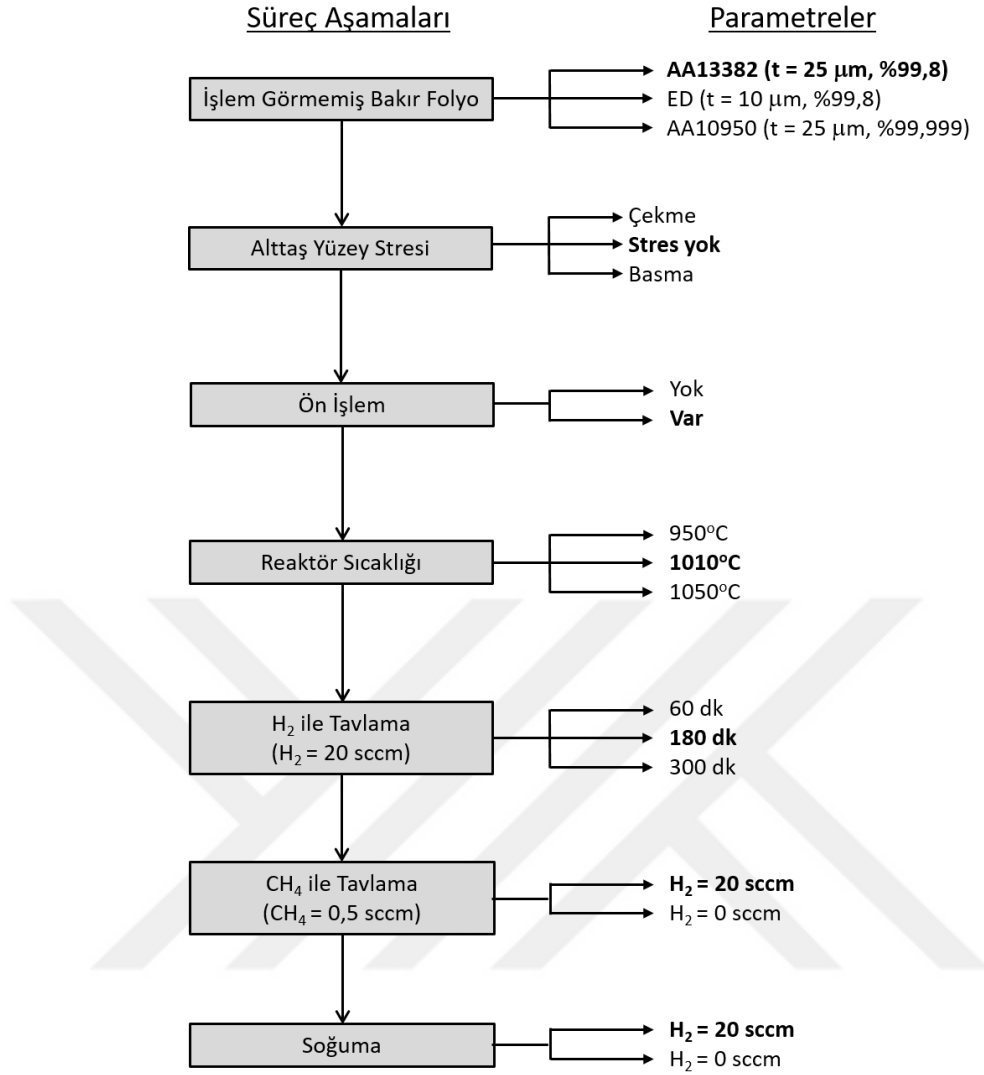


Şekil 3.5: Laboratuvarında bulunan KBC sisteminin fotoğrafı ve şematik gösterimi.

3.2.3 Deneysel parametreler

Çalışma kapsamında öncelikle detaylı literatür araştırmaları ve yapılan ön deneyler sonucunda laboratuvarında bulunan KBC sistemi ile grafen büyütme için uygun parametreler belirlenmiştir. Daha sonra sistematik deneylerle çeşitli süreç ve alttaş parametrelerinin oluşan grafen morfolojisine etkileri araştırılmıştır.

Çalışılan süreç parametreleri şema halinde Şekil 3.6'da verilmiştir. Kalın olarak yazılan parametreler ön deneyler sonucu belirlenen optimal süreç parametreleridir. Parametrelerin etkilerinin incelenmesi için kullanılan deney setleri ise Çizelge 1'de verilmiştir. Bu çizelgede belirtilen deneylerin sonuçları çeşitli kombinasyonlarda karşılaştırılarak farklı parametrelerin etkileri anlaşılmasına çalışılmıştır. Ayrıca çizelgede belirtilmeyen numune geometrisi ve numune yerleşimi gibi parametrelerin etkileri de yine bu deney setlerinden bazıları kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 3.6: Altiş hazırlığı ve grafen büyütme aşamalarında çalışılan parametreler.

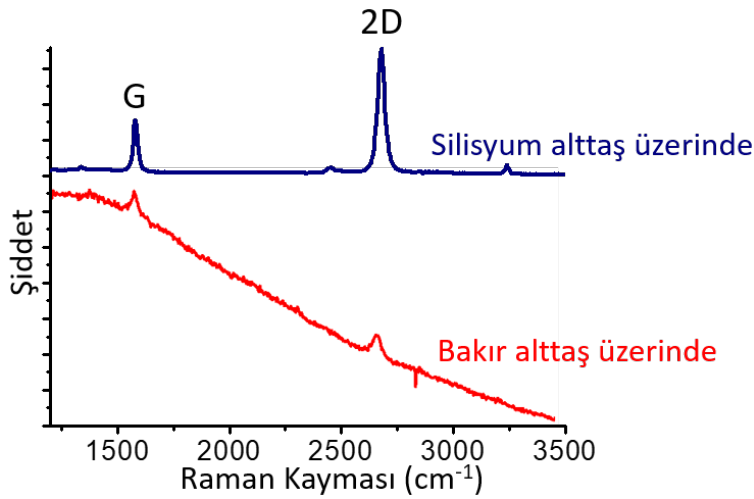
Çizelge 1: Süreç parametrelerinin çalışıldığı deney setleri.

Deney #	Sıcaklık	Tavlama Süresi	Büyütme Süresi	Büyütme H ₂ :CH ₄	Soğutma H ₂ :Ar
1	1010°C	180 dk	30 dk	20:0.5 sccm	20:0 sccm
2	1010°C	60 dk	30 dk	20:0.5 sccm	20:0 sccm
3	1010°C	300 dk	30 dk	20:0.5 sccm	20:0 sccm
4	1010°C	180 dk	60 dk	20:0.5 sccm	20:0 sccm
5	1010°C	180 dk	10 dk	20:0.5 sccm	20:0 sccm
6	1010°C	180 dk	10 dk	20:0.5 sccm	0:25 sccm
7	950°C	180 dk	30 dk	20:0.5 sccm	20:0 sccm
8	1050°C	60 dk	30 dk	20:0.5 sccm	20:0 sccm

3.3 Karakterizasyon

Tavlama ve grafen büyütme işlemlerinden sonra alttaşların ve sentezlenen grafen filmlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) (FEI Quanta 200 FEG), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) (Asylum MFP-30) ve optik mikroskop (OM) (Nikon Eclipse LV150N) kullanılarak incelendi. Elemental empürite analizleri enerji dağılımlı X-Işını analizi (EDX) kullanılarak gerçekleştirildi. Bakır alttaşların kristalografik karakterizasyonları ise X-ışını kırınımı (XRD) (D8 Advance Bruker, Cu $K\alpha$) ve elektron geri saçılma kırınımı (EBSD) (Quanta 400F FEG) yöntemleri ile yapıldı.

Uygun parametrelerle (Deney #1) büyütülen grafen filminin varlığı ve kalitesi hem bakır alttaş üzerinde hem de Si alttaşa transfer edilerek 532 nm dalga boylu Raman spektroskopisi (Witec Alpha 300S) ile analiz edilerek gösterilmiştir (Şekil 3.6). Bakır alttaş, Raman spektrumunda çok fazla gürültüye sebep olduğundan grafen kalitesini anlamak için grafenin daha uygun bir alttaşa transfer edilmesi gerekmektedir. Silisyum alttaş üzerinde yapılan analizde, grafen filme ait G ve 2D pikleri net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca 2D/G pik şiddeti oranı yaklaşık olarak 2,5 hesaplanmıştır ve büyütülen filmin çoğunlukla tek katmanlı grafen olduğunu göstermektedir [171].

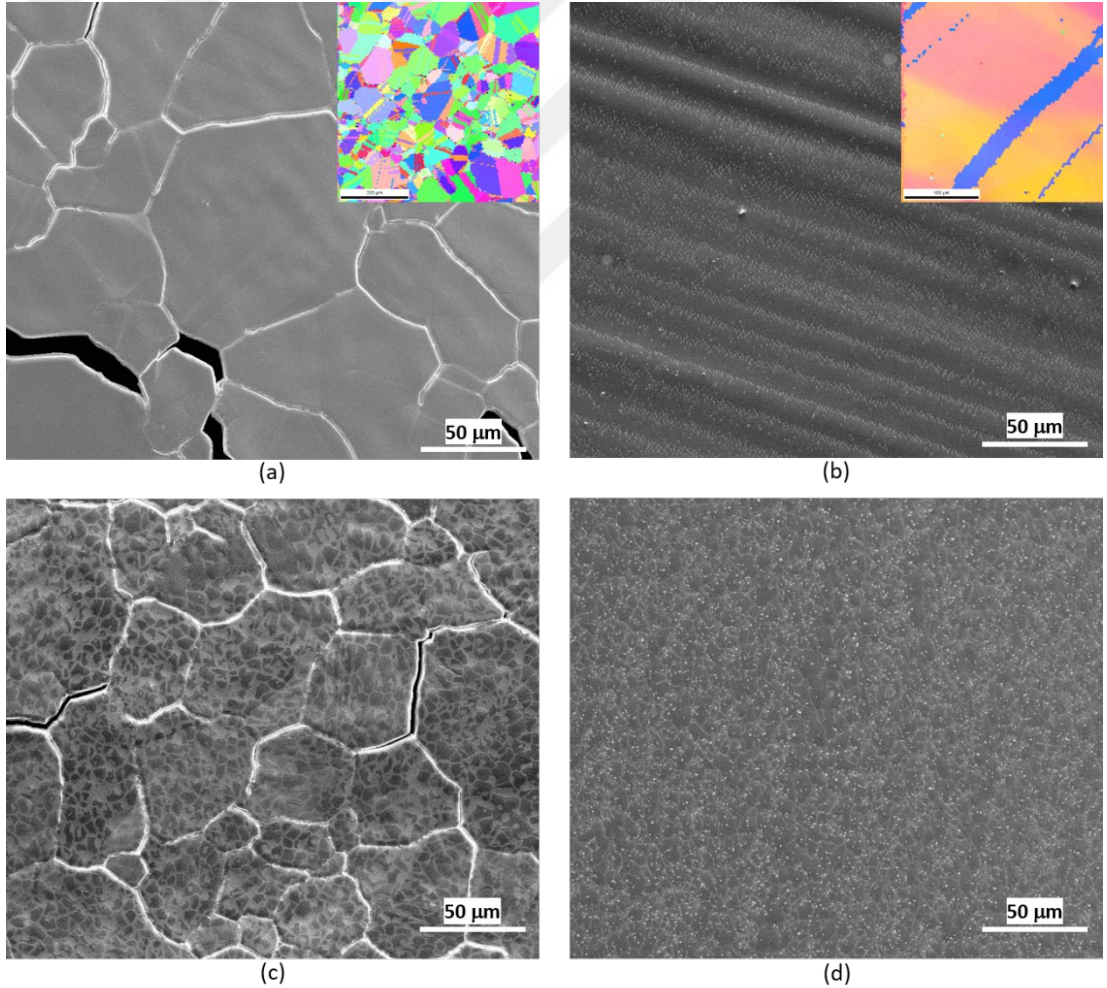


Şekil 3.7: Büyütülen grafen filmin bakır alttaş üzerinde ve silisyum alttaşa transfer edildikten sonraki Raman spektrumu.

4. TARTIŞMA

4.1 Alttaş Kalınlığının Etkisi

Alttaş kalınlığının etkisini araştırmak için asit ön işleminin yapılmamış, 25 μm kalınlığında AA13382 ve 10 μm kalınlığında ED bakır alttaşlar hazırlandı. Her iki alttaş da Deneysel #1 parametrelerine göre 180 dakika hidrojen atmosferinde tavlandı, ardından hidrojen ve metan atmosferinde 30 dakika grafen büyütüldü. Oluşan grafenlerin morfolojisi SEM ile incelendi (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: (a) ve (b) sırasıyla 10 μm ve 25 μm kalınlığında bakır folyo alttaşların sadece hidrojen ile tavlandıktan sonra SEM görüntüleri ve EBSD haritaları. (c) ve (d) aynı folyoların üzerinde büyütülen grafenlerin SEM görüntüleri.

SEM görüntüleri incelendiğinde, 10 µm kalınlığındaki bakır folyo (Şekil 4.1a) çok ince olmasından dolayı üç saatlik tavlama işlemi sonucunda bakır tanecik sınırlarından belirgin bir şekilde süblimleşme gerçekleşmiş, hatta bazı tanecik sınırlarından folyo yırtılmıştır. Bunun sonucunda yeterli tanecik büyümesi gerçekleşmediği EBSD analizi ile ortaya koyulmuştur. Dolayısıyla grafen büyütme gerçekleştirildiğinde alttaş yüzeyinde yoğun bir şekilde çok katmanlı grafen büyüdüğü ve devamsız eşit olmayan bir kaplanma görülmektedir (Şekil 4.1c).

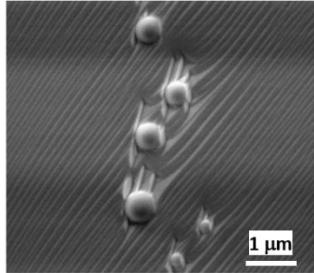
25 µm kalınlığa sahip folyoda ise tavlama sonrasında yüzeyde bir morfoloji bozukluğu meydana gelmemiş ve ciddi anlamda tanecik büyümesi gerçekleşmiştir (Şekil 4.1b) Bu yüzeyde grafen büyütüldüğünde her yerde daha eşit bir şekilde tek katmanlı grafen kaplandığı ancak devamsızlık probleminin devam ettiği görülmektedir (Şekil 4.1d). Ayrıca görüntülerde beyaz noktalar halinde görülen parçacıkların yüzeyde neredeyse tamamen homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir. Bir sonraki aşamada bu parçacıkların elemental kompozisyonu, kaynakları ve nasıl engellenebileceği araştırılmıştır.

Bu aşamadan sonraki parametrelerin incelenmesi için çalışmalara 25 µm kalınlığında folyolar ile devam edilmiştir.

4.2 Empüritelerin ve Asit ile Ön İşlemin Etkisi

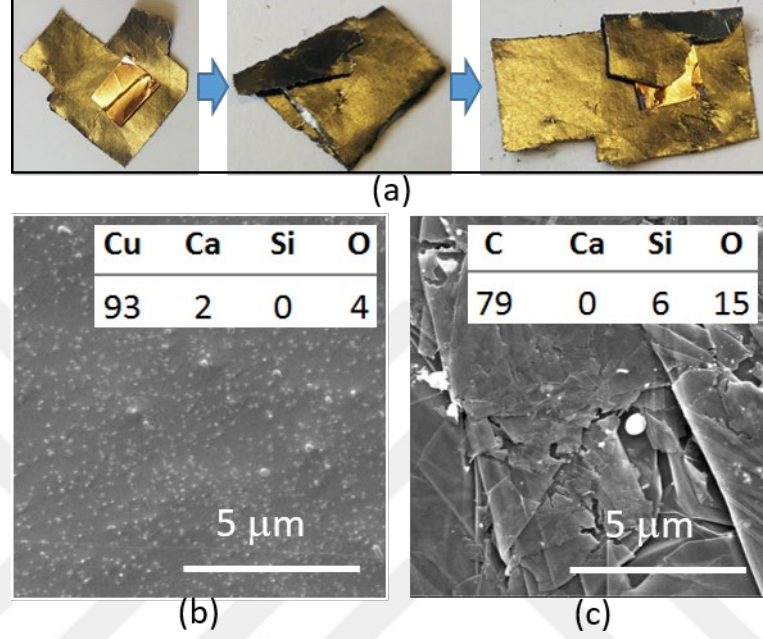
Grafen büyütme sonrasında alttaş yüzeyinde gözlenen parçacıkların içeriği EDX analizi ile belirlenmiştir. Analiz sonucunda bulunan elemental yüzdeler Şekil 4.2’de verilmiştir. Bu oranlara göre parçacıkların oldukça stabil olan kalsiyum silikat (CaSiO_3) bileşiği olabileceği görülmektedir.

Cu	Ca	Si	O
75	5	7	13

The image shows a scanning electron microscope (SEM) view of a surface. The surface is covered with a dense layer of small, spherical particles. A scale bar in the bottom right corner indicates a length of 1 µm.

Şekil 4.2: Grafen büyütülmüş alttaş yüzeyindeki empürite parçacıkları ve EDX analizi sonucu elementlerin atomik yüzdeleri.

Bu empürite atomlarının kaynağını araştırmak için bir kontrol deneyi hazırlanmıştır. Bu deneyde bakır folyo alttaş Şekil 4.3'te görüldüğü gibi bir grafen folyo ile sarılarak reaktöre yerleştirilmiş ve üç saatlik tavlama işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonrasında alttaş ve grafen folyonun dışa bakan yüzeyi incelenmiş ve parçacıklar üzerinde tekrar EDX analizi yapılmıştır.

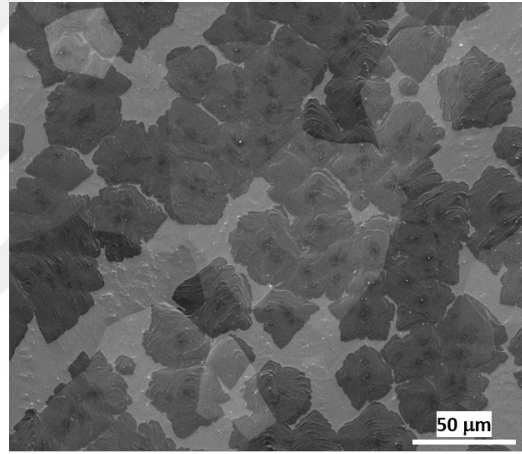
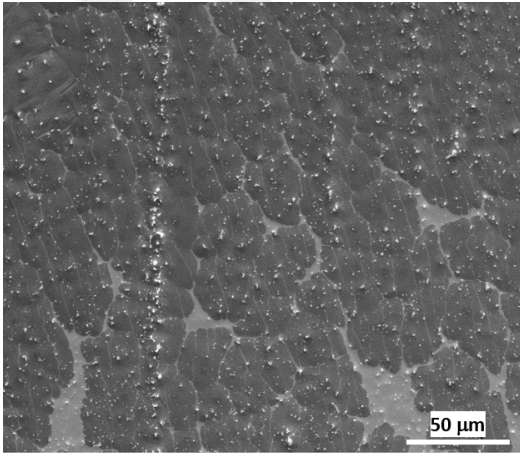
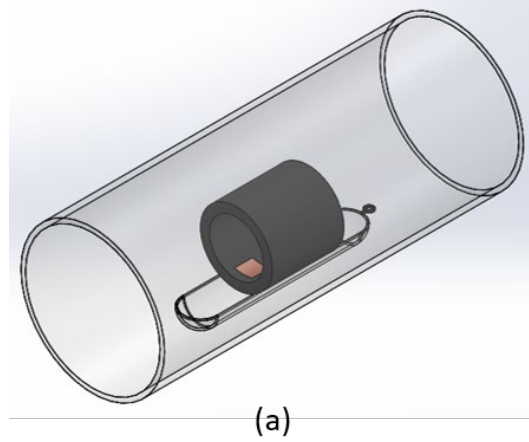


Şekil 4.3: (a) Grafen folyoya sarılan bakır alttaş. (b) ve (c) sırasıyla tavlama sonrası alttaş yüzeyinin ve grafen folyo yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDX analizi.

Bu kez alttaş yüzeyindeki parçacıklarda CaO_2 ; grafen folyo yüzeyinde ise SiO_2 bulunmuştur (Şekil 4.3b, c). Bu sonuçlara göre kalsiyumun bakır alttaştan kaynaklandığı ve silisyumun ise reaktörün kuvars tüp iç yüzeyinden geldiğine karar verilmiştir. Kalsiyum, bilindiği üzere bakır cevheri zenginleştirilmesinde kullanıldığı için bu şaşırtıcı bir sonuç değildir. KBC reaktörlerinin neredeyse tamamında kullanılan kuvars tüplerin de silisyum kontaminasyonuna yol açtığı literatürde yaygın olarak raporlanmıştır.

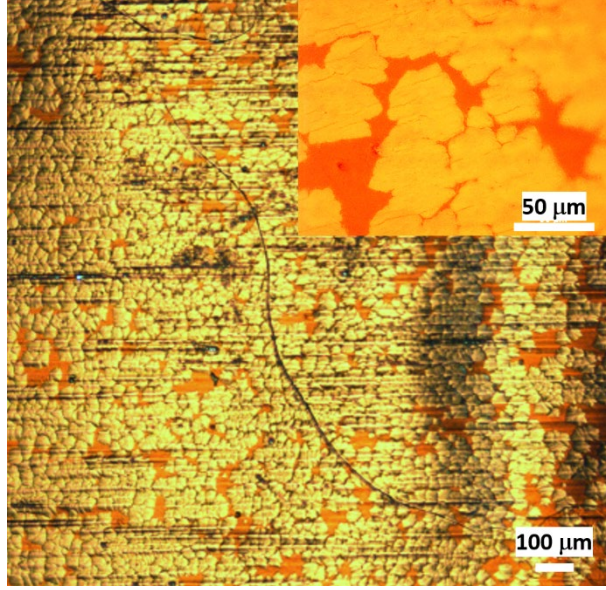
Temizlik ön işleminin empüriteler ve grafen üzerindeki etkisini araştırmak için ön işlem görmemiş ve asit ile temizlenmiş bakır alttaşlar ($25 \mu\text{m}$, %99,8) hazırlandı. Kuvars tüpten kaynaklanan empüritelerin karışmaması için alttaşlar reaktör içine bir ucu kapalı bir grafit silindir kap içinde yerleştirildi (Şekil 4.4a). Öncelikle yüzey empüritelerinin grafenin çekirdeklenmesi üzerindeki etkisini görmek için her iki alttaş da Deney #5 parametrelerine göre 180 dakika hidrojen atmosferinde tavlandı,

ardından hidrojen ve metan atmosferinde 10 dakika grafen büyütüldü. Daha sonra numuneler SEM ile incelendi (Şekill 4.4b, c).



Şekil 4.4: (a) Yarı kapalı grafit silindir içinde yerleşim. (b) temizlenmemiş ve (c) temizlenmiş bakır altaş yüzeylerinin grafen büyütme işleminden sonra SEM görüntüleri.

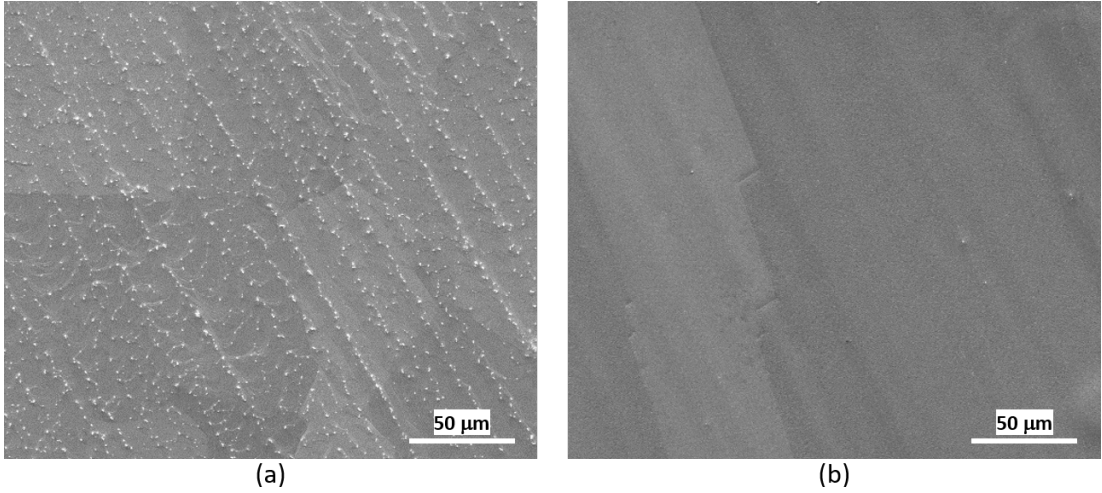
SEM görüntüleri incelendiğinde temizlenmemiş altaş yüzeyinde çok miktarda empürite parçacıkları gözlenmiştir (Şekil 4.4b). Bunun sonucunda hidrokarbon adsorpsiyonu ve çekirdeklenme için çok fazla aktif yüzey alanı oluşmuş ve kontrolsüz bir şekilde polikristal grafen büyümesi başlamıştır. Asit ile temizlenen altaşta ise empüritelerin neredeyse tamamen kaybolmasından dolayı çok daha az çekirdeklenme meydana gelmiş ve daha kontrollü bir şekilde yüksek kaliteli grafen oluşumu gözlenmiştir (Şekil 4.4c). SEM görüntülerinde görülen grafen tanelerinin ikincil veya üçüncül katmanlar olmadığını göstermek için numune açık havada oksitlenmiş ve optik mikroskop ile incelenmiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5: Temizlenmiş ve yüzeyinde 10 dk grafen büyütülmüş bakır alttaşın oksitlendikten sonra OM görüntüsü.

Şekil 4.5'teki OM görüntüsünde, SEM görüntüleri ile örtüşecek şekilde grafen olmayan bölgelerde bakır alttaşın oksitlenme sonucunda kırmızı renk aldığı ve grafen tanelerinin olduğu yerler net olarak ayırt edilmektedir.

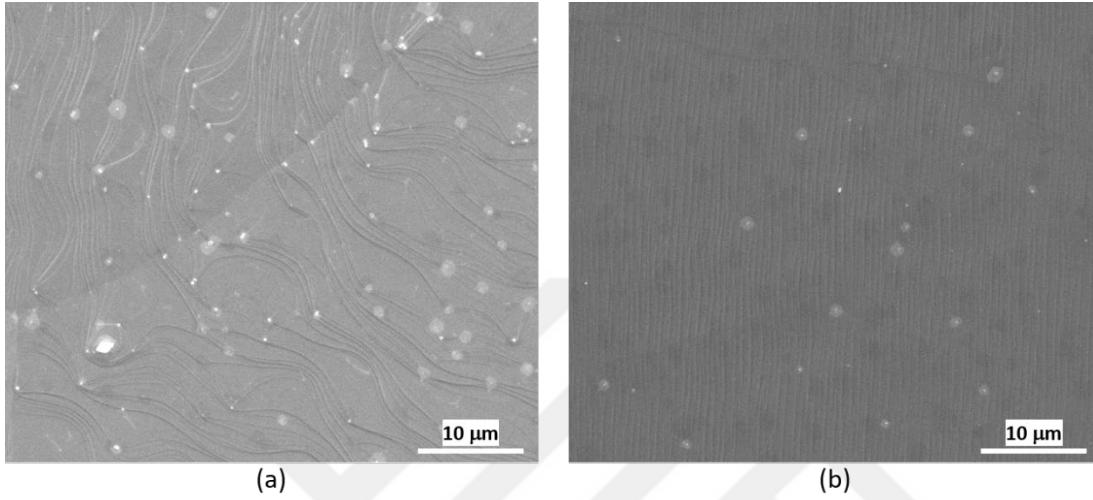
Daha sonra aynı şekilde hazırlanan ikinci alttaş setine standart Deney #1 parametreleri uygulandı ve 30 dakika büyütme gerçekleştirildi.



Şekil 4.6: Yüzeyinde grafen büyütülen (a) temizlenmemiş ve (b) temizlenmiş bakır alttaşların SEM görüntüleri.

SEM görüntülerinde (Şekil 4.6) her iki alttaş yüzeyinin de tamamen grafenle kaplandığı ancak beklendiği gibi temizlik işlemi yapılan numunede çok daha devamlı ve saf bir grafen film oluştuğu görülmektedir.

Kontrol deneyi olarak, yine temizlenmiş ve temizlenmemiş şekilde hazırlanan %99,999 saflığa sahip 25 µm kalınlıkta bakır alttaşlar üzerinde aynı parametreler ile grafen büyütüldü.



Şekil 4.7: Yüzeyinde grafen büyütülen (a) temizlenmemiş ve (b) temizlenmiş %99,999 saflıkta bakır alttaşların SEM görüntüleri.

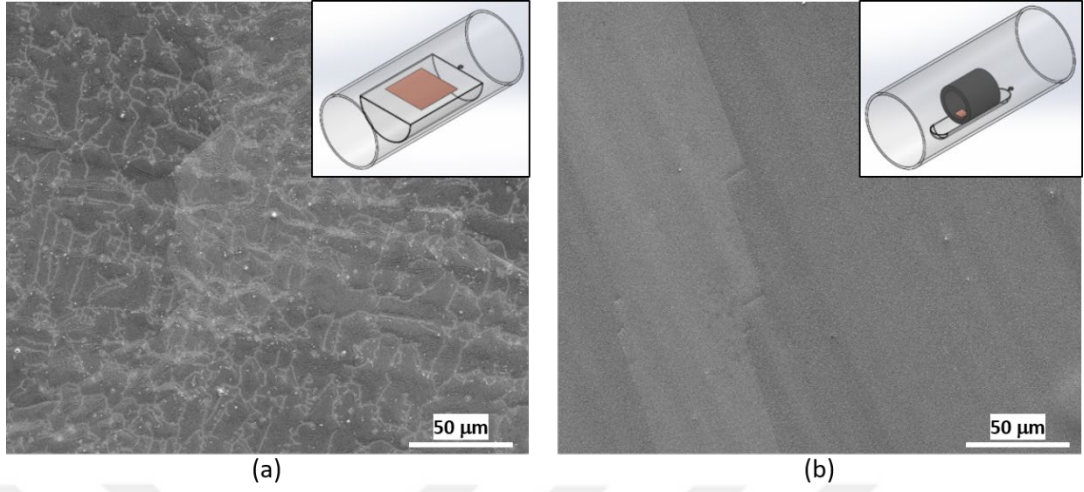
Şekil 4.7’de görüldüğü gibi, kullanılan alttaş yüksek saflıkta olmasına rağmen, yüksek kaliteli grafen film büyütebilmek için ön temizlik işlemi büyük önem taşımaktadır. Ayrıca temizlenmiş düşük saflıklı (Şekil 4.6b) ve yüksek saflıklı (Şekil 4.7b) üzerinde büyütülen grafen filmlerin birbirine oldukça yakın kaliteye sahip olduğu ve dolayısıyla pahalı alttaşlar kullanılmasına gerek olmadığı gösterilmiştir.

4.3 Numune Yerleşiminin Etkisi

Asit ile temizliğin alttaştan kaynaklanan empürileri engellediği gözlemlendikten sonra sistemdeki kuvars tüp kaynaklı empürilerin etkisini araştırmak için ön temizlik yapılan bakır alttaş reaktör içine açıkta yerleştirilerek üzerinde grafen büyütüldü. İşlem sonrasında SEM görüntüleri alınarak grafit içinde grafen büyütülen numune ile karşılaştırıldı.

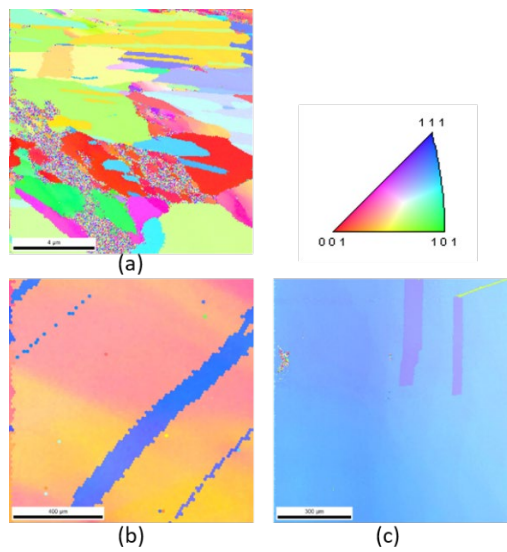
Görüntüler incelendiğinde oluşan grafenler arasında büyük bir fark olduğu gözlenmektedir. Sisteme açık olarak yerleştirilen numune yüzeyinde (Şekil 4.8a) empürite parçacıkları görülmesinin yanında, bir önceki başlıkta incelenen

temizlenmemiş numuneden farklı olarak grafen tanelerinin yeterince büyümediği görülmüştür.



Şekil 4.8: Yüzeyinde grafen büyütülmüş (a) sisteme açık ve (b) grafit silindir içine yerleştirilen bakır altaşların SEM görüntüleri.

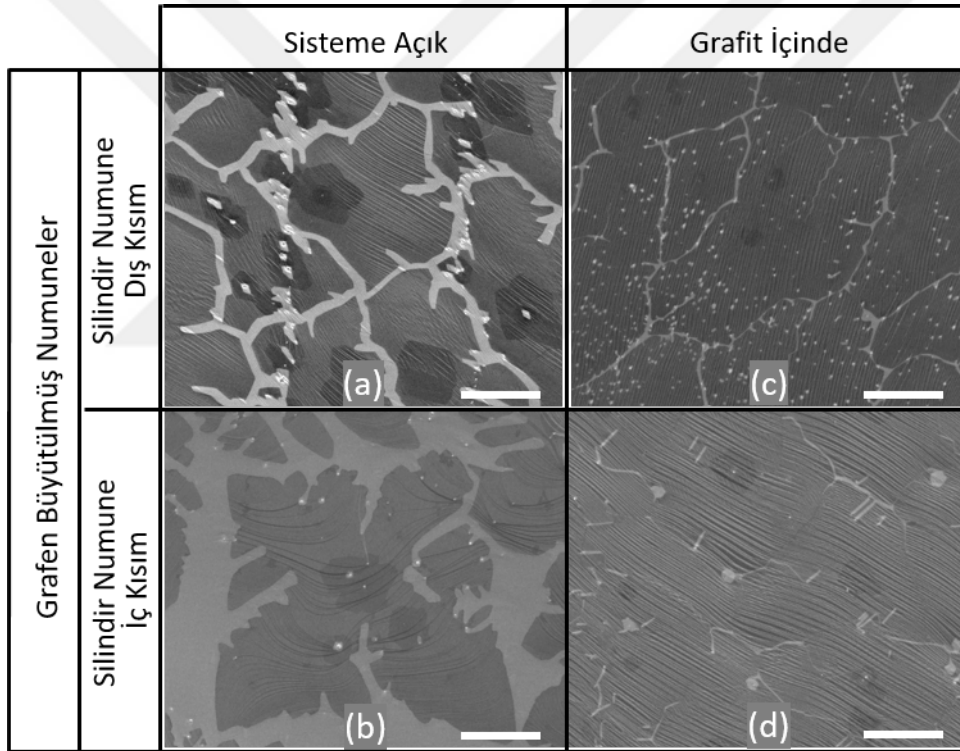
Numune yerleşiminin etkisini daha detaylı araştırmak için kristalografik karakterizasyonlar yapılmıştır. EBSD analizleri bakır altaşın başlangıçta oldukça küçük tanelere sahip olduğu ve XRD analizi ise ağırlıklı (100) oryantasyonuna sahip olduğunu göstermiştir. Açıkta işlem gören bakır altaşta tanecik büyümesi gerçekleştiği ancak hala (100) oryantasyonunun baskın olduğu görülürken; grafit içinde işlem gören bakır altaşın neredeyse tamamen (111) oryantasyonuna sahip olduğu görülmüştür (Şekil 4.9). Dolayısıyla literatürde de belirtildiği gibi (111) yüzeyinde daha kaliteli bir grafen film oluşmuştur.



Şekil 4.9: (a) İşlem görmemiş, (b) sisteme açık ve (c) grafit silindir içinde işlem görmüş bakır altaşların EBSD ile oluşturulan tanecik haritaları.

Grafit içindeki numunenin (111) oryantasyonuna sahip olması kesin olarak açıklanamamıştır. Tavlama işlemi sırasında grafit silindir içinde hidrojen gazının kısmi basıncı artarak bakırın süblimleşmesini baskıladı ve ısınmanın daha homojen olduğu, bunun sonucunda daha etkili bir rekristalizasyon davranışı meydana geldiği düşünülmektedir. Ancak bu konuda daha detaylı bir araştırmaya ihtiyaç vardır.

Literatürde silindirik bakır alttaş kullanımı ile silindirin iç yüzeyinde daha kontrollü bir ortam yaratıldığı ve bakırın süblimleşmesinin baskılandığı, bunun sonucunda da daha yüksek kalitede grafen büyütüldüğü gösterilmiştir [172]. Bu bulgunun bizim çalışmalarımızda grafit silindir içinde görülen etki ile karşılaştırmasını yapabilmek için silindirik numuneler hazırlanarak hem sisteme açık hem de grafit içinde grafen büyütülmüştür.

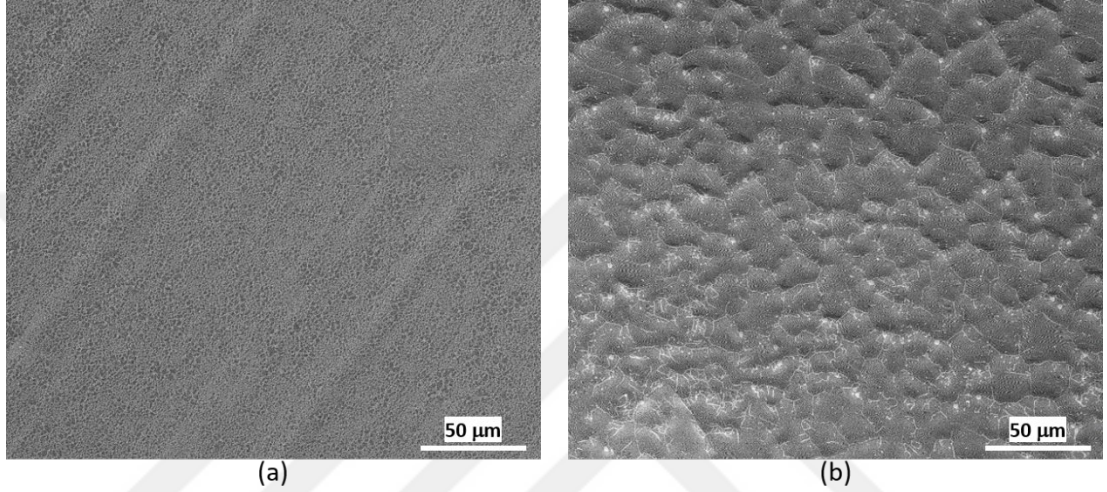


Şekil 4.10: Silindirik bakır alttaşların sisteme açık (a) dış yüzeyinde ve (b) iç yüzeyinde büyütülen grafen. Grafit içinde (c) dış yüzeyinde ve (d) iç yüzeyinde büyütülen grafenlerin SEM görüntüleri. Ölçü çubukları 10 µm belirtmektedir.

Deney sonucunda alınan SEM görüntüleri, sisteme açık silindirik numunelerde (Şekil 4.10a, b) iç yüzeyde büyüyen grafenlerin daha temiz ve kontrollü büyüdüğünü göstermektedir. Ancak grafit içinde grafen büyütülen numunelere bakıldığında (Şekil 4.10 c, d) etkinin çok daha arttığını ve hem dış hem iç yüzeylerde neredeyse tamamen devamlı ve temiz grafen filmlerin büyüdüğü görülmektedir.

4.4 Sıcaklık Etkisi

İşlem sıcaklığının etkisini araştırmak için standart 1010°C sıcaklığının altında (Deney #7) ve üstünde (Deney #8) iki sıcaklık değeri seçilmiştir. 950°C'de yapılan deney standart deneyle aynı şekilde 3 saat tavlama ve 30 dakika grafen büyütme şeklinde gerçekleştirilmiştir. 1050°C'de yapılan deney ise bakır altaşı aşırı buharlaştırdığı ve reaktör fırının çalışma şartlarını zorladığı için 1 saat tavlama ve 30 dakika büyütme şeklinde tasarlanmıştır.



Şekil 4.11: (a) 950°C'de ve (b) 1050°C'de grafen büyütülen altaşların SEM görüntüleri.

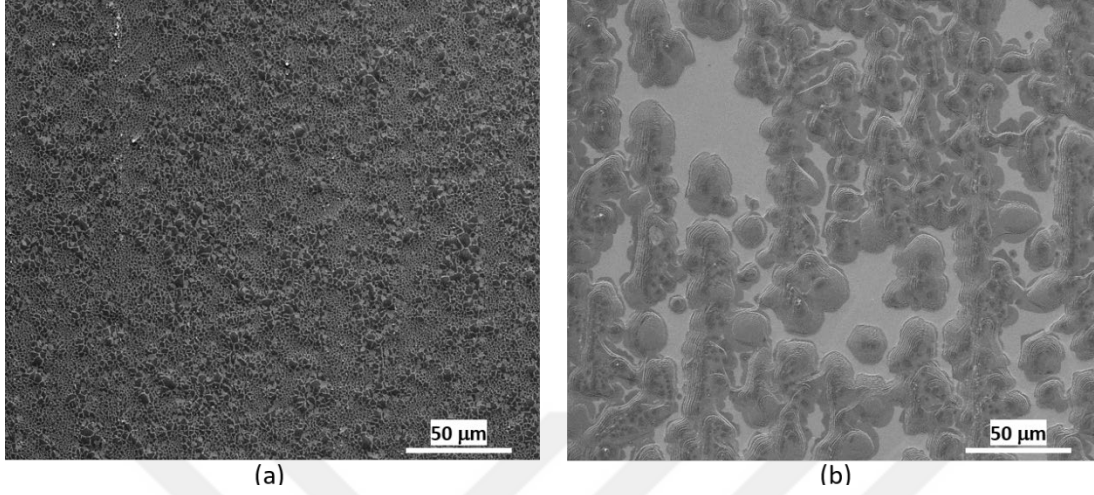
SEM görüntülerine göre, standart sıcaklığın altında ve üstünde yapılan her iki deneyde de oluşan grafenin devamlı olmadığı ve düşük kalitede olduğu gözlenmiştir.

Düşük sıcaklık deneyinde bakır altaşın yüzey morfolojisi yeterli derecede düzelmemiştir ve haddeme izleri hala net olarak görülmektedir (Şekil 4.11a). Ayrıca yüzey temizliğinin de yetersiz kaldığı görülmektedir. Bunun sonucunda kirli ve parçalı morfolojiye sahip grafenler oluşmuştur.

Yüksek sıcaklık deneyinde ise yüzey morfolojisi grafen kaplı tepeler ve vadi şeklinde tane sınırlarından oluştuğu gözlenmiştir. Grafen taneleri adacıklar şeklinde kalmış ve birleşmemişlerdir. Bunun sebebi şu şekilde açıklanabilir: metan gazının geçirildiği ilk anlarda çekirdeklenmeler başlamış ve grafen taneleri büyümeye başlamıştır. Grafen kaplanan yerler altaşı korurken, kaplanmayan yerler aşırı yüksek sıcaklıktan dolayı hızla süblimleşmeye devam etmiştir. Bunun sonucunda grafen taneleri arasında birleşmeyen kanallar kalmıştır.

4.5 Tavlama Süresinin Etkisi

Tavlama süresinin morfolojiye etkisini görmek için 1 saat, 3 saat ve 5 saat tavlanan alttaşlar üzerinde büyütülen grafenler SEM ile incelenerek karşılaştırıldı.



Şekil 4.12: (a) 1 saat ve (b) 5 saat tavlandıktan sonra 30 dakika grafen büyütülen alttaşların SEM görüntüleri.

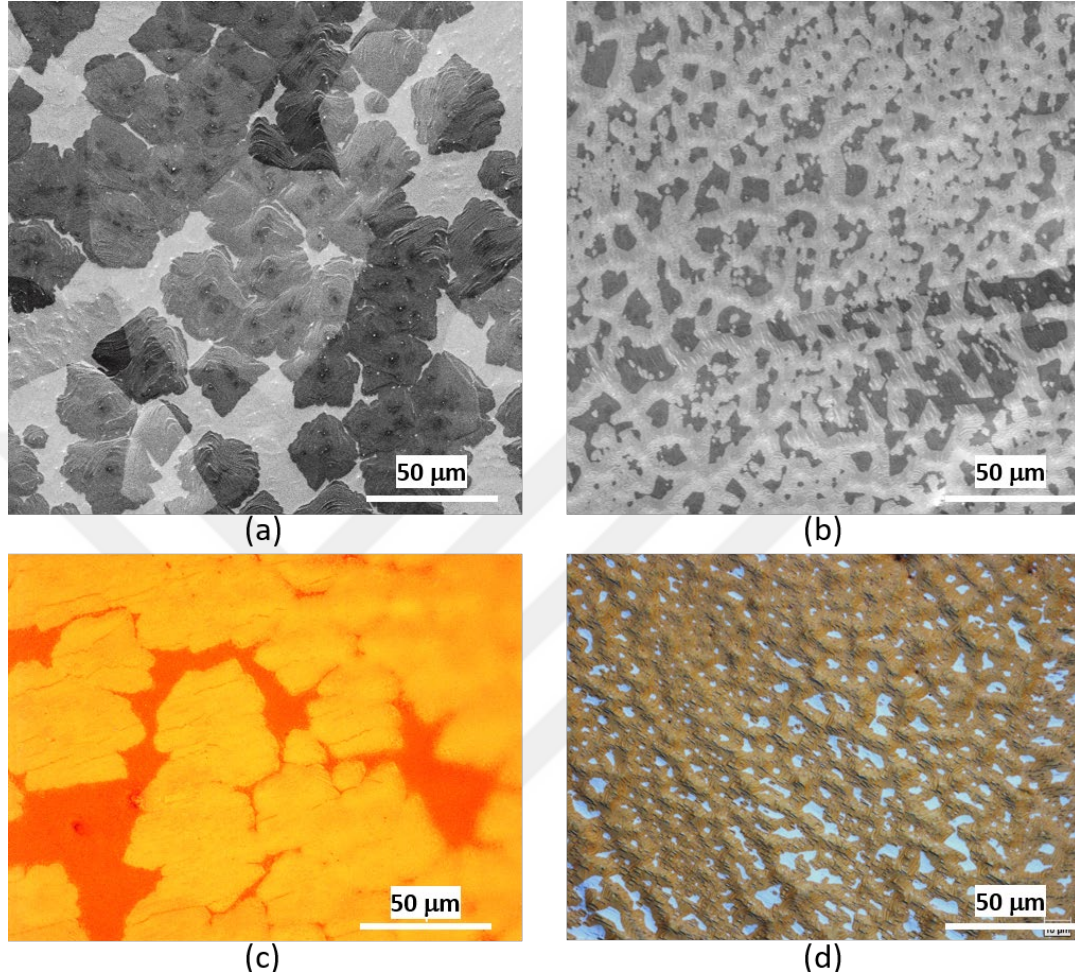
1 saat tavlanan alttaş yüzeyinde parçalanmış ve devamsız bir grafen film görülmektedir (Şekil 4.12a). Bunun sebebi tavlama işleminin yetersiz kalması ve yüzeyde temizlenmeyen oksitli grupların grafen oluşumunu bozması olabilir. Grafen büyütüldükten sonra yüzeyde kalan oksijenler ile birlikte atmosferdeki hidrojen gazının su buharı oluşturabildiği ve bunun oluşan grafen yapısına zarar verdiği literatürde raporlanmıştır.

5 saat tavlanan numunede ise alttaş yüzeyinde ise grafen tanelerinin yeterince büyümediği gözlenmiştir (Şekil 4.12b). Uzun tavlama süresi sonucunda alttaş yüzeyinin fazlasıyla düzleşmesi hem yüzey adsorpsiyonunu hem de grafenin çekirdeklenmesini oldukça zorlaştırdığı düşünülmektedir. Daha uzun büyütme süreleri veya metan gazının akış miktarının artırılması ile grafen kaplama oranı artırılabilir. Fakat bu daha da uzun ve maliyetli bir sentez süreci anlamına gelmektedir.

4.6 Hidrojenin Etkisi

Literatürde fazlasıyla tartışılan hidrojen gazının etkisi de araştırılan parametrelerden biridir. Hidrojen gazının özellikle soğuma esnasındaki etkisini araştırmak için yeni bir deney yapılarak soğuma aşamasında hidrojen gazı yerine argon gazı geçirilmiştir. Grafen taneleri üzerindeki hidrojen etkisini daha net görebilmek için büyütme süreleri

de 10 dakika olarak belirlenmiştir (Deney #6). Kontrol numunesi üzerinde ise Deney #5 parametrelerine göre sürecin tamamında hidrojen geçirilerek 10 dakika büyüme gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri alınarak karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.13: Bakır altaşların üzerinde (a) sürecin tamamında hidrojen geçirilerek ve (b) büyütüldükten sonra soğuma esnasında hidrojen gazı kapatılarak büyütülen grafenlerin SEM görüntüleri. (c) ve (d) sırasıyla aynı numunelerin açık havada oksitlendikten sonra OM görüntüleri.

SEM ve OM görüntüleri incelendiğinde hidrojen gazının sürecin tamamında geçirildiği numunede (Şekil 4.13a, c) grafen tanelerinin bütünlüğünün korunduğu görülmektedir. Soğuma esnasında hidrojen gazı kapatıldığında ise (Şekil 4.13b, d) sistemde ve altaş yüzeyinde bulunan oksijen yüksek sıcaklıkta grafen tanelerinin oksitlenerek parçalanmasına sebep olmuştur. Bu sonuç indirgeyici hidrojen gazının süreç boyunca geçirilmesinin kritik bir öneme sahip olduğunu göstermektedir.

4.7 Yüzey Streslerinin Etkisi

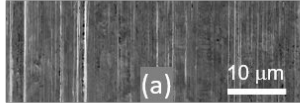
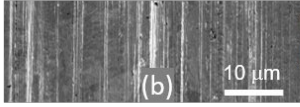
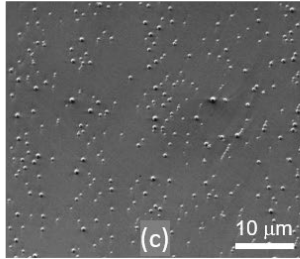
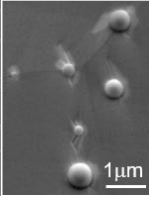
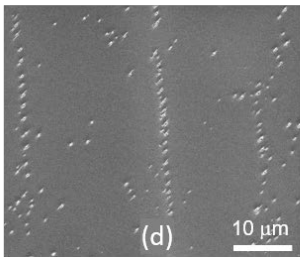
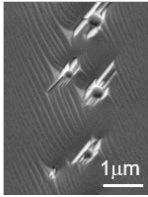
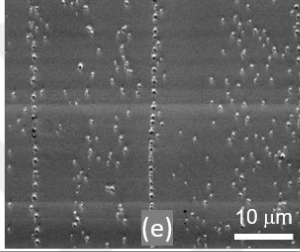
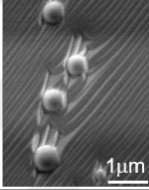
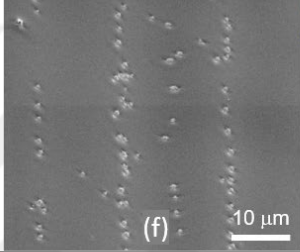
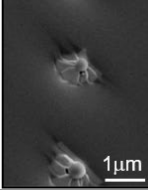
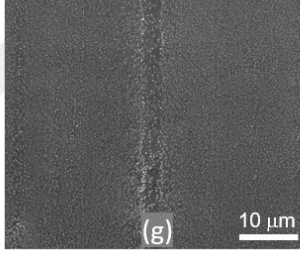
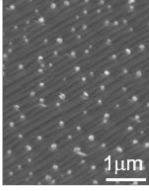
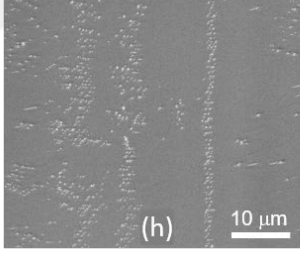
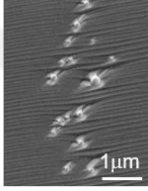
4.7.1 Mekanik stres

Altaş yüzeyindeki mekanik streslerinin etkisini çalışmak için temizlenmemiş ve temizlenmiş bakır folyolardan birer set düz ve silindirik ($d = 5$ mm) numuneler hazırlandı. Silindir numunelerin iç ve dış yüzeylerinin sırasıyla basma ve çekme stresleri altında olduğu kabul edildi. Bu yüzeylerdeki stres büyüklüklerini hesaplamak için Hooke Yasası ($\sigma = E \cdot \varepsilon$) kullanıldı. Burada σ stres, E bakırın Young modülü (120 GPa) ve ε gerinimi ifade etmektedir. Gerinim ise $\varepsilon = \pm h/d$ [165] formülü ile hesaplandı. Burada h folyonun kalınlığını (0,025 mm) ve d silindirin çapını (5 mm) ifade etmektedir. Bu işlemler sonucunda silindirlerin iç ve dış yüzeylerindeki çekme ve basma stresleri ± 600 MPa olarak hesaplandı ve düz numune yüzeyi ise stresten serbest varsayıldı.

Numuneler üzerinde önce sadece 3 saat tavlama işlemi ve sonra standart grafen büyütme süreci (3 saat tavlama, 30 dakika büyütme) sisteme açık yerleşim ile uygulandı ve SEM görüntüleri karşılaştırıldı.

Yüzey streslerinin altaş üzerindeki temel etkisi empürite parçacıklarının oluşumu ve dağılımı ile alakalı olmuştur. Temizlenmemiş numuneler için çekme yüzeyi (Şekil 4.14c) ve düz yüzey (Şekil 4.14e) benzerlik gösterirken; basma yüzeyinde (Şekil 4.14g) diğerlerinin aksine daha küçük ve daha dağılmış halde parçacıklar olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum aslında yüzey difüzyon hızlarının farkı ile açıklanabilmektedir. Küçük parçacıkların birleşerek büyük parçacıkları oluşturması uzun mesafeli yüzey difüzyonu ile limitlidir ve difüzyon hızı ise iki-eksenli çekme stresi ile artar veya basma stresi ile azalır [173,174]. Dolayısıyla silindir numunelerin çekme stresine maruz kalan dış yüzeylerinde empürite parçacıkları hızlı difüzyon ile kolaylıkla birleşerek büyük parçacıkları oluştururken; basma stresine maruz kalan iç yüzeylerde ise bu durumun tam tersi gerçekleşmiştir ve parçacıklar ayrı ayrı kalmışlardır.

Asit ile temizlenmiş numunelerde hala bir miktar empürite parçacıkları görülse de temizlenmemiş numunelere göre ciddi azalış gözlenmiştir. Ayrıca parçacıkların dağılımları arasında karşılaştırma yapıldığında, temizlenmemiş numuneler ile aynı trend görülmektedir.

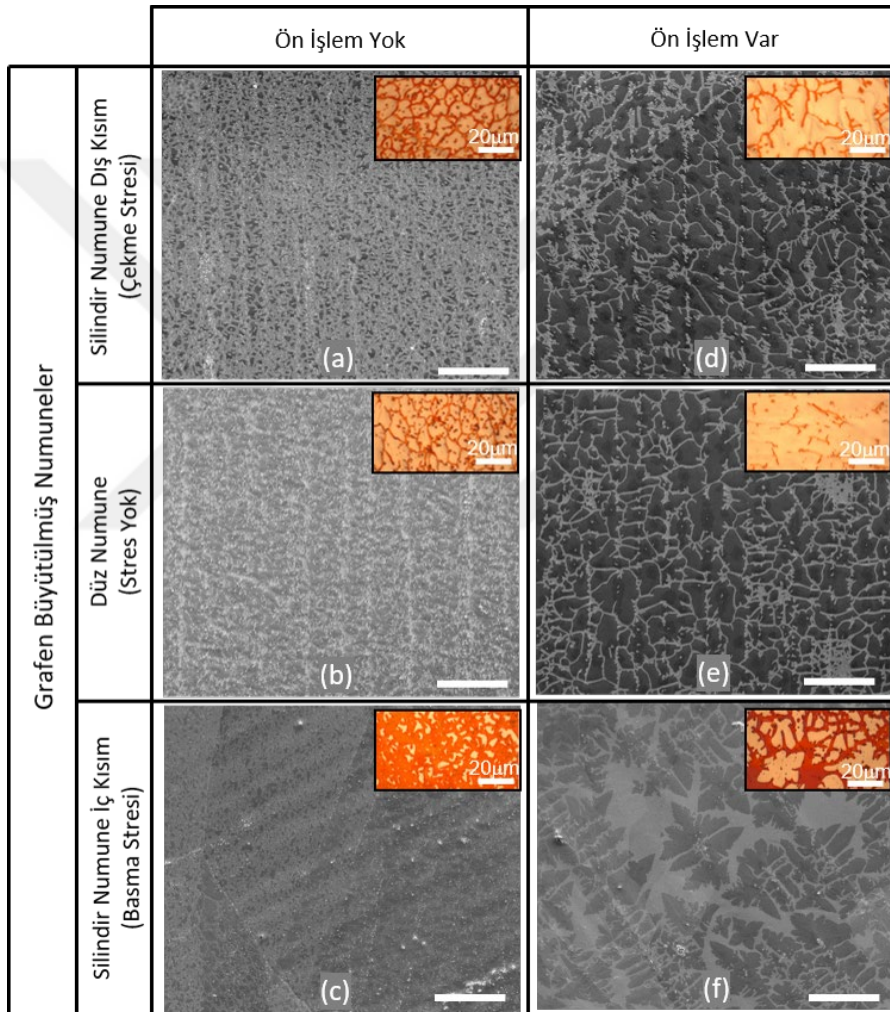
		Asit ile temizlik yok	Asit ile temizlenmiş																
Tavlama öncesi		 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Cu</th> <th>Ca</th> <th>Si</th> <th>O</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>98</td> <td></td> <td></td> <td>2</td> </tr> </tbody> </table>	Cu	Ca	Si	O	98			2	 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Cu</th> <th>Ca</th> <th>Si</th> <th>O</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>100</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Cu	Ca	Si	O	100			
Cu	Ca	Si	O																
98			2																
Cu	Ca	Si	O																
100																			
Tavlama sonrası	Silindirik Dış-yüzey (Çekme Yüzeyi)	 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Cu</th> <th>Ca</th> <th>Si</th> <th>O</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>81</td> <td>4</td> <td>5</td> <td>10</td> </tr> </tbody> </table> 	Cu	Ca	Si	O	81	4	5	10	 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Cu</th> <th>Ca</th> <th>Si</th> <th>O</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>88</td> <td>2</td> <td>3</td> <td>7</td> </tr> </tbody> </table> 	Cu	Ca	Si	O	88	2	3	7
	Cu	Ca	Si	O															
81	4	5	10																
Cu	Ca	Si	O																
88	2	3	7																
Düz Numune (Stres Yok)	 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Cu</th> <th>Ca</th> <th>Si</th> <th>O</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>75</td> <td>5</td> <td>7</td> <td>13</td> </tr> </tbody> </table> 	Cu	Ca	Si	O	75	5	7	13	 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Cu</th> <th>Ca</th> <th>Si</th> <th>O</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>85</td> <td>2</td> <td>3</td> <td>10</td> </tr> </tbody> </table> 	Cu	Ca	Si	O	85	2	3	10	
Cu	Ca	Si	O																
75	5	7	13																
Cu	Ca	Si	O																
85	2	3	10																
H ₂ ile Tavllanmış Numuneler (Grafen Büyütülmemiş)	Silindirik İç-yüzey (Basma Yüzeyi)	 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Cu</th> <th>Ca</th> <th>Si</th> <th>O</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>95</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>3</td> </tr> </tbody> </table> 	Cu	Ca	Si	O	95	1	1	3	 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Cu</th> <th>Ca</th> <th>Si</th> <th>O</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>97</td> <td>-</td> <td>1</td> <td>2</td> </tr> </tbody> </table> 	Cu	Ca	Si	O	97	-	1	2
Cu	Ca	Si	O																
95	1	1	3																
Cu	Ca	Si	O																
97	-	1	2																

Şekil 4.14: (a) ve (b) tavlama işleminden önce; (c-h) tavlama işleminden sonraki farklı stresler altındaki yüzeylerin SEM görüntüleri ve EDX analizleri.

EDX analizlerine göre çekme yüzeylerinde (Şekil 4.14c, d) ve düz yüzeylerde (Şekil 4.14 e, f) kalsiyum bulunduğu görülürken basma yüzeylerinde (Şekil 4.14g, h) kalsiyum çok azdır veya yoktur. Bu durum Gorsky etkisi ile açıklanabilir [175]: Silindirik numunenin iç ve dış yüzeyleri arasındaki stres gradyanı sebebiyle basma yüzeyine yakın olan kalsiyum atomları yığın içine çekilirken; çekme yüzeyine yakın bulunan kalsiyum atomları ise yüzeye doğru hareket eder. Temizlenmiş numunelerde kalsiyum atomu yokluğunda basma yüzeyine çevreden gelen silisyum atomları SiO₂ parçacıkları oluşturmuştur (Şekil 4.14h).

Aynı şekilde hazırlanan silindirik numunelerde büyütülen grafenlerin morfolojileri SEM ve OM görüntüleri ile Şekil 4.15'te karşılaştırılmıştır. Bu görüntülerden

öncelikle asit ile ön temizlemenin, nihai grafen morfolojisi üzerinde muazzam bir etkiye sahip olduğu ve grafenin yüzey kaplamasının tüm stres durumları için geliştirildiği gözlemlenebilir. Asit ile ön temizliğin bir diğer önemli etkisi, yüzeydeki kalsiyum empüritelerinin ortadan kalkması ve CaSiO_3 yerine SiO_2 oluşumuna sebep olmasıdır. SEM çalışmaları CaSiO_3 parçacıklarının daha çok bakır oksit kanallarında kaldığını, SiO_2 parçacıklarının da grafen taneleri içinde bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca, SiO_2 parçacıklarının çok katmanlı grafen oluşumu ile sonuçlanan heterojen çekirdeklenme bölgeleri olarak işlev gördüğü bulunmuştur (Şekil 4.15d-f).

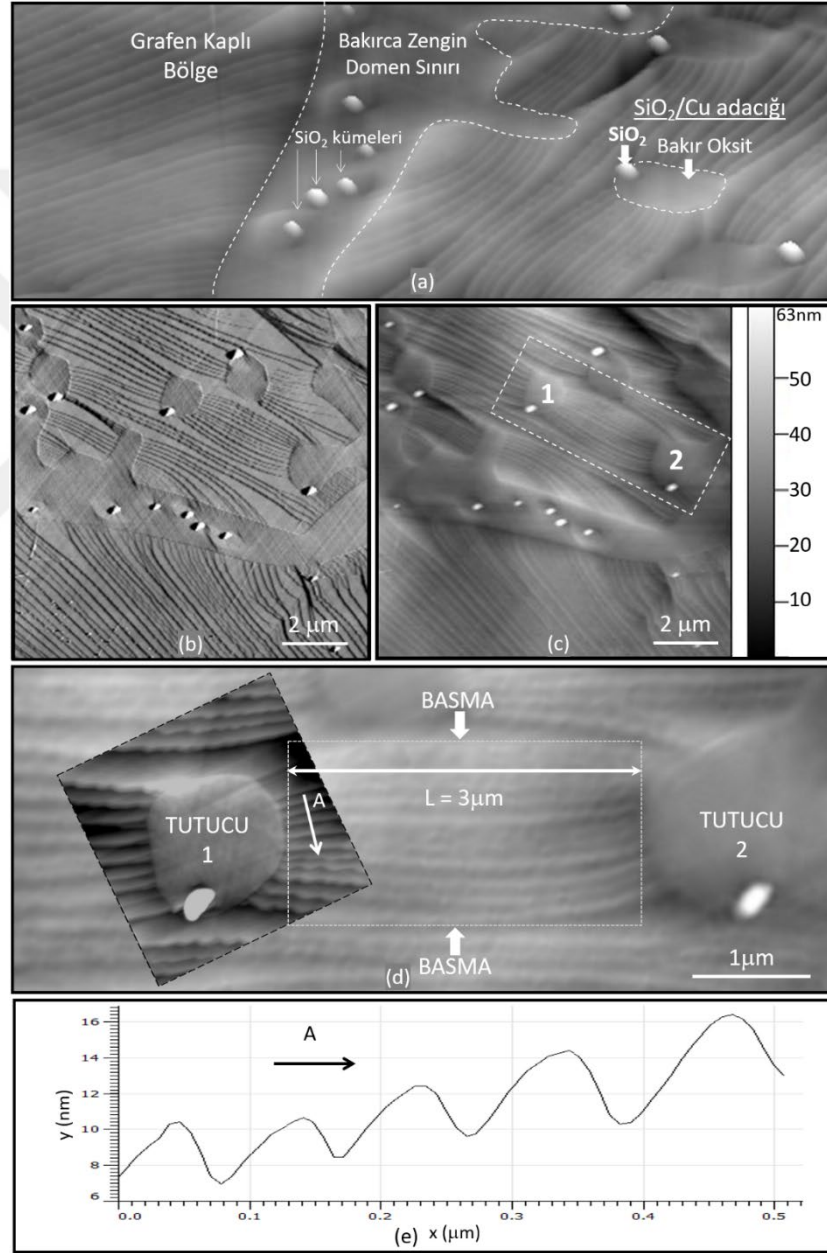


Şekil 4.15: (a-c) Ön işlem ile temizlenmemiş ve (d-f) temizlenmiş yüzeylerde grafen büyütme işleminden sonra alınan SEM ve OM görüntüleri. Ölçü çubukları 50 µm belirtmektedir.

4.7.2 Termal stresler ve grafenin kırışması

Literatür bölümünde KBC yöntemi ile yüksek sıcaklıkta grafen büyütme işleminde grafen ve bakır alttaş arasında termal stresler meydana geldiği ve bunun sonucunda

grafen yüzeyinde oluşan kırışıklıkların raporlandığı anlatılmıştır. Tez kapsamında yapılan deneylerde de bu kırışma davranışı gözlenmiştir. Bu çalışmada grafenin kırışması literatürdeki çalışmalardan farklı bir yaklaşımla incelenmiştir. Literatürde grafen filmler çeşitli şekillerde iki uçtan sabitlenerek tavlama işlemine tabi tutulmaktadır. Bu yaklaşımda ise, alttaş yüzeyindeki empürite parçacıklarının grafen taneleri için bir nevi pim işlevi gördüğü ve bazı yerlerde grafen tanelerini sabitlediği gösterilmiştir. Bu sebeple doğrudan bakır alttaş üzerinde grafenin kırıştığı gözlenmiştir (Şekil 4.16a-d).



Şekil 4.16: Grafen büyütülmüş bakır alttaşın AFM ile alınan (a) 3B, (b) faz, (c) yükseklik görüntüleri. (d) c’de dikdörtgen şeklinde belirtilen alanın yakından görüntüsü. (e) d’de A harfi ile gösterilen çizgi boyunca alınan yükseklik çizgi profili.

Numune yüzeyinde Şekil 4.16b ve c'de görülen iki adet empürite parçacığı/adası grafen film için tutucu çift olarak belirlenmiştir. Daha sonra Şekil 4.16d'de A harfi ile belirtilen çizgi üzerinden profil analizi yapılarak kırışıklık dalga boyu ve genliği yaklaşık olarak sırasıyla 160 nm ve 2,5 nm ölçülmüştür (Şekil 4.16e).

Kırışıklık dalga boyunun ve genliğinin teorik olarak hesaplanması, ön görülebilir ve kontrollü grafen film morfolojisi elde etmek için kritik önem taşımaktadır. Dolayısıyla deneysel olarak ölçülen dalga boyu ve genlik değerlerinin modellenmesi için literatürde kullanılan modeller örnek alınarak numerik analizler yapılmıştır.

Literatürde, kırışma ile ilgili kullanılan modeller çoğunlukla Young modülünde en az üç ila altı kuvvet farkı içeren sert ince metalik film ile yumuşak bir alttaş arasındaki etkileşimler için geçerlidir. Öte yandan, Cerda vd.'nin önerdiği ölçekli elastik teorisi modeli [166,176], serbest kenarlı grafen filmler için umut verici bir yaklaşım olarak bulunmuştur. Cerda modeli esasen ince elastik filmlerin aksel çekme kuvveti altındaki deformasyonunu inceler. Elastik filmler iki uçtan sabitlenip çekme kuvvetine maruz bırakıldığında Poisson etkisinden dolayı çekme kuvvetine dik yönde basma meydana gelir ve bunu kompanse etmek için film üzerinde kırışıklık olarak şekil değişimleri gerçekleşir. Bu modelin grafen için uygulanması literatürde umut vaat edici bulunmuştur [168]. Bu çalışmadaki kırışıklıkların modellenmesi için Cerda modeli şu şekilde adapte edilmiştir:

$$\text{Dalga boyu: } \lambda(T) = (t L)^{1/2} \left[4\pi^2 / 3 |\Delta\epsilon_G(T)| (1 - \nu_G^2) \right]^{1/4} \quad (4.1)$$

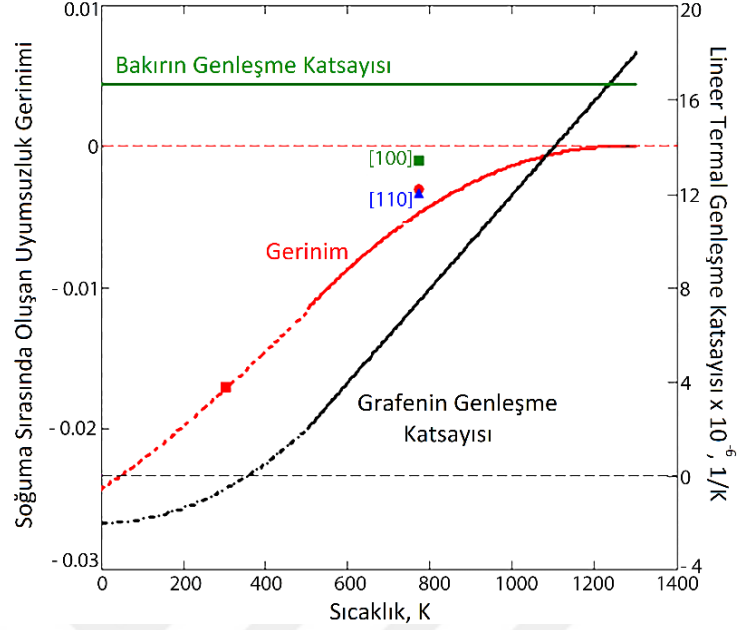
$$\text{Genlik: } A(T) = (\nu_G t L)^{1/2} \left[16 / 3\pi^2 (1 - \nu_G^2) \right]^{1/4} \left[|\Delta\epsilon_G(T)| \right]^{1/4} \quad (4.2)$$

Burada; t grafenin kalınlığı (0,335 nm), L iki tutucu arasındaki mesafeyi (Şekil 4.16d'de 3000 nm), ν_g grafenin Poisson oranını, $\Delta\epsilon_g$ grafenin sıcaklığa bağlı uyumsuzluk gerinimini ve T sıcaklığı ifade etmektedir.

Uyumsuzluk geriniminin hesaplanması $\Delta\epsilon_G = (\alpha_G - \alpha_{Cu})(T_{tav} - T)$ ifadesi ile yapılmıştır. Burada α termal genleşme kat sayısını, T_{tav} ise tavlanma sıcaklığını (1283 K) belirtir.

Bakır ve grafenin LTEC değerleri literatürden alınmış ve 800K-1300K aralığı ekstrapole edilmiş, 0-500K kısmı ise kuadratik fonksiyona fit edilmiştir (Şekil 4.17). Şekil 5'ten görüldüğü gibi uyumsuzluk geriniminin işareti T=1233 K değerinde değişmektedir ki bu değer altında grafen basma kuvvetlerinin, bakır alttaş ise iki-

eksenli çekme kuvvetlerinin etkisindedir. Eğer $E_G=1000\text{Gpa}$, $\nu_G=0.165$ alınırsa uyumsuzluk gerinimi $\varepsilon_G= -0.017$ bulunur (Şekil 4.17).

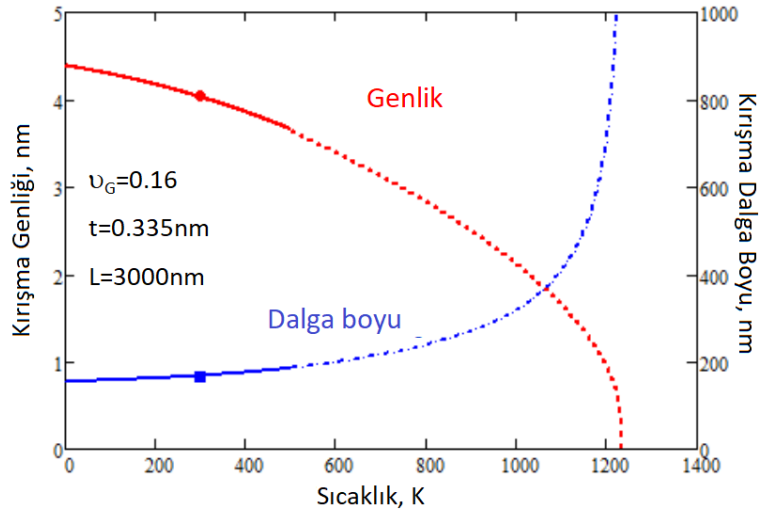


Şekil 4.17: Bakır ve grafen arasındaki LTEC farkından kaynaklanan uyumsuzluk gerinimleri (0-1300 K).

Böylece tüm değerler dalga boyu denkleminde (Formül 4.1) ve genlik denkleminde (Formül 4.2) yerleştirilerek $L=3000\text{ nm}$ (Şekil 4.16) ve $T=300\text{ K}$ için grafen kırışma dalga boyu ve genlik değerleri sırasıyla 167 nm ve 3 nm hesaplanmıştır. Bu değerler Şekil 4.16’te verilen deneysel ölçümlere (160 nm ve $2,5\text{ nm}$) oldukça yakın sonuçlardır.

Daha sonra bu hesaplamalar, KBC işlem sıcaklığına kadar olan $0-1233\text{ K}$ aralığında yapılarak kırışıklık dalga boyunun ve genliğinin sıcaklığa göre değişimi grafiği oluşturulmuştur (Şekil 4.18).

Şekil 4.18’deki grafikte görüldüğü gibi, grafen büyütme sıcaklığında (1233 K) grafen ve bakır arasında uyumsuzluk gerinimi olmadığı için bu sıcaklıkta dalga boyunun asimptotik olarak sonsuza yaklaştığı, genliğin ise sıfıra yaklaştığı; yani kırışıklık olmadığı görülmektedir. Sistem sıcaklığı düşürülürken uyumsuzluk gerinimlerinden dolayı dalga boyu ve genlik değerlerinin değişmesiyle grafen filmde kırışıklıklar meydana gelir. Bu model kullanılarak her sıcaklık değerindeki kırışıklık tahmin edilebilir ve ayrıca tutucu parçacıkların desenli yerleşimi ile L değeri kontrol edilerek farklı grafen morfolojileri tasarlanabilir.



Şekil 4.18: Bakır yüzeyindeki grafen için 0-1233 K arasında hesaplanan dalğa boyu ve genlik değerleri.

5. SONUÇLAR VE GELECEK ÇALIŞMA ÖNERİLERİ

5.1 Sonuçlar

Yapılan çalışmalar kapsamında KBC yöntemi ile bakır alttaş üzerinde grafen büyütülmesine ait çeşitli süreç parametreleri sistematik bir şekilde araştırılmıştır. Araştırmalarımız kapsamında literatürde bu parametrelerin tamamının aynı sistem ile araştırıldığı bir çalışma bulunamamıştır. Dolayısıyla sistemlerin farklı olmasından kaynaklanan sapmalar söz konusu değildir. Ayrıca yüzey empüritelerinin kaynağı, yüzeydeki mekanik streslerin hem bu empüritelere hem de grafen oluşumuna etkileri bu çalışma kapsamında oldukça detaylı araştırılmıştır.

Bu çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular şu şekilde özetlenebilir:

- Alttaş kalınlığı 25 μm altına indiğinde, yüksek sıcaklıklardan dolayı özellikle alttaşın tanecik sınırlarında yüksek miktarda buharlaşma gerçekleşmektedir. Bunun sonucunda alttaşın rekristalizasyonu ve tanecik büyümesi engellenmektedir. Ayrıca yüzey morfolojisi çok pürüzlü bir hal almaktadır. Dolayısıyla devamlı bir tek katman grafen filmin oluşması mümkün olmamaktadır.
- Grafen büyümesi alttaş yüzeyindeki empüritelerden etkilenmektedir. Bu çalışmada, 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 CaSiO_3 ve SiO_2 gibi bileşikler oluşturmakta ve grafen oluşumunda heterojen çekirdeklenmeye, ekstra katmanların oluşumuna ve büyüme sonrasında da tanelerin birleşmemesi gibi problemlere yol açmaktadır.
- Alttaşların grafen büyütme sürecinden önce kimyasal ön işlemler ile temizlenmesinin, hem düşük hem de yüksek saflıkta alttaşlar üzerinde kaliteli grafen film büyütülmesi için önemli olduğu gösterilmiştir.

- Üstü kapalı bir kayıkçık (grafit silindir gibi) kullanılarak sistemden kaynaklanan empüritelere engellenmesi mümkün olmaktadır.
- Yine yarı kapalı bir kap sayesinde ısınma, kısmi basınç ve gaz akış dinamiklerinin değişmesiyle alttaşın rekristalizasyon davranışı da değişerek grafen büyümesine daha uygun olan (111) yüzeylerinin büyümesi hızlanmaktadır.
- KBC sürecinde uygulanan sıcaklığın, alttaş yüzey morfolojisi, süblimleşmesi ve grafenin büyümesiyle hassas bir ilişkisi vardır. Uygun sıcaklığın altına inildiğinde yüzeydeki oksit katmanı tamamen indirgenememekte ve morfoloji düzenlenmesi yetersiz kalmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ise alttaşın aşırı süblimleşmesi grafen tanelerinin birleşmemesine yol açmaktadır.
- Alttaşın tavlama aşamasının çok kısa yapılması, düşük sıcaklık ile benzer olarak, oksit tabakasının indirgenememesine ve dolayısıyla düşük kalitede grafen büyümesine yol açmaktadır. Çok uzun tavlama işlemi ise grafen çekirdeklenmesi ve büyümesinin çok yavaş gerçekleştiği daha kontrollü grafen büyütülebilecek bir yüzey yaratmakla birlikte sürecin çok uzamasından kaynaklanan oransız maliyet artışı göze alınmalıdır.
- Hidrojen gazının KBC süreci boyunca geçirilmesinin büyütülen grafenin bütünlüğünün korunması için kritik olduğu gösterilmiştir. Soğuma aşamasında hidrojen kapatıldığında grafen taneleri oksitlenerek parçalanmaktadır. Çok yüksek vakumda çalışan sistemler ile bu sorun çözülebilir ancak bu tür sistemler maliyet açısından problem yaratmaktadır.
- 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.
- Son olarak bakır alttaş ve grafenler 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.

5.2 Gelecek Çalışma Önerileri

KBÇ yöntemi ile bakır alttaşlar üzerinde grafen büyüme işleminde çok fazla değişken bulunmaktadır. Her bir parametrenin kendine özgü etkilerinin tamamen anlaşılması şüphesiz ki çok daha fazla sistematik deneyler yapılarak mümkün olacaktır. Bu kapsamda gelecekte yapılabilecek araştırmalarda öncelikle sistemdeki bazı belirsizlikler giderilerek deneyler tekrarlanabilir:

- Deneylerin yapıldığı sistemde sıcaklık ölçümleri kuvars reaktör tüpünün dışındaki bir sensör ile ölçülmektedir. Reaktör içine numune yüzeyine yakın bir şekilde yerleştirilecek bir sensör ile daha doğru ve tutarlı ölçümler alınabilir.
- Sistemde kullanılan gazların eser miktarda oksijen içerdiği bilinmektedir. Daha yüksek saflıklarda gazlar kullanılarak bu oksijenin etkisi elimine edilebilir ve gaz kompozisyonlarının etkisi daha kesin anlaşılabilir. Aynı şekilde daha güçlü vakum pompaları ile sistem içinde kalan oksijen tamamen uzaklaştırılabilir.
- Kuvars reaktörün iç duvarları belli bir deney sayısından sonra süblimleşen bakır ile kaplanmaktadır. Bu kaplamanın, sistemin sıcaklık dağılımını ve zamanla oksitlenerek sistemdeki kısmi gaz basınçlarını etkileyebileceği düşünülmektedir. Dolayısıyla deneyler yapılırken kuvars tüpün daha sık olarak temizlenmesi veya yenilenmesi deney sonuçlarını sistemden daha bağımsız hale getirecektir.

Bunların yanında, daha fazla alttaş ve deney parametreleri çalışılabilir:

- Bakır alttaşların boyutu arttıkça tavlama süresi, büyüme süresi, gaz akış miktarları gibi parametrelerin yeterli rekristalizasyon ve büyüme sağlanabilmesi için tekrar optimize edilmesi gerekeceği açıktır.
- Alttaş için farklı kimyasallar kullanılarak veya elektro parlatma gibi farklı yöntemlerle yapılan ön işlemler çalışılabilir.

- Hidrojenin grafen büyümesi üzerindeki etkisinin daha detaylı araştırılması için grafen büyütme aşamasında farklı $H_2:CH_4$ oranları ile gaz akışı ayarlanarak farklar incelenebilir.
- Grafit silindir içine yerleştirilen numunelerde gözlenen rekristalizasyon davranışının sebebi tam olarak açıklanamamıştır. Bu olay, analiz yazılımları ile ısı ve gaz akışı modellemeleri yapılarak açıklığa kavuşturulabilir.
- Tezde çalışılan parametrelerin çoğu sadece grafit silindir içindeki numuneler ile araştırılmıştır. Aynı deneyler sisteme açık yerleşimle tekrarlanabilir ve her parametrenin iki farklı yerleşimde oluşan grafenleri nasıl etkilediği incelenebilir.
- Parametrelerin etkileri anlaşıldıktan sonra bakır folyo, ince film, toz veya sünger yapıları üzerinde büyütülen grafenler karşılaştırılabilir ve her yapı için özel optimizasyon yapılabilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] **B.C. Brodie**, On the Atomic Weight of Graphite, *Philos. Trans. R. Soc. London*. 149 (1859) 249–259.
- [2] **P. Debye**, P. Scherrer, Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I., *Nachrichten von Der Gesellschaft Der Wissenschaften Zu Göttingen, Math. Klasse.* (1916) 1–15.
- [3] **O. Hassel**, H. Mark, Über die Kristallstruktur des Graphits., *Zeitschrift Für Phys.* 25 (1924) 317–337.
- [4] **J.D. Bernal**, The Structure of Graphite, *Proc. R. Soc. London A.* 106 (1924) 749–773.
- [5] **P.R. Wallace**, The band theory of graphite, *Phys. Rev.* 71 (1947) 622–634.
- [6] **V.G. Ruess**, F. Vogt, Hochstlamellarer Kohlenstoff aus Graphit-oxyhydroxyd, *Monatshefte Für Chemie.* 78 (1948) 222–242.
- [7] **R.E. Peierls**, Quelques proprietes typiques des corps solides, *Ann. L'institut Henri Poincaré.* 5 (1935) 177–222.
- [8] **L.D. Landau**, Zur Theorie der phasenumwandlungen II, *Phys. Z. Sowjetunion.* 11 (1937) 26–35.
- [9] **N.D. Mermin**, H. Wagner, Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models, *Phys. Rev. Lett.* 17 (1966) 1133–1136.
- [10] **A.K. Geim**, P. Kim, Carbon Wonderland, *Sci. Am.* 298 (2008) 90–97.
- [11] **X. Lu**, M. Yu, H. Huang, R.S. Ruoff, Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets, *Nanotechnology.* 10 (1999) 269–272.
- [12] **Y. Zhang**, J.P. Small, W. V. Pontius, P. Kim, Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 1–3.
- [13] **K.S. Novoselov**, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* (80-.). 306 (2004) 666–669.
- [14] **K.S. Novoselov**, A.H. Castro Neto, Two-dimensional crystals-based heterostructures: Materials with tailored properties, *Phys. Scr.* (2012).
- [15] **A.K. Geim**, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183–191.
- [16] **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, Large area synthesis of high quality and uniform graphene films on copper foils, *Science* (80-.). 324 (2009) 1312–1314.
- [17] **S. Bae**, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. Il Song, Y.-J. Kim, K.S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B.H. Hong, S. Iijima, Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nat. Nanotechnol.* 5 (2010) 574–578.
- [18] **T. Kobayashi**, M. Bando, N. Kimura, K. Shimizu, K. Kadono, N. Umezumi, K. Miyahara, S. Hayazaki, S. Nagai, Y. Mizuguchi, Y. Murakami, D.

Hobara, Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013).

- [19] **Z. Zhen**, H. Zhu, *Structure and Properties of Graphene*, in: *Graphene*, 2018: pp. 1–12.
- [20] **Q. Yu**, L. a Jauregui, W. Wu, R. Colby, J. Tian, Z. Su, H. Cao, Z. Liu, D. Pandey, D. Wei, T.F. Chung, P. Peng, N.P. Guisinger, E. a Stach, J. Bao, S.-S. Pei, Y.P. Chen, Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition., *Nat. Mater.* 10 (2011) 443–449.
- [21] **J.C. Meyer**, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth, The structure of suspended graphene sheets, *Nature.* 446 (2007) 60–63.
- [22] **E. Stolyarova**, K.T. Rim, S. Ryu, J. Maultzsch, P. Kim, L.E. Brus, T.F. Heinz, M.S. Hybertsen, G.W. Flynn, High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 104 (2007) 9209–9212.
- [23] **M.D. Stoller**, S. Park, Z. Yanwu, J. An, R.S. Ruoff, Graphene-Based ultracapacitors, *Nano Lett.* 8 (2008) 3498–3502.
- [24] **K.I. Bolotin**, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Commun.* 146 (2008) 351–355.
- [25] **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, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature.* 457 (2009) 706–710.
- [26] **R.R. Nair**, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene, *Science* (80-.). 320 (2008) 1308–1308.
- [27] **Z.H. Ni**, H.M. Wang, J. Kasim, H.M. Fan, T. Yu, Y.H. Wu, Y.P. Feng, Z.X. Shen, Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy, *Nano Lett.* 7 (2007) 2758–2763.
- [28] **X. Cai**, A.B. Sushkov, R.J. Suess, M.M. Jadidi, G.S. Jenkins, L.O. Nyakiti, R.L. Myers-Ward, S. Li, J. Yan, D.K. Gaskill, T.E. Murphy, H.D. Drew, M.S. Fuhrer, Sensitive room-temperature terahertz detection via the photothermoelectric effect in graphene, *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 814–819.
- [29] **A. Tomadin**, S.M. Hornett, H.I. Wang, E.M. Alexeev, A. Candini, C. Coletti, D. Turchinovich, M. Kläui, M. Bonn, F.H.L. Koppens, E. Hendry, M. Polini, K.J. Tielrooij, The ultrafast dynamics and conductivity of photoexcited graphene at different Fermi energies, *Sci. Adv.* 4 (2018).
- [30] **A.A. Balandin**, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Lett.* 8 (2008) 902–907.
- [31] **C. Lee**, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science* (80-.). 321 (2008) 385–388.
- [32] **X.H. Lin**, J.G. Gai, Synthesis and applications of large-area single-layer

- graphene, *RSC Adv.* 6 (2016) 17818–17844.
- [33] **K. Novoselov**, V. Fal, L. Colombo, A roadmap for graphene, *Nature.* 490 (2012) 192–200.
- [34] **C. Lee**, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene., *Science* (80-.). 321 (2008) 385–388.
- [35] **J. Zheng**, L. Wang, R. Quhe, Q. Liu, H. Li, D. Yu, W.N. Mei, J. Shi, Z. Gao, J. Lu, Sub-10 nm gate length graphene transistors: Operating at terahertz frequencies with current saturation, *Sci. Rep.* 3 (2013).
- [36] **X. Cai**, L. Lai, Z. Shen, J. Lin, Graphene and graphene-based composites as Li-ion battery electrode materials and their application in full cells, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 15423–15446.
- [37] **Q. Ke**, J. Wang, Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review, *J. Mater.* 2 (2016) 37–54.
- [38] **A.M. Abdelkader**, N. Karim, C. Vallés, S. Afroj, K.S. Novoselov, S.G. Yeates, Ultraflexible and robust graphene supercapacitors printed on textiles for wearable electronics applications, *2D Mater.* 4 (2017).
- [39] **L. Manjakkal**, C.G. Núñez, W. Dang, R. Dahiya, Flexible self-charging supercapacitor based on graphene-Ag-3D graphene foam electrodes, *Nano Energy.* 51 (2018) 604–612.
- [40] **T. Das**, B.K. Sharma, A.K. Katiyar, J.-H. Ahn, Graphene-based flexible and wearable electronics, *J. Semicond.* 39 (2018) 11007.
- [41] **R.R. Nair**, A.N. Grigorenko, P. Blake, K.S. Novoselov, T.J. Booth, N.M.R. Peres, T. Stauber, A.K. Geim, Fine structure constant defines visual transparency of graphene., *Science* (80-.). 320 (2008) 1308.
- [42] **Z.Q. Li**, E.A. Henriksen, Z. Jiang, Z. Hao, M.C. Martin, P. Kim, H.L. Stormer, D.N. Basov, Dirac charge dynamics in graphene by infrared spectroscopy, *Nat. Phys.* 4 (2008) 532–535.
- [43] **I. Meric**, M.Y. Han, A.F. Young, B. Ozyilmaz, P. Kim, K.L. Shepard, Current saturation in zero-bandgap, top-gated graphene field-effect transistors, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 654–659.
- [44] **F. Xia**, T. Mueller, Y.M. Lin, A. Valdes-Garcia, P. Avouris, Ultrafast graphene photodetector, *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 839–843.
- [45] **D. Schall**, E. Pallecchi, G. Ducournau, V. Avramovic, M. Otto, D. Neumaier, Record high bandwidth integrated graphene photodetectors for communication beyond 180 Gb/s, in: *Opt. Fiber Commun. Conf.*, 2018: p. M2I.4.
- [46] **M. Liu**, X. Yin, E. Ulin-Avila, B. Geng, T. Zentgraf, L. Ju, F. Wang, X. Zhang, A graphene-based broadband optical modulator, *Nature.* 474 (2011) 64–67.
- [47] **G. Kovacevic**, C. Phare, S.Y. Set, M. Lipson, S. Yamashita, Ultra-high-speed graphene optical modulator design based on tight field confinement in a slot waveguide, *Appl. Phys. Express.* 11 (2018) 65102.
- [48] **X. He**, Q. Zhang, G. Lu, G. Ying, F. Wu, J. Jiang, Tunable ultrasensitive terahertz sensor based on complementary graphene metamaterials, *RSC Adv.* 6 (2016) 52212–52218.
- [49] **X. Yang**, A. Vorobiev, A. Generalov, M.A. Andersson, J. Stake, A flexible graphene terahertz detector, *Appl. Phys. Lett.* 111 (2017).
- [50] **A.L. Hsu**, P.K. Herring, N.M. Gabor, S. Ha, Y.C. Shin, Y. Song, M. Chin, M.

- Dubey, A.P. Chandrakasan, J. Kong, P. Jarillo-Herrero, T. Palacios, Graphene-Based Thermopile for Thermal Imaging Applications, *Nano Lett.* 15 (2015) 7211–7216.
- [51] **Z. Sun**, T. Hasan, F. Torrisi, D. Popa, G. Privitera, F. Wang, F. Bonaccorso, D.M. Basko, A.C. Ferrari, Graphene mode-locked ultrafast laser, in: *ACS Nano*, 2010: pp. 803–810.
- [52] **C. Cihan**, C. Kocabas, U. Demirbas, A. Sennaroglu, Graphene mode-locked femtosecond Alexandrite laser, *Opt. Lett.* 43 (2018) 3969.
- [53] **H. Kim**, A.A. Abdala, C.W. MacOsko, Graphene/polymer nanocomposites, *Macromolecules*. 43 (2010) 6515–6530.
- [54] **J.R. Potts**, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, Graphene-based polymer nanocomposites, *Polymer (Guildf)*. 52 (2011) 5–25.
- [55] **K. Hu**, D.D. Kulkarni, I. Choi, V. V. Tsukruk, Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1934–1972.
- [56] **L.Y. Chen**, H. Konishi, A. Fehrenbacher, C. Ma, J.Q. Xu, H. Choi, H.F. Xu, F.E. Pfeifferkorn, X.C. Li, Novel nanoprocessing route for bulk graphene nanoplatelets reinforced metal matrix nanocomposites, *Scr. Mater.* 67 (2012) 29–32.
- [57] **S.C. Tjong**, Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 74 (2013) 281–350.
- [58] **L.S. Walker**, V.R. Marotto, M.A. Rafiee, N. Koratkar, E.L. Corral, Toughening in graphene ceramic composites, *ACS Nano*. 5 (2011) 3182–3190.
- [59] **H. Porwal**, S. Grasso, M.J. Reece, Review of graphene–ceramic matrix composites, *Adv. Appl. Ceram.* 112 (2013) 443–454.
- [60] **H.J. Kim**, S.M. Lee, Y.S. Oh, Y.H. Yang, Y.S. Lim, D.H. Yoon, C. Lee, J.Y. Kim, R.S. Ruoff, Unoxidized graphene/alumina nanocomposite: Fracture-and wear-resistance effects of graphene on alumina matrix, *Sci. Rep.* 4 (2014).
- [61] **H. Bin Zhang**, Q. Yan, W.G. Zheng, Z. He, Z.Z. Yu, Tough graphene-polymer microcellular foams for electromagnetic interference shielding, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 3 (2011) 918–924.
- [62] **N. Yousefi**, X. Sun, X. Lin, X. Shen, J. Jia, B. Zhang, B. Tang, M. Chan, J.K. Kim, Highly aligned graphene/polymer nanocomposites with excellent dielectric properties for high-performance electromagnetic interference shielding, *Adv. Mater.* 26 (2014) 5480–5487.
- [63] **H. Kim**, Y. Miura, C.W. MacOsko, Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity, *Chem. Mater.* 22 (2010) 3441–3450.
- [64] **Y. Cui**, S.I. Kundalwal, S. Kumar, Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites, *Carbon N. Y.* 98 (2016) 313–333.
- [65] **A.A. Griffith**, The Phenomena of Rupture and Flow in Solids, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 221 (1921) 163–198.
- [66] **P. Zhang**, L. Ma, F. Fan, Z. Zeng, C. Peng, P.E. Loya, Z. Liu, Y. Gong, J. Zhang, X. Zhang, P.M. Ajayan, T. Zhu, J. Lou, Fracture toughness of graphene, *Nat. Commun.* 5 (2014).
- [67] **Y. Hwangbo**, C.K. Lee, S.M. Kim, J.H. Kim, K.S. Kim, B. Jang, H.J. Lee,

- S.K. Lee, S.S. Kim, J.H. Ahn, S.M. Lee, Fracture Characteristics of Monolayer CVD-Graphene, *Sci. Rep.* 4 (2014).
- [68] **O. Leenaerts**, B. Partoens, F.M. Peeters, Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: A first-principles study, *Phys. Rev. B.* (2007) 6.
- [69] **H.C. Schniepp**, J.L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonson, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Seville, I.A. Aksay, Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 8535–8539.
- [70] **M. Topsakal**, S. Cahangirov, S. Ciraci, The response of mechanical and electronic properties of graphane to the elastic strain, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010).
- [71] **R.S. Edwards**, K.S. Coleman, Graphene synthesis: Relationship to applications, *Nanoscale.* 5 (2013) 38–51.
- [72] **H. Shinohara**, A. Tiwari, Towards Mass Production of Graphene: Lab to Industry (Scaling Up), in: M. Sharon, M. Sharon (Eds.), *Graphene An Introd. to Fundam. Ind. Appl.*, John Wiley & Sons, 2015.
- [73] **S.H. Lee**, S.D. Seo, K.S. Park, H.W. Shim, D.W. Kim, Synthesis of graphene nanosheets by the electrolytic exfoliation of graphite and their direct assembly for lithium ion battery anodes, *Mater. Chem. Phys.* 135 (2012) 309–316.
- [74] **Z.Y. Xia**, S. Pezzini, E. Treossi, G. Giambastiani, F. Corticelli, V. Morandi, A. Zanelli, V. Bellani, V. Palermo, The exfoliation of graphene in liquids by electrochemical, chemical, and sonication-assisted techniques: A nanoscale study, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 4684–4693.
- [75] **K. Parvez**, Z.S. Wu, R. Li, X. Liu, R. Graf, X. Feng, K. Müllen, Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 6083–6091.
- [76] **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, Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, *Science* (80-.). 324 (2009) 1312–1314.
- [77] **G. Cambaz Buke**, Epitaxial Graphene and Carbon Nanotubes on Silicon Carbide, in: Y. Gogotsi (Ed.), *Nanomater. Handb.*, 2nd ed., CRC Press, 2017: pp. 63–82.
- [78] **W. Norimatsu**, M. Kusunoki, Epitaxial graphene on SiC {0001}: Advances and perspectives, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 3501–3511.
- [79] **D. V. Kosynkin**, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, J.R. Lomeda, A. Dimiev, B.K. Price, J.M. Tour, Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons, *Nature.* 458 (2009) 872–876.
- [80] **C. Sorensen**, A. Nepal, G.P. Singh, Process for high-yield production of graphene via detonation of carbon-containing material, 9,440,857, 2016.
- [81] **P.Y. Huang**, C.S. Ruiz-Vargas, A.M. van der Zande, W.S. Whitney, M.P. Levendorf, J.W. Kevek, S. Garg, J.S. Alden, C.J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P.L. McEuen, D. a Muller, Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts., *Nature.* 469 (2011) 389–92.
- [82] **Z. Yan**, Z. Peng, J.M. Tour, Chemical vapor deposition of graphene single

- crystals, *Acc. Chem. Res.* 47 (2014) 1327–1337.
- [83] **T. Wu**, X. Zhang, Q. Yuan, J. Xue, G. Lu, Z. Liu, H. Wang, H. Wang, F. Ding, Q. Yu, X. Xie, M. Jiang, Fast growth of inch-sized single-crystalline graphene from a controlled single nucleus on Cu-Ni alloys, *Nat. Mater.* 15 (2016) 43–47.
- [84] **D. Senyildiz**, O.T. Ogurtani, G. Cambaz Buke, The effects of acid pretreatment and surface stresses on the evolution of impurity clusters and graphene formation on Cu foil, *Appl. Surf. Sci.* 425 (2017) 873–78.
- [85] **I. Ruiz**, W. Wang, A. George, C.S. Ozkan, M. Ozkan, Silicon Oxide Contamination of Graphene Sheets Synthesized on Copper Substrates via Chemical Vapor Deposition, *Adv. Sci. Eng. Med.* 6 (2014) 1070–75.
- [86] **Y.C. Lin**, C.C. Lu, C.H. Yeh, C. Jin, K. Suenaga, P.W. Chiu, Graphene annealing: How clean can it be?, *Nano Lett.* 12 (2012) 414–419.
- [87] **J. Kang**, D. Shin, S. Bae, B.H. Hong, Graphene transfer: Key for applications, *Nanoscale.* 4 (2012) 5527–5537.
- [88] **P. Wu**, W. Zhang, Z. Li, J. Yang, Mechanisms of graphene growth on metal surfaces: Theoretical perspectives, *Small.* 10 (2014) 2136–2150.
- [89] **Z. Li**, W. Zhang, X. Fan, P. Wu, C. Zeng, Z. Li, X. Zhai, J. Yang, J. Hou, Graphene thickness control via gas-phase dynamics in chemical vapor deposition, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 10557–10562.
- [90] **R. Xue**, I.H. Abidi, Z. Luo, Domain size, layer number and morphology control for graphene grown by chemical vapor deposition, *Funct. Mater. Lett.* 10 (2017) 1730003.
- [91] **M.H. Ani**, M.A. Kamarudin, A.H. Ramlan, E. Ismail, M.S. Sirat, M.A. Mohamed, M.A. Azam, A critical review on the contributions of chemical and physical factors toward the nucleation and growth of large-area graphene, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 7095–7111.
- [92] **X.S. Li**, W.W. Cai, L. Colombo, R.S. Ruoff, Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling, *Nano Lett.* 9 (2009) 4268–72.
- [93] **R.B. McLellan**, The solubility of carbon in solid gold, copper, and silver, *Scr. Metall.* 3 (1969) 389–391.
- [94] **R. Muñoz**, C. Gómez-Aleixandre, Review of CVD synthesis of graphene, *Chem. Vap. Depos.* 19 (2013) 297–322.
- [95] **I. V Antonova**, Chemical vapor deposition growth of graphene on copper substrates: current trends, *Physics-Uspekhi.* 56 (2013) 1013.
- [96] **Q. Yu**, L.A. Jauregui, W. Wu, R. Colby, J. Tian, Z. Su, H. Cao, Z. Liu, D. Pandey, D. Wei, T.F. Chung, P. Peng, N.P. Guisinger, E.A. Stach, J. Bao, S.S. Pei, Y.P. Chen, Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition, *Nat. Mater.* 10 (2011) 443–449.
- [97] **J.D. Wood**, S.W. Schmucker, A.S. Lyons, E. Pop, J.W. Lyding, Effects of polycrystalline Cu substrate on graphene growth by chemical vapor deposition, *Nano Lett.* 11 (2011) 4547–4554.
- [98] **J. Cho**, L. Gao, J. Tian, H. Cao, W. Wu, Q. Yu, E.N. Yitamben, B. Fisher, J.R. Guest, Y.P. Chen, N.P. Guisinger, Atomic-scale investigation of graphene grown on Cu foil and the effects of thermal annealing, *ACS*

- Nano. 5 (2011) 3607–3613.
- [99] **H.D. Phan**, J. Jung, Y. Kim, V.N. Huynh, C. Lee, Large-area single-crystal graphene grown on a recrystallized Cu(111) surface by using a hole-pocket method, *Nanoscale*. 8 (2016) 13781–13789.
- [100] **D.L. Miller**, K.D. Kubista, G.M. Rutter, M. Ruan, W.A. De Heer, P.N. First, J.A. Stroscio, Structural analysis of multilayer graphene via atomic moiré interferometry, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 81 (2010).
- [101] **H.L. Skriver**, N.M. Rosengaard, Surface energy and work function of elemental metals, *Phys. Rev. B*. 46 (1992) 7157–7168.
- [102] **P. Wu**, **Y. Zhang**, P. Cui, Z. Li, J. Yang, Z. Zhang, Carbon dimers as the dominant feeding species in epitaxial growth and morphological phase transition of graphene on different cu substrates, *Phys. Rev. Lett.* 114 (2015).
- [103] **G.H. Han**, F. Güneş, J.J. Bae, E.S. Kim, S.J. Chae, H.J. Shin, J.Y. Choi, D. Pribat, Y.H. Lee, Influence of copper morphology in forming nucleation seeds for graphene growth, *Nano Lett.* 11 (2011) 4144–48.
- [104] **S. Nie**, J.M. Wofford, N.C. Bartelt, O.D. Dubon, K.F. McCarty, Origin of the mosaicity in graphene grown on Cu(111), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 84 (2011) 1–7.
- [105] **H. Kim**, C. Mattevi, M.R. Calvo, J.C. Oberg, L. Artiglia, S. Agnoli, C.F. , Hirjibehedin, M. Chhowalla, E. Saiz, Activation energy paths for graphene nucleation and growth on Cu, *ACS Nano*. 6 (2012) 3614–23.
- [106] **Z. Luo**, Y. Lu, D.W. Singer, M.E. Berck, L.A. Somers, B.R. Goldsmith, A.T.C. Johnson, Effect of substrate roughness and feedstock concentration on growth of wafer-scale graphene at atmospheric pressure, *Chem. Mater.* 23 (2011) 1441–1447.
- [107] **E.O. Polat**, O. Balci, N. Kakenov, H.B. Uzlu, C. Kocabas, R. Dahiya, Synthesis of Large Area Graphene for High Performance in Flexible Optoelectronic Devices, *Sci. Rep.* 5 (2015).
- [108] **A.T. Murdock**, C.D. Van Engers, J. Britton, V. Babenko, S.S. Meysami, H. Bishop, A. Crossley, A.A. Koos, N. Grobert, Targeted removal of copper foil surface impurities for improved synthesis of CVD graphene, *Carbon N. Y.* 122 (2017) 207–216.
- [109] **N. Reckinger**, X. Tang, F. Joucken, L. Lajaunie, R. Arenal, E. Dubois, B. Hackens, L. Henrard, J.F. Colomer, Oxidation-assisted graphene heteroepitaxy on copper foil, *Nanoscale*. 8 (2016) 18751–18759.
- [110] **L. Fan**, K. Wang, J. Wei, M. Zhong, D. Wu, H. Zhu, Correlation between nanoparticle location and graphene nucleation in chemical vapour deposition of graphene, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 13123–13128.
- [111] **H. Wang**, G. Wang, P. Bao, S. Yang, W. Zhu, X. Xie, W.J. Zhang, Controllable synthesis of submillimeter single-crystal monolayer graphene domains on copper foils by suppressing nucleation, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 3627–3630.
- [112] **X. Li**, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R.D. Piner, L. Colomba, R.S. Ruoff, Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes, *Nano Lett.* 9 (2009) 4359–4363.
- [113] **H. Cao**, Q. Yu, L.A. Jauregui, J. Tian, W. Wu, Z. Liu, R. Jalilian, D.K.

- Benjamin, Z. Jiang, J. Bao, S.S. Pei, Y.P. Chen, Electronic transport in chemical vapor deposited graphene synthesized on Cu: Quantum Hall effect and weak localization, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010).
- [114] **W. Regan**, N. Alem, B. Alemán, B. Geng, Ç. Girit, L. Maserati, F. Wang, M. Crommie, A. Zettl, A direct transfer of layer-area graphene, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010).
- [115] **W. Cai**, A.L. Moore, Y. Zhu, X. Li, S. Chen, L. Shi, R.S. Ruoff, Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition, *Nano Lett.* 10 (2010) 1645–1651.
- [116] **B. Alemán**, W. Regan, S. Aloni, V. Altoe, N. Alem, C. Girit, B. Geng, L. Maserati, M. Crommie, F. Wang, A. Zettl, Transfer-free batch fabrication of large- Area suspended graphene membranes, *ACS Nano.* 4 (2010) 4762–4768.
- [117] **K. Kim**, Z. Lee, W. Regan, C. Kisielowski, M.F. Crommie, A. Zettl, Grain boundary mapping in polycrystalline graphene, *ACS Nano.* 5 (2011) 2142–2146.
- [118] **L. Gan**, Z. Luo, Turning off hydrogen to realize seeded growth of subcentimeter single-crystal graphene grains on copper, *ACS Nano.* 7 (2013) 9480–9488.
- [119] **B. Zhang**, W.H. Lee, R. Piner, I. Kholmanov, Y. Wu, H. Li, H. Ji, R.S. Ruoff, Low-temperature chemical vapor deposition growth of graphene from toluene on electropolished copper foils, *ACS Nano.* 6 (2012) 2471–2476.
- [120] **J. Hirsch**, K. Lücke, Overview no. 76: mechanism of deformation and development of rolling textures in polycrystalline fcc metals - I. Description of rolling texture development in homogeneous CuZn alloys, *Acta Metall.* 36 (1988) 2863–2882.
- [121] **J. Hirsch**, K. Lücke, Overview no. 76. Mechanism of deformation and development of rolling textures in polycrystalline f.c.c. metals-II. Simulation and interpretation of experiments on the basis of Taylor-type theories, *Acta Metall.* 36 (1988) 2883–2904.
- [122] **S.M. Hedayat**, J. Karimi-Sabet, M. Shariaty-Niassar, Evolution effects of the copper surface morphology on the nucleation density and growth of graphene domains at different growth pressures, *Appl. Surf. Sci.* 399 (2017) 542–550.
- [123] **J. Tian**, B. Hu, Z. Wei, Y. Jin, Z. Luo, M. Xia, Q. Pan, Y. Liu, Surface structure deduced differences of copper foil and film for graphene CVD growth, *Appl. Surf. Sci.* 300 (2014) 73–79.
- [124] **F.C. Campbell**, *Elements of metallurgy and engineering alloys*, 2008.
- [125] **N.R. Wilson**, A.J. Marsden, M. Saghier, C.J. Bromley, R. Schaub, G. Costantini, T.W. White, C. Partridge, A. Barinov, P. Dudin, A.M. Sanchez, J.J. Mudd, M. Walker, G.R. Bell, Weak mismatch epitaxy and structural Feedback in graphene growth on copper foil, *Nano Res.* 6 (2013) 99–112.
- [126] **I. Vlassiouk**, P. Fulvio, H. Meyer, N. Lavrik, S. Dai, P. Datskos, S. Smirnov, Large scale atmospheric pressure chemical vapor deposition of graphene, *Carbon N. Y.* 54 (2013) 58–67.
- [127] **S.M. Kim**, A. Hsu, Y.-H. Lee, M. Dresselhaus, T. Palacios, K.K. Kim, J. Kong, The effect of copper pre-cleaning on graphene synthesis,

- Nanotechnology. 24 (2013) 365602.
- [128] **M.P. Levendorf**, C.S. Ruiz-Vargas, S. Garg, J. Park, Transfer-free batch fabrication of single layer graphene transistors, *Nano Lett.* 9 (2009) 4479–4483.
- [129] **C.A. Howsare**, X. Weng, V. Bojan, D. Snyder, J.A. Robinson, Substrate considerations for graphene synthesis on thin copper films, *Nanotechnology*. 23 (2012) 135601.
- [130] **Z. Luo**, S. Kim, N. Kawamoto, A.M. Rappe, A.T.C. Johnson, Growth mechanism of hexagonal-shape graphene flakes with zigzag edges, *ACS Nano*. 5 (2011) 9154–9160.
- [131] **N. Reckinger**, A. Felten, C.N. Santos, B. Hackens, J.F. Colomer, The influence of residual oxidizing impurities on the synthesis of graphene by atmospheric pressure chemical vapor deposition, *Carbon N. Y.* 63 (2013) 84–91.
- [132] **J.S. Lewis**, The reduction of copper oxide by hydrogen, *J. Chem. Soc.* (1932) 820–826.
- [133] **Y. Jin**, B. Hu, Z. Wei, Z. Luo, D. Wei, Y. Xi, Y. Zhang, Y. Liu, Roles of H₂ in annealing and growth times of graphene CVD synthesis over copper foil, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 16208–16216.
- [134] **K. Lee**, J. Ye, Significantly improved thickness uniformity of graphene monolayers grown by chemical vapor deposition by texture and morphology control of the copper foil substrate, *Carbon N. Y.* 100 (2016) 441–449.
- [135] **J. Kim**, J. Seo, H.K. Jung, S.H. Kim, H.W. Lee, The effect of various parameters for few-layered graphene synthesis using methane and acetylene, *J. Ceram. Process. Res.* 13 (2012).
- [136] **T. Wu**, G. Ding, H. Shen, H. Wang, L. Sun, D. Jiang, X. Xie, M. Jiang, Triggering the continuous growth of graphene toward millimeter-sized grains, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 198–203.
- [137] **M.I. Kairi**, M. Khavarian, S.A. Bakar, B. Vigolo, A.R. Mohamed, Recent trends in graphene materials synthesized by CVD with various carbon precursors, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 851–879.
- [138] **P. Keil**, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, Investigation of room temperature oxidation of Cu in air by Yoneda-XAFS, in: *AIP Conf. Proc.*, 2007: pp. 490–492.
- [139] **M. Losurdo**, M.M. Giangregorio, P. Capezzuto, G. Bruno, Graphene CVD growth on copper and nickel: Role of hydrogen in kinetics and structure, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 20836–20843.
- [140] **I. Vlasiouk**, M. Regmi, P. Fulvio, S. Dai, P. Datskos, G. Eres, S. Smirnov, Role of hydrogen in chemical vapor deposition growth of large single-crystal graphene, *ACS Nano*. 5 (2011) 6069–6076.
- [141] **H. Magnusson**, K. Frisk, Self-diffusion and impurity diffusion of hydrogen, oxygen, sulphur and phosphorus in copper, *Swedish Nucl. Waste Manag. Co. Tech. Rep. TR-13-24* (2013) 1–39.
- [142] **W.T.S. Ramos**, T.H.R. Cunha, I.D. Barcelos, D.R. Miquita, G.A. Ferrari, S. de Oliveira, L.M. Seara, E.G.S. Neto, A.S. Ferlauto, R.G. Lacerda, The role of hydrogen partial pressure on the annealing of copper substrates for graphene CVD synthesis, *Mater. Res. Express*. 3 (2016) 45602.

- [143] **Y. Zhang**, L. Zhang, P. Kim, M. Ge, Z. Li, C. Zhou, Vapor trapping growth of single-crystalline graphene flowers: Synthesis, morphology, and electronic properties, *Nano Lett.* 12 (2012) 2810–2816.
- [144] **N.S. Mueller**, A.J. Morfa, D. Abou-Ras, V. Oddone, T. Ciuk, M. Giersig, Growing graphene on polycrystalline copper foils by ultra-high vacuum chemical vapor deposition, *Carbon N. Y.* 78 (2014) 347–355.
- [145] **X. Zhang**, J. Ning, X. Li, B. Wang, L. Hao, M. Liang, M. Jin, L. Zhi, Hydrogen-induced effects on the CVD growth of high-quality graphene structures, *Nanoscale.* 5 (2013) 8363–8366.
- [146] **S. Chaitoglou**, E. Pascual, E. Bertran, J.L. Andujar, Effect of a balanced concentration of hydrogen on graphene CVD growth, *J. Nanomater.* (2016).
- [147] **Z.M. Gebeyehu**, A. Arrighi, M. V. Costache, C.M. Sotomayor-Torres, M.J. Esplandiu, S.O. Valenzuela, Impact of the: In situ rise in hydrogen partial pressure on graphene shape evolution during CVD growth of graphene, *RSC Adv.* 8 (2018) 8234–8239.
- [148] **Y. Jin**, B. Hu, Z. Wei, Z. Luo, D. Wei, Y. Xi, Y. Zhang, Y. Liu, Roles of H₂ in annealing and growth times of graphene CVD synthesis over copper foil, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 16208–16216.
- [149] **Y.C. Shin**, J. Kong, Hydrogen-excluded graphene synthesis via atmospheric pressure chemical vapor deposition, *Carbon N. Y.* 59 (2013) 439–447.
- [150] **S. Choubak**, P.L. Levesque, E. Gaufres, M. Biron, P. Desjardins, R. Martel, Graphene CVD: Interplay between growth and etching on morphology and stacking by hydrogen and oxidizing impurities, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 21532–21540.
- [151] **B. Deng**, J. Wu, S. Zhang, Y. Qi, L. Zheng, H. Yang, J. Tang, L. Tong, J. Zhang, Z. Liu, H. Peng, Anisotropic Strain Relaxation of Graphene by Corrugation on Copper Crystal Surfaces, *Small.* 14 (2018).
- [152] **W. Bao**, F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W. Jang, C. Dames, C.N. Lau, Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes, *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 562–566.
- [153] **D. Yoon**, Y.W. Son, H. Cheong, Negative thermal expansion coefficient of graphene measured by raman spectroscopy, *Nano Lett.* 11 (2011) 3227–3231.
- [154] **W. Zhu**, T. Low, V. Perebeinos, A.A. Bol, Y. Zhu, H. Yan, J. Tersoff, P. Avouris, Structure and electronic transport in graphene wrinkles, *Nano Lett.* 12 (2012) 3431–3436.
- [155] **V.M. Pereira**, A.H. Castro Neto, H.Y. Liang, L. Mahadevan, Geometry, mechanics, and electronics of singular structures and wrinkles in graphene, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010).
- [156] **B. Vasić**, A. Zurutuza, R. Gajić, Spatial variation of wear and electrical properties across wrinkles in chemical vapour deposition graphene, *Carbon N. Y.* 102 (2016) 204–310.
- [157] **Y.H. Zhang**, B. Wang, H.R. Zhang, Z.Y. Chen, Y.Q. Zhang, B. Wang, Y.P. Sui, X.L. Li, X.M. Xie, G.H. Yu, Z. Jin, X.Y. Liu, The distribution of wrinkles and their effects on the oxidation resistance of chemical vapor deposition graphene, *Carbon N. Y.* 70 (2014) 81–86.
- [158] **R.J.T. Nicholl**, H.J. Conley, N. V. Lavrik, I. Vlassiuk, Y.S. Puzyrev, V.P. Sreenivas, S.T. Pantelides, K.I. Bolotin, The effect of intrinsic

- crumpling on the mechanics of free-standing graphene, *Nat. Commun.* 6 (2015).
- [159] **H. Qin**, Y. Sun, J.Z. Liu, Y. Liu, Mechanical properties of wrinkled graphene generated by topological defects, *Carbon N. Y.* 108 (2016) 204–214.
- [160] **S. Chen**, Q. Li, Q. Zhang, Y. Qu, H. Ji, R.S. Ruoff, W. Cai, Thermal conductivity measurements of suspended graphene with and without wrinkles by micro-Raman mapping, *Nanotechnology.* 23 (2012).
- [161] **C. Wang**, Y. Liu, L. Li, H. Tan, Anisotropic thermal conductivity of graphene wrinkles, *Nanoscale.* 6 (2014) 5703–5707.
- [162] **J. Hu**, Z. Kang, F. Li, X. Huang, Graphene with three-dimensional architecture for high performance supercapacitor, *Carbon N. Y.* 67 (2014) 221–229.
- [163] **Y. Wang**, R. Yang, Z. Shi, L. Zhang, D. Shi, E. Wang, G. Zhang, Superelastic graphene ripples for flexible strain sensors, *ACS Nano.* 5 (2011) 3645–3650.
- [164] **S.P. Timoshenko**, J.M. Gere, *Theory of Elastic Stability*, 2nd Editio, McGraw-Hill, New York, 1961.
- [165] **L.D. Landau**, E.M. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, Pergamon Press, Oxford, 1981.
- [166] **E. Cerda**, L. Mahadevan, Geometry and Physics of Wrinkling, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 74302.
- [167] **W. Bao**, F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W. Jang, C. Dames, C.N. Lau, Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes., *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 562–6.
- [168] **Z. Wang**, M. Devel, Periodic ripples in suspended graphene, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 83 (2011).
- [169] **L. Tapasztó**, T. Dumitrică, S.J. Kim, P. Nemes-Incze, C. Hwang, L.P. Biró, Breakdown of continuum mechanics for nanometre-wavelength rippling of graphene, *Nat. Phys.* 8 (2012) 739–742.
- [170] **L. Meng**, Y. Su, D. Geng, G. Yu, Y. Liu, R.F. Dou, J.C. Nie, L. He, Hierarchy of graphene wrinkles induced by thermal strain engineering, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013).
- [171] **A. Reina**, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, K. Jing, Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition, *Nano Lett.* 9 (2009) 30–35.
- [172] **S. Chen**, H. Ji, H. Chou, Q. Li, H. Li, J.W. Suk, R. Piner, L. Liao, W. Cai, R.S. Ruoff, Millimeter-size single-crystal graphene by suppressing evaporative loss of Cu during low pressure chemical vapor deposition, *Adv. Mater.* 25 (2013) 2062–2065.
- [173] **T.O. Ogurtani**, E.E. Oren, Irreversible thermodynamics of triple junctions during the intergranular void motion under the electromigration forces, *Int. J. Solids Struct.* 42 (2005) 3918–3952.
- [174] **T.O. Ogurtani**, Unified theory of linear instability of anisotropic surfaces and interfaces under capillary, electrostatic, and elastostatic forces: The regrowth of epitaxial amorphous silicon, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 74 (2006) 1–25.
- [175] **W.S. Gorsky**, No Title, *Phys. Z. Sowjetunion.* 8 (1935).
- [176] **E. Cerda**, K. Ravi-Chandar, L. Mahadevan, Thin films. Wrinkling of an elastic sheet under tension., *Nature.* 419 (2002) 579–580.



ÖZ GEÇMİŞ

Ad-Soyad : Doğukan Şenyıldız
Uyruğu : Türkiye Cumhuriyeti
Doğum Tarihi ve Yeri : 30.05.1994 / ISPARTA TÜRKİYE
E-posta : dogukansenyildiz@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Yüksek Lisans** : 2018, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mikro ve Nanoteknoloji
- **Lisans** : 2016, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

Yıl	Kurum	Görev
2018	TOBB ETÜ	Lisansüstü Özel Başarı Bursu
2016-2018	TOBB ETÜ	Tam Burslu Yüksek Lisans Öğrencisi
2016	ROKETSAN	Ortak Eğitim
2015	TAI	Ortak Eğitim
Yıl	Kurum	Ödül
2016	TUBİTAK	En İyi Poster Ödülü (2.lık)
2014-2016	TOBB ETÜ	Eğitim Başarı Bursu

YABANCI DİL: İngilizce

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Ogurtani, O. T., **Senyildiz, D.**, Buke, Z. G., 2018. Wrinkling of graphene because of the thermal expansion mismatch between graphene and copper, Surface and Interface Analysis, 50 (5), 547-551.”

- **Senyildiz, D.**, Ogurtanı, O. T., Buke, Z. G., 2017. Effects of Surface Stresses and Acid Pre-treatment on the Evolution of Impurity Clusters and Graphene Formation on Cu Foil, *Applied Surface Science*, 425, 873–878.
- **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., “Formation and Characterization of Graphene-Cu Nanocomposites and High Surface Area Graphene Foams”, MRS 2018 Spring Meeting, April 2018, Phoenix, USA.
- **Senyildiz, D.**, Ogurtanı, O. T., Buke, Z. G., “Understanding and Controlling Graphene Formation on Cu Foil - The Effect Of Impurity”, 13th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, June 2017, Vienna, Austria.
- **Senyildiz, D.**, Caylan, O., Kaygusuz, I., Ogurtanı, O. T., Buke, Z. G., “Graphene Growth on Cu Foil via CVD - Acid Pretreatment Effect”, 13th Nanoscience & Nanotechnology Conference, October 2017, Antalya, Turkey.
- Caylan, O., **Senyildiz, D.**, Buke, Z. G., “Comparison of Graphene Growth on Different Copper Substrates via CVD”, 13th Nanoscience & Nanotechnology Conference, October 2017, Antalya, Turkey.
- **Senyildiz, D.**, Kaygusuz, I., Bilgin, T., Buke, Z. G., “Observation of Graphene Formation on Cu Foil Using Optical Microscope”, 3rd Emerging 2D Materials & Graphene Conference from Laboratory to Industry 2016, by TUBITAK/UC Riverside/Sabancı University/Gebze Technical University, October 2016, İstanbul, Turkey.