

TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PLAZMA DESTEKLİ KİMYASAL BUHARDAN ÇÖKTÜRME METODU İLE
GRAFEN KAPSÜLE EDİLMİŞ METALİK TOZLARIN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Deniz ÇAKIR

Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Z. Gökür BÜKE

TEMMUZ 2023

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.



Deniz ÇAKIR



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PLAZMA DESTEKLİ KİMYASAL BUHARDAN ÇÖKTÜRME METODU İLE GRAFEN KAPSÜLE EDİLMİŞ METALİK TOZLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Deniz ÇAKIR

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

Danışman: Doç. Dr. Göknur BÜKE

Tarih: Temmuz 2023

Grafen-Cu kompozitler, bakıra göre geliştirilmiş özelliklere sahip olmaları nedeniyle çeşitli endüstrilerde potansiyel uygulamalara sahiptir. Grafen-Cu kompozitlerin sentezlenmesi için yaygın olarak kullanılan yöntemler, Hummer metodu ve türevleriyle grafen yaprakçıklarının Cu tozlarıyla karıştırılması, presleme ve sinterleme işlemleridir. Ancak, bu yöntemlerde grafen yaprakçıklarının morfolojisinin kontrolü ve homojen dağılımın sağlanması zorluklar oluşturabilmektedir.

Son zamanlarda, bakır tozlarının çeşitli yöntemlerle grafen ile kaplanması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar arasında, endüstriyel uygulamalara uygun bir yöntem olarak Kimyasal Buhar Biriktirme (KBC) yöntemi öne çıkmaktadır. Ancak, KBC yöntemiyle Cu tozlarının grafen ile kaplanması, yüksek sıcaklık gerektiren hidrokarbon parçalanması nedeniyle zorluklar içermektedir.

Bu tez çalışması, düşük sıcaklıkta plazma destekli KBC (PDKBC) yöntemi kullanılarak grafen ile kaplanmış bakır (Grafen-Cu) tozlarının geliştirilmesi üzerine odaklanmaktadır. Bu kaplanmış tozlar kullanılarak Grafen-Cu kompozitlerin üretimi gerçekleştirilmiş ve bu kompozitlerin mekanik ve termal özellikleri araştırılmıştır. Oluşturulan Grafen-Cu kompozitlerin yapısal, mekanik ve termal özellikleri karakterizasyon yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Bu yöntemler, kompozitlerin mikroyapısını ve grafen dağılımını değerlendirmek amacıyla kullanılmıştır.

Elde edilen sonuçlar, düşük sıcaklıkta PDKBC yönteminin başarılı bir şekilde kullanılarak homojen Grafen-Cu kompozitlerinin üretilebildiğini göstermektedir. Grafen varlığının oluşan kompozit mikroyapısı üzerinde etkisi araştırılmış ve grafen varlığında elde edilen yapılarında daha küçük tane boyutları ve azalmış gözenek miktarı gözlemlenmiştir. Mekanik testler, grafen varlığının kompozitin akma dayanımını ve elastik özelliklerini artırdığını göstermiştir. Termal testlerde ise grafen kaplamasının kompozitin termal difüzyon hızını artırdığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, kompozitlerin mikroyapısıyla ilişkilendirilerek iyileşme mekanizmaları incelenmiştir. Bu çalışma, grafen takviyeli bakır kompozitlerin üretim yöntemlerinin geliştirilmesine ve bu kompozitlerin potansiyel uygulamalarda kullanılabilmesine katkı sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Grafen, Bakır, Toz metalürjisi, Plazma destekli kimyasal buhardan çöktürme, Mekanik özellikler, Termal özellikler

ABSTRACT

Master of Science

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE- ENCAPSULATED METAL PARTICLES VIA PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

Deniz ÇAKIR

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

Supervisor: Assoc. Prof. Goknur BUKE

Date: July 2023

Graphene-Cu composites have potential applications in various industries due to their improved properties compared to copper. The commonly used methods for synthesizing Graphene-Cu composites involve mixing graphene nanoplatelets with Cu powders using the Hummer method and its derivatives, followed by pressing and sintering processes. However, controlling the morphology of graphene nanoplatelets and achieving homogeneous distribution poses challenges in these methods.

Recently, studies have been conducted on coating copper powders with graphene using various techniques. Among these studies, the Chemical Vapor Deposition (CVD) method is suitable for industrial applications. However, coating Cu powders with graphene using the CVD method faces difficulties due to the high-temperature requirement for hydrocarbon decomposition.

This thesis work focuses on the development of graphene-coated copper (Graphene-Cu) powders using a low-temperature plasma-enhanced CVD (PECVD) method. Using these coated powders, Graphene-Cu composites were produced, and their mechanical and thermal properties were investigated. The structural, mechanical, and thermal properties of the fabricated Graphene-Cu composites were determined using various characterization methods, aimed at evaluating the microstructure and graphene distribution of the composites.

The obtained results demonstrate the successful production of homogeneous Graphene-Cu composites using the low-temperature PECVD method. The effect of graphene presence on the microstructure of the formed composites was investigated, and structures with smaller grain sizes and reduced porosity were observed in the presence of graphene. Mechanical tests showed that the presence of graphene increased the yield strength and elastic properties of the composites. Thermal tests revealed that the graphene coating enhanced the thermal diffusivity of the composites. The obtained results were analyzed in relation to the microstructure of the composites, and the improvement mechanisms were investigated.

This study contributes to the development of production methods for graphene-reinforced copper composites and enables their potential use in various applications.

Keywords: Graphene, Copper, Powder metallurgy, Plasma-enhanced chemical vapor deposition, Mechanical properties, Thermal properties

TEŞEKKÜR

Öncelikle akademik danışmanım Doç. Dr. Göknur Büke'ye beni lisans öğrencisi olduğum dönemde araştırma grubuna dahil ettiği ve sadece deney yapma sürecini değil, bilimsel düşünme ve akademik yaklaşımları bana kazandırdığı için minnettarım. Ayrıca bu süreçte beni yönlendirerek ve cesaretlendirerek içimdeki potansiyeli ortaya çıkarmama ve hem yapmaktan keyif aldığım işi keşfetmemi hem de bu alanda nasıl başarılı olabileceğimi öğrenmemi sağladığı için sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Hayatım boyunca her an olduğu gibi yüksek lisans eğitimim boyunca da bana destek olan başarılarımın en büyük mimarları anneme, babama, kardeşime ve tüm aileme, Sağladığı eğitim ve olanaklarıyla bilimsel başarıyı teşvik eden, burs imkanlarıyla başarılarımın çok iyi bir zemin hazırlayan TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi'ne,

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

Tezimin gerçekleşmesinde 118F491 numaralı proje ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a,

Lisans eğitim sürecimden bu yana bana her anlamda destek olan hocam Ömer Çaylan'a, 5 yıldır her daim yanımda olan asistan arkadaşım Erhan Gürpınar'a, laboratuvarında birçok duyguyu beraber yaşadığımız, beraber çalıştığımız başta Eren ve Elif olmak üzere diğer tüm Nanomaterials Group (NMG) üyelerine,

Bana her zaman destek olan başta diğer tüm asistan hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Son olarak, ilkokuldan beri her zaman varlıklarıyla bana destek olan arkadaşlarım Özüm ve Büşra'ya,

Çok teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	x
ŞEKİL LİSTESİ	xvi
ÇİZELGE LİSTESİ	xvi
KISALTMALAR	xviii
SEMBO LİSTESİ	xxi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 Grafen ve Üretim Yöntemleri.....	3
2.2 Grafen-Cu Kompozitler ve Üretim Yöntemleri	3
2.3 Özet ve Tezin Amacı	14
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER	15
3.1 Malzemeler	16
3.2 Yöntem	17
3.2.1 Cu üzerinde Grafen Üretimi için Plazma Destekli Kimyasal Buhardan Çöktürme Prosesi.....	17
3.2.2 Mekanik ve Termal Test Numunelerinin Üretimi.....	23
3.3 Yapısal Karakterizasyon.....	25
3.3.1 Karbon Kapsüle Edilmiş Cu Tozların Yapısal Karakterizasyonu	26
3.3.1.1 Optik Mikroskop (OM) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	26
3.3.1.2 Raman Spektroskopisi	27
3.3.1.3 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	27
3.3.2 Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu.....	28
3.3.2.1 Odaklanmış İyon Demeti ve Geçirimli Elektron Mikroskobu	28
3.3.2.2 Yoğunluk Ölçümü	28
3.4 Mekanik Testler.....	29
3.4.1 Basma Testi	29
3.4.2 Çekme Testi.....	29
3.5 Termal Testler	30
3.5.1 Lazer Flaş Analizi (LFA)	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	31
4.1 PDKBÇ Proses Parametrelerinin Bakır Yüzeyinde Oluşan Karbon Yapıya Etkileri	31
4.1.1 Karbon Kaynağı olarak CH ₄ ile Cu Üzerinde Yapılan Çalışmalar	32
4.1.1.1 Büyütme Süresi	33
4.1.1.2 Plazma Gücü	34
4.1.1.3 Ar Miktarı.....	36
4.1.1.4 H ₂ Miktarı	37
4.1.1.5 CH ₄ Miktarı	38
4.1.2 Karbon Kaynağı olarak C ₂ H ₂ ile Cu Üzerinde Yapılan Çalışmalar	39
4.1.2.1 Büyütme Süresi	41
4.1.2.2 Plazma Gücü	42
4.1.2.3 Ar Miktarı.....	43
4.1.2.4 H ₂ Miktarı	44
4.1.2.5 C ₂ H ₂ Miktarı.....	46

4.2 Optimize Edilen PDKÇ Parametreleri ile Cu Tozların Karbon Kaplanması ve Oluşan Yapının Karakterizasyonu.....	48
4.3 Karbon Kaplı Cu tozlar Kullanılarak Elde edilen Kompozitlerin Karakterizasyon Bulguları.....	49
4.4 Mekanik Test Bulguları.....	52
4.4.1 Basma Testi Bulguları.....	52
4.4.2 Çekme Testi Bulguları	54
4.5 Sinterlenmiş Numunelerin Mekanik Test Öncesi ve Sonrası Yapısal Karakterizasyonu.....	59
4.6 Termal Test Bulguları	61
5. SONUÇLAR VE GELECEK ÇALIŞMA ÖNERİLERİ	65
KAYNAKLAR	67



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 : Grafen-Cu kompozit oluşturma yöntemlerinin şematik gösterimi Titreşimli akış oluşumu.....	4
Şekil 2.2: a) Grafen-Cu üretim yönteminin şematik çizimi b) Sentezlenen Grafen-Cu tozlarının TEM görüntüleri c) Grafen-Cu tozların XRD sonuçları d) Grafen-Cu tozlarının Raman Spektroskopisi sonuçları e) Grafen-Cu tozlarının DSC ve TGA sonuçları.....	5
Şekil 2.3: a) Grafen-Cu üretim yönteminin şematik çizimi ve her bir üretim basamağında numunelerin SEM görüntüleri b) Sentezlenen Grafen-Cu tozlarının Raman Spektroskopisi sonuçları c) Grafen- Cu numunelerinin çekme testi sonucundaki gerilim-gerinim grafığı d) Grafen-Cu numunelerinin çekme testi sonrası kırılma yüzeyine ait SEM görüntüsü.....	6
Şekil 2.4: a) Grafen-Cu üretim yönteminin şematik çizimi b) Sentezlenen Grafen-Cu tozlarına ait TEM görüntüsü c) Sentezlenen Grafen- Cu tozlarının Raman Spektroskopisi sonuçları d) Grafen-Cu numunelerinin çekme testi sonucundaki gerilim-gerinim grafığı e) Cu numunelerinin çekme testi sonrası kırılma yüzeyine ait SEM görüntüsü f) Grafen-Cu numunelerinin çekme testi sonrası kırılma yüzeyine ait SEM görüntüsü.....	7
Şekil 2.5: a) CNT-Cu üretim yönteminin şematik çizimi b) Sentezlenen CNT-Cu tozlarına ait SEM ve TEM görüntüsü c) Literatürden yola çıkılarak hazırlanmış CNT-Cu ve Grafen-Cu kompozitlerinin katkı malzemesinden dolayı malzeme özelliklerindeki artışların karşılaştırılması için hazırlanmış grafikler.....	8
Şekil 2.6: a) Grafen-Cu üretim yönteminin şematik çizimi b) İstridye yapıya ve sentezlenen Grafen-Cu kompozitin kesit alanına ait SEM görüntüsü c) Sentezlenen Grafen-Cu kompozitin kesit alanına ait TEM görüntüsü d) Cu numunelerinin çekme testi sonrası kırılma yüzeyine ait SEM görüntüsü e) Grafen-Cu numunelerinin çekme testi sonrası kırılma yüzeyine ait SEM görüntüsü f) Mekanik ve elektriksel özelliklerdeki iyileşme mekanizmasının şematik çizimi.....	9
Şekil 2.7: a) Grafen-Cu üretim yönteminin şematik çizimi b) Sentezlenen Grafen-Cu tozlarına ait TEM görüntüsü c) Sentezlenen Grafen- Cu tozlarının Raman Spektroskopisi sonuçları.....	10
Şekil 2.8: Elektrokimyasal yöntemle Grafen-Cu tozlarının sentezini gösteren şematik çizim.....	10

Şekil 2.9:	a) Grafen-Cu üretim yönteminin şematik çizimi ve sentezlenen Grafen-Cu tozlarına ait SEM görüntüsü b) Sentezlenen Grafen-Cu tozlarına ait TEM görüntüsü c) Sentezlenen Grafen-Cu tozlarının Raman Spektroskopisi sonuçları d) Cu ve Grafen-Cu numunelerinin tane boyutlarını gösteren SEM görüntüsü e) Cu ve Grafen-Cu numunelerinin çekme testi sonucundaki mekanik özelliklerinin değerleri f) Cu ve Grafen-Cu numunelerinin çekme testi sonrası kırılma yüzeyine ait SEM görüntüsü.....	11
Şekil 2.10:	a) Grafen-Cu üretim yönteminin şematik çizimi b) Sentezlenen Grafen-Cu tozlarına ait SEM görüntüsü c) Sentezlenen Grafen-Cu tozlarının Raman Spektroskopisi sonuçları d) Grafen-Cu numunelerinin sürtünme testi sonrasında yüzeyinden alınan Raman Spektroskopisi sonuçları.....	12
Şekil 2.11:	a) Üretilen Grafit-Cu numunesinin kesitine ait SEM ve EDS görüntüsü b) Ağırlıkça %1 ve % 2,5 grafit içeren numunelerin tane yapısını gösteren OM görüntüleri.....	12
Şekil 2.12:	a) Grafen-Cu üretim yönteminin şematik çizimi ve sentezlenen Grafen Cu tozlarına ait SEM görüntüsü ve Raman Spektroskopisi sonucu b) Cu ve Grafen-Cu numunelerinin çekme testi sonucundaki gerilim-gerinim grafikleri c) Cu ve Grafen-Cu numunelerinin tane boyutlarını gösteren SEM görüntüsü d) 1Cu ve Grafen-Cu numunelerinin çekme testi sonrası kırılma yüzeyine ait SEM görüntüsü.....	13
Şekil 3.1:	Tezin metodolojisinin akış şeması.....	15
Şekil 3.2:	Deneylerde kullanılan işlem görmemiş a) 1 µm küresel (1S) b) 44 µm dentritik (44D) Cu tozlara ait SEM görüntüleri.....	16
Şekil 3.3:	a) Grafen sentezi için kullanılan PDKBÇ fırını b) Grafen sentezi için deneylerde kullanılan Cu toz ve folyoların yerleşimi.....	17
Şekil 3.4:	15 dk H ₂ plazma temizliği sonrasında tozlardaki renk farklılığı...	18
Şekil 3.5:	Deneylerde kullanılan kuvars kayıkçıklar.....	21
Şekil 3.6:	Bakır folyo kullanılarak kayıkçık üretimi.....	22
Şekil 3.7:	a) Bakır kayıkçık kullanılarak sentezlenen karbon kaplı bakır tozların ve b) Deneyde kullanılan bakır kayıkçık tabanının oksitleme sonrası OM görüntüsü.....	22
Şekil 3.8:	(a)300 MPa ve (b)600 MPa uygulanarak üretilen basma numuneleri.....	24
Şekil 3.9:	(a) 300 MPa ve (b) 400 MPa uygulanarak üretilen basma numunelerinin yüzeylerinin optik mikroskop görüntüleri.....	24
Şekil 3.10:	Basma testi numunelerinin üretiminin şematik gösterimi.....	25
Şekil 3.11:	Çekme testi numunelerinin üretiminin şematik gösterimi.....	25
Şekil 4.1:	Büyütme süresi çalışmalarına ait (a) Referans folyodan transfer edilen karbon filminden alınan Raman spektrumları (Raman Spektrumları G pikine göre normalize edilerek düzenlenmiştir.) (b) Oksitleme çalışmaları sonrasında numune yüzeyinden alınan OM görüntüleri (Ölçü çizgisi: 200 µm).....	33

Şekil 4.2:	Plazma gücü çalışmalarına ait (a) Referans folyodan transfer edilen karbon filminden alınan Raman spektrumları (Raman Spektrumları G pikine göre normalize edilerek düzenlenmiştir.) (b) Oksitleme çalışmaları sonrasında numune yüzeyinden alınan OM görüntüleri (Ölçü çizgisi: 200 µm).....	35
Şekil 4.3:	Farklı Ar miktarları çalışmalarına ait (a) Referans folyodan transfer edilen karbon filminden alınan Raman spektrumları (Raman Spektrumları G pikine göre normalize edilerek düzenlenmiştir.) (b) Oksitleme çalışmaları sonrasında numune yüzeyinden alınan OM görüntüleri (Ölçü çizgisi: 200 µm).....	36
Şekil 4.4:	Farklı H2 miktarları çalışmalarına ait (a) Referans folyodan transfer edilen karbon filminden alınan Raman spektrumları (Raman Spektrumları G pikine göre normalize edilerek düzenlenmiştir.) (b) Oksitleme çalışmaları sonrasında numune yüzeyinden alınan OM görüntüleri (Ölçü çizgisi: 200 µm).....	38
Şekil 4.5:	Farklı CH4 miktarları çalışmalarına ait (a) Referans folyodan transfer edilen karbon filminden alınan Raman spektrumları (Raman Spektrumları G pikine göre normalize edilerek düzenlenmiştir.) (b) Oksitleme çalışmaları sonrasında numune yüzeyinden alınan OM görüntüleri (Ölçü çizgisi: 200 µm).....	39
Şekil 4.6:	Büyütme süresi çalışmalarına ait (a) Referans folyodan transfer edilen karbon filminden alınan Raman spektrumları (Raman Spektrumları G pikine göre normalize edilerek düzenlenmiştir.) (b) Oksitleme çalışmaları sonrasında numune yüzeyinden alınan OM görüntüleri (Ölçü çizgisi: 200 µm)	41
Şekil 4.7:	Plazma gücü çalışmalarına ait (a) Referans folyodan transfer edilen karbon filminden alınan Raman spektrumları (Raman Spektrumları G pikine göre normalize edilerek düzenlenmiştir.) (b) Oksitleme çalışmaları sonrasında numune yüzeyinden alınan OM görüntüleri (Ölçü çizgisi: 200 µm)	42
Şekil 4.8:	Farklı Ar miktarları çalışmalarına ait (a) Referans folyodan transfer edilen karbon filminden alınan Raman spektrumları (Raman Spektrumları G pikine göre normalize edilerek düzenlenmiştir.) (b) Oksitleme çalışmaları sonrasında numune yüzeyinden alınan OM görüntüleri (Ölçü çizgisi: 200 µm).....	43
Şekil 4.9:	Farklı H2 miktarları çalışmalarına ait (a) Referans folyodan transfer edilen karbon filminden alınan Raman spektrumları (Raman Spektrumları G pikine göre normalize edilerek düzenlenmiştir.) (b) Oksitleme çalışmaları sonrasında numune yüzeyinden alınan OM görüntüleri (Ölçü çizgisi: 200 µm).....	45
Şekil 4.10:	Farklı C ₂ H ₂ miktarları çalışmalarına ait (a) Referans folyodan transfer edilen karbon filminden alınan Raman spektrumları (Raman Spektrumları G pikine göre normalize edilerek düzenlenmiştir.) (b) Oksitleme çalışmaları sonrasında numune yüzeyinden alınan OM görüntüleri (Ölçü çizgisi: 200 µm).....	46
Şekil 4.11:	(a, b,f,g) Farklı büyütme oranlarında Cu tozlarından büyütme öncesi sonrası (c,h,i) sonrası alınan SEM görüntüleri (d) büyütme	

	sonrası alınan TEM görüntüsü (e,i) Doğrudan Cu toz üzerinden ve referans folyodan alınmış olan Raman Spektrumu.....	49
Şekil 4.12:	Grafensiz ve grafenli 1S ve 44D Cu tozlar kullanılarak elde edilen kompozitlerin tane yapılarını gösteren OM görselleri.....	50
Şekil 4.13:	1S-GCu tozlarından üretilmiş numunenin a) FIB prosesine ait SEM görüntüleri b) FIB sonucu elde edilen numunenin TEM görüntüleri.....	51
Şekil 4.14:	Grafenin artan sıcaklıkla birlikte kompozit mikroyapısına etkisinin şematik gösterimi.....	52
Şekil 4.15:	Grafensiz ve grafenli 1S ve 44D Cu tozlardan üretilen numunelerin basma numunelerinin test sonrası fotoğrafları.....	52
Şekil 4.16:	Grafenli ve grafensiz 1S ve 44D Cu tozlardan elde edilen numunelere ait farklı sıcaklıklarda basma deneyleri gerilim-gerinim grafikleri kıyaslamaları.....	53
Şekil 4.17:	Grafensiz ve grafenli 1S ve 44D Cu tozlardan üretilen numunelerin çekme testi sonrası fotoğrafları.....	54
Şekil 4.18:	Grafensiz ve Grafenli 1S ve 44D Cu tozlardan elde edilen numunelere ait farklı sıcaklıklarda çekme deneyleri gerilim-gerinim grafikleri kıyaslamaları.....	55
Şekil 4.19:	a) Bakır toz üzerine Grafen kaplanmasının kesit görüntüsünün şematik gösterimi b) Bakır tozun çeyrek kısmında kesitte grafen kaplanmasının şematik çizimi.....	58
Şekil 4.20:	Cu tozlar kullanılarak elde edilen kompozitlerin deforme edilmemiş ve edilmiş tane yapılarını gösteren OM görselleri (Ölçü çizgisi: 20 μ m).....	59
Şekil 4.21:	1S Grafensiz ve grafenli Cu tozlardan üretilen çekme numunelerinin farklı sıcaklıklardaki testlerden sonra kırılma yüzeyleri.....	60
Şekil 4.22:	44D grafensiz ve grafenli Cu tozlardan üretilen çekme numunelerinin farklı sıcaklıklardaki testlerden sonra kırılma yüzeyleri.....	60
Şekil 4.23:	1S ve 44D GCu tozlardan üretilen çekme numunelerinin farklı sıcaklıklardaki testlerden sonra kırılma yüzeyleri.....	61
Şekil 4.24:	Grafensiz ve grafenli 1S ve 44D Cu tozlardan üretilen numunelerin termal difüzyon hızı sonuç grafikleri.....	63

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1: Deneyleerde kullanılan Cu tozlar	16
Çizelge 3.2: Üretilen numunelerde, presleme sırasında uygulanan yük ve üretilen numunelerin yoğunluk değerleri.....	23
Çizelge 4.1: CH ₄ ile farklı parametreler çalışılarak tamamlanan deney setleri	34
Çizelge 4.2: Büyütme süresi çalışmalarına ait Raman spektroskopisi sonuçlarındaki piklerin I _G /I _D ve I _{2D} /I _G oranları	36
Çizelge 4.3: Plazma Gücü çalışmalarına ait Raman spektroskopisi sonuçlarındaki piklerin I _G /I _D ve I _{2D} /I _G oranları	38
Çizelge 4.4: Ar miktarı çalışmalarına ait Raman spektroskopisi sonuçlarındaki piklerin I _G /I _D ve I _{2D} /I _G oranları	39
Çizelge 4.5: H ₂ miktarı çalışmalarına ait Raman spektroskopisi sonuçlarındaki piklerin I _G /I _D ve I _{2D} /I _G oranları	41
Çizelge 4.6: CH ₄ miktarı çalışmalarına ait Raman spektroskopisi sonuçlarındaki piklerin I _G /I _D ve I _{2D} /I _G oranları	42
Çizelge 4.7: C ₂ H ₂ ile farklı parametreler çalışılarak tamamlanan deney setleri	43
Çizelge 4.8: Büyütme süresi çalışmalarına ait Raman spektroskopisi sonuçlarındaki piklerin I _G /I _D ve I _{2D} /I _G oranları	45
Çizelge 4.9: Plazma Gücü çalışmalarına ait Raman spektroskopisi sonuçlarındaki piklerin I _G /I _D ve I _{2D} /I _G oranları	46
Çizelge 4.10: Ar miktarı çalışmalarına ait Raman spektroskopisi sonuçlarındaki piklerin I _G /I _D ve I _{2D} /I _G oranları	47
Çizelge 4.11: H ₂ miktarı çalışmalarına ait Raman spektroskopisi sonuçlarındaki piklerin I _G /I _D ve I _{2D} /I _G oranları	49
Çizelge 4.12: C ₂ H ₂ miktarı çalışmalarına ait Raman spektroskopisi sonuçlarındaki piklerin I _G /I _D ve I _{2D} /I _G oranları	50
Çizelge 4.13: Cu folyolar için optimize edilmiş olan proses parametreleri	51
Çizelge 4.14: 15 g Cu toz için optimize edilmiş olan proses parametreleri.....	52
Çizelge 4.15: 1S Cu tozlardan elde edilen yapıların yoğunluk değerleri.....	55
Çizelge 4.16: Grafensiz ve grafenli 1S ve 44D Cu tozlardan üretilen numunelerin akma dayanımı (σ_a) ve %30 gerinimdeki gerilim ($\sigma_{%30}$) değerleri	59
Çizelge 4.17: Grafensiz ve grafenli 1S ve 44D Cu tozlardan üretilen numunelerin akma dayanımı (σ_a), elastik modülü (E) ve çekme dayanımı (σ_{UTS}) değerleri.	61
Çizelge 4.18: Farklı kalınlıkta grafen yapılar için hesaplanan hacimce yüzde katkı oranı değerleri	63
Çizelge 4.19: Grafensiz ve grafenli 1S ve 44D Cu tozlardan üretilen numunelerin termal difüzyivite (α) değerleri	69
Çizelge 4.20: 25 °C için literatürden alınan termal difüzyivite, yoğunluk ve ısı sığası değerleriyle hesaplanmış ve tez çalışması kapsamında grafensiz ve grafenli 1S Cu tozlardan elde edilen numunelerin termal iletkenlik değerleri	71



KISALTMALAR

Cu	: Bakır
G	: Grafen
GO	: Grafen Oksit
KBÇ	: Kimyasal Buhardan Çöktürme
RGO	: İndirgenmiş Grafen Oksit
PDKBÇ	: Plazma Destekli Kimyasal Buhardan Çöktürme
OM	: Optik Mikroskop
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopi
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopi
LFA	: Lazer Flaş Analizi
GCu	: Grafen Enkapsüle Edilmiş Bakır Tozlar



SEMBOL LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
α	Termal difüzyivite
c_p	Sabit basınçta özgül ısı
E	Young modülü
k	Isıl iletim katsayısı
P	Basınç
σ	Gerilim



1. GİRİŞ

Grafen takviyeli bakır (Grafen-Cu) kompozitler, son yıllarda bakıra göre iyileşmiş mekanik, elektriksel ve termal özellikleri nedeniyle ilgi görmektedir. Bu kompozitler, yüksek elektrik iletkenliği, etkili termal yönetim yetenekleri, mekanik dayanıklılık ve düşük ağırlık gibi özelliklere sahip olmaları ile elektronik endüstrisi, havacılık ve otomotiv gibi birçok alanda çeşitli uygulamalarda büyük potansiyele sahiptir.

Grafen-Cu kompozitlerin sentezlenmesi için en sık kullanılan yöntem, Hummer metodu ve türevleriyle oluşturulan grafen yaprakçıklarının Cu tozlarıyla karıştırılması, ardından presleme ve sinterleme işlemlerinden geçirilmesidir. Ancak, grafen yapraklarının morfolojisinin kontrolü, Cu matrisi içinde homojen dağılımın sağlanması ve güçlü bir arayüzün oluşturulması gibi zorluklar bulunmaktadır. Bu da oluşturulan kompozitin özelliklerinin tekrarlanabilirliğini negatif yönde etkilemektedir.

Bu zorlukların aşılmasında, son zamanlarda, bakır tozlarının Kimyasal Buhar Biriktirme (KBC) yöntemi ile grafen kaplanmasına yönelinmiştir. Ancak, KBC yöntemiyle Cu tozlarının yüzeyinde grafen büyütme, hidrokarbon parçalanması için gereken yüksek sıcaklık nedeniyle tozların birleşmesine veya boyun vermesine neden olan zorluklar ortaya çıkarmaktadır.

Bu çalışmada, düşük sıcaklıkta plazma destekli KBC yöntemi ile Cu tozların grafen ile kaplanması çalışılmıştır. Bu tozlardan daha sonra presleme ve sinterleme işlemleri ile Grafen-Cu kompozitleri üretilerek; grafenin, mikroyapı, mekanik ve termal özelliklere olan etkileri araştırılmıştır.



2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Grafen ve Üretim Yöntemleri

Grafen, karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesi yapması sonucunda oluşmuş altıgen kafes yapılı iki boyutlu bir nanomalzemedir[1].Yapısını oluşturan güçlü C-C bağları, hibritleşmemiş serbest elektronları ve düşük yoğunluklu oluşu grafene ve türevlerine yüksek mekanik özellik (380 HV sertlik[2], 130 GPa gerilme mukavemeti ve 1,2 TPa elastik modülü[3]), yüksek mukavemet/ağırlık oranı, yüksek yüzey alanı/hacim oranı ($d = 2,25 \text{ g/cm}^3$ ve yüzey alanı $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ [1]), yüksek termal ($4,8-5,3 \times 10^3 \text{ W/m.K}$ [4]) ve elektrik iletkenlik ($6 \times 10^3 \text{ S/m}$ [5]) gibi birçok özellik sağlamaktadır.

Grafen üretimi “yukarıdan aşağıya” (top-down) ve “aşağıdan yukarıya” (bottom-up) olarak iki yaklaşım altında sınıflandırılabilir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımıyla gerçekleştirilen Grafen üretim yöntemleri, Kimyasal Buhardan Çöktürme (KBÇ) yöntemiyle metal yüzeylerde büyüme [6-8] ve Silisyum Karbür (SiC) üzerine epitaksiyel büyüme [9] şeklinde örneklendirilebilir. Bu yöntemlerle Grafen üretimi sonucunda daha az katmanlı yapıda, geniş alanlı ve yüksek kalitede, elektriksel ve termal iletkenliği yüksek Grafen yapılar elde edilebilir [10-13].

Yukarıdan aşağıya yaklaşımıyla gerçekleştirilen Grafen üretim yöntemleri de kabaca sıvı fazlı ve katı fazlı üretim olarak iki gruba ayrılabilir [14-16]. Bu yöntemler görece düşük maliyetli yöntemlerdir. Grafitin elektrokimyasal eksfolasyonu[11] ve Grafen Oksit (GO) indirgenmesi[17] gibi yöntemlerle grafen sentezi sıvı fazlı üretim yöntemleri grubuna girmektedir. Sıvı fazlı üretim yöntemleriyle yüksek miktarlarda üretim yapmak mümkündür. Ancak bu yöntemlerle elde edilen grafen yaprakçıklarının kalitesi, morfoloji kontrolü (kalınlık, yanal büyüklük), yukarıda belirtilen “aşağıdan yukarıya” yöntemlerine göre düşüktür.

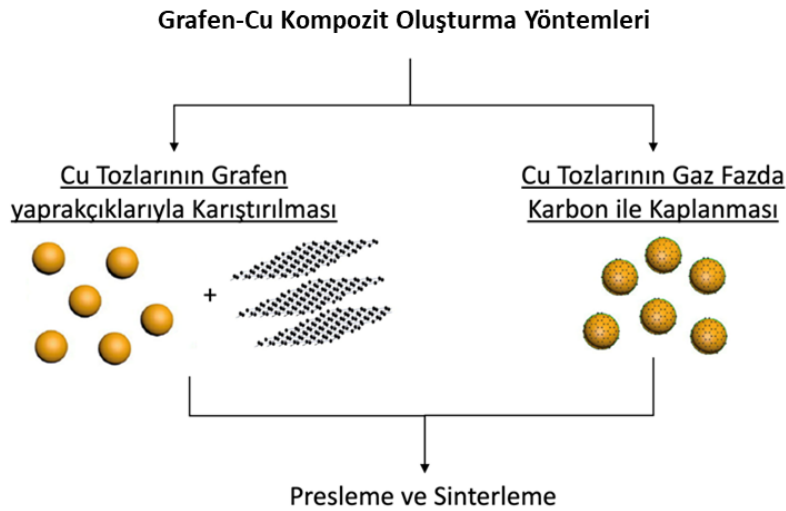
2.2 Grafen-Cu Kompozitler ve Üretim Yöntemleri

Grafen, ileri teknoloji uygulamalarının yanı sıra, yeni nesil kompozitlerin geliştirilmesinde takviye malzemesi olarak da oldukça ilgi çekmektedir. Bu yapılar

için en çok çalışılan metal matrislerden birisi de bakırdır (Cu). Bunun sebepleri; bakırın endüstride yaygın tercih edilmesi ve grafen büyütülmesinde en uygun alt taşlardan biri olmasıdır. Bu tez çalışması kapsamında da Grafen-Cu yapılar üzerinde durulacağı için literatür taramasında bu konu üzerinde yoğunlaşmıştır.

Grafen-Cu kompozitlerin sentezlenmesi için en sık kullanılan yöntem, Hummer metodu ve türevleriyle oluşturulan grafen yaprakçıklarının bakır tozlarıyla karıştırılması, ardından presleme ve sinterleme işlemlerinden geçirilmesidir. Ancak, grafen yapraklarının morfolojisinin kontrolü, Cu matrisi içinde homojen dağılımın sağlanması ve güçlü bir arayüzün oluşturulması gibi zorluklar bulunmaktadır. Bu da oluşturulan kompozitin özelliklerinin tekrarlanabilirliğini negatif yönde etkilemektedir.

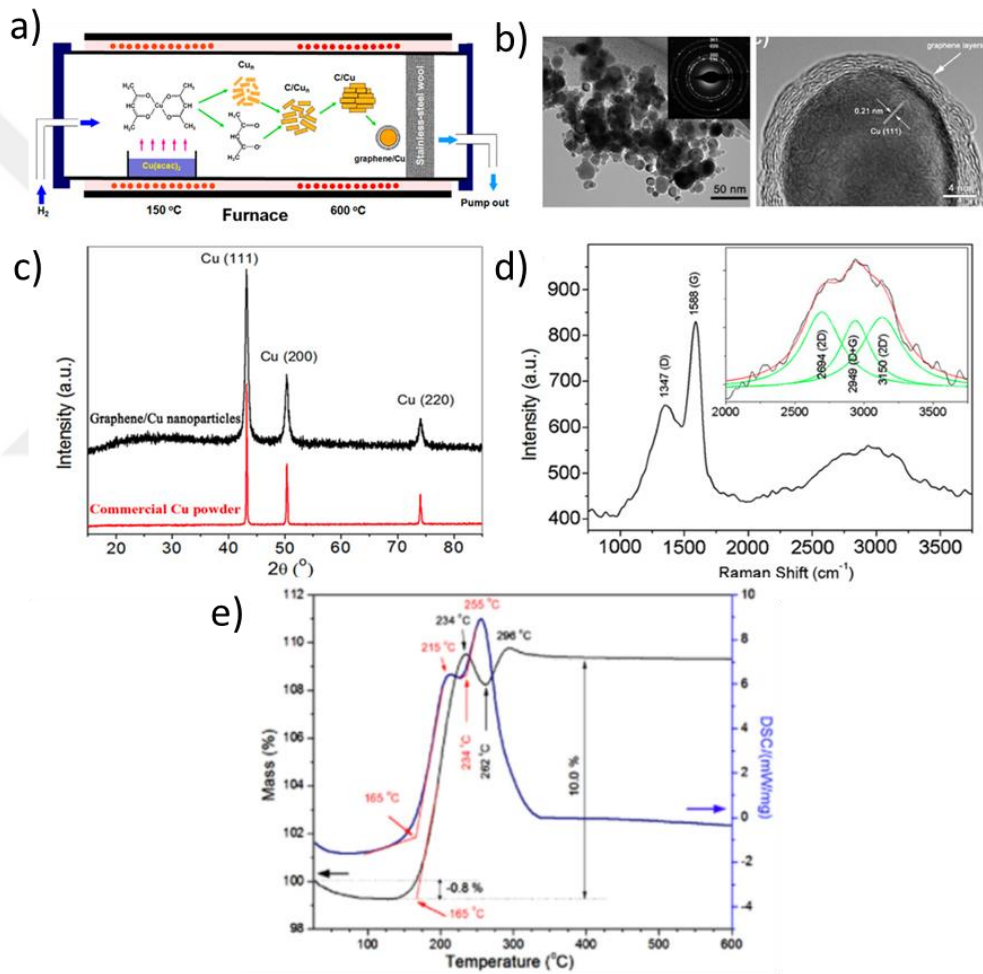
Bu zorlukların aşılmasında, son zamanlarda, bakır tozlarının Kimyasal Buhar Biriktirme (KBC) yöntemi ile grafen kaplanmasına yönelinmiştir. Ancak, KBC yöntemiyle bakır tozlarının yüzeyinde grafen büyütme, hidrokarbon parçalanması için gereken yüksek sıcaklık nedeniyle tozların birleşmesine veya boyun vermesine neden olan zorluklar ortaya çıkarmaktadır. Şekil 2.1’de bu iki ana başlık altında açıklanan yöntemler için şematik gösterim verilmiştir.



Şekil 2.1: Grafen-Cu kompozit oluşturma yöntemlerinin şematik gösterimi

2012 yılında yapılan bir çalışmada bakır nano parçacıklar metal organik KBC yöntemiyle 600 °C’de çok katmanlı grafen ile kapsüle edilerek gram mertebesinde üretilmiştir bu parçacıkların termal stabilite performansları ölçülmüştür. Bu çalışmada

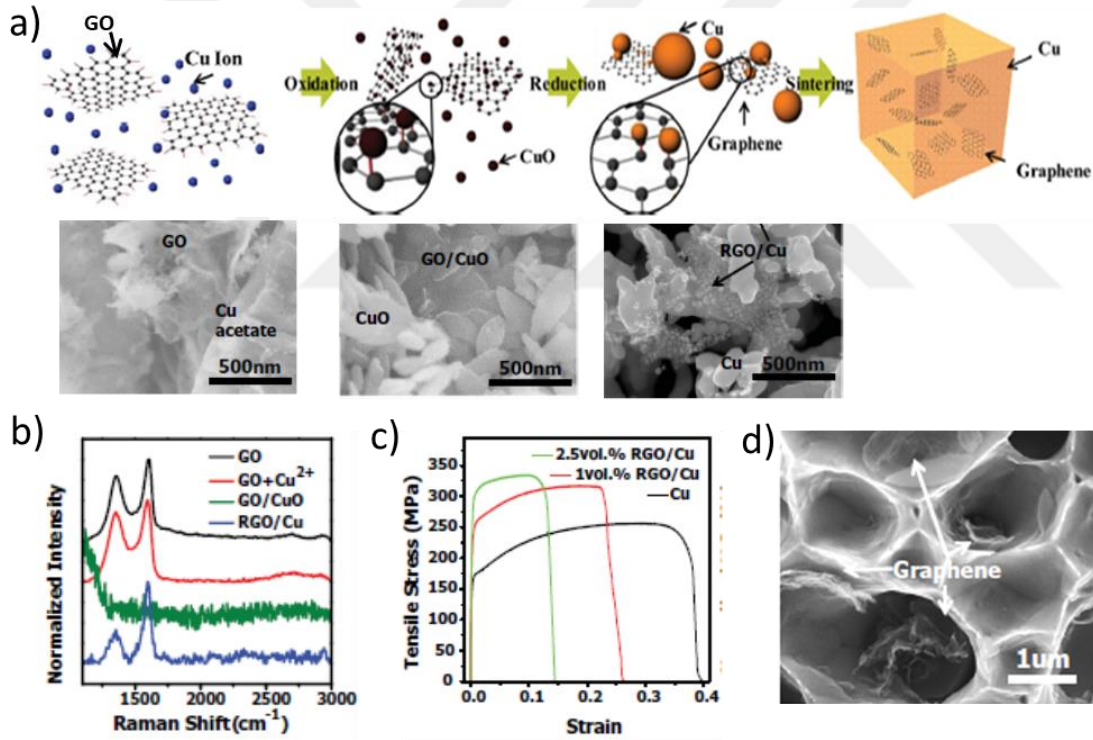
Cu toz ve karbon kaynağı olarak bakır (III) asetilasetonat tozları kullanılmıştır bu sayede çekirdek-kabuk yapıları elde edilmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetre ve Termogravimetrik analiz ile yapılan çalışmalarda bakır nano parçacıkların dışında bulunan grafen katmanının 160 °C'ye kadar atmosferik koşullarda termal stabilite sağladığı raporlanmıştır. Şekil 2.2'de ise bu çalışmaya ait genel üretim metodolojisi, TEM görüntüleri, Raman spektroskopi sonuçları ve XRD sonuçları gösterilmiştir. TEM görüntülerinde Cu parçacık üzerine kaplanmış grafen yapı görünmektedir. Raman spektroskopi sonuçlarındaki D, G ve 2D pikleri de grafen yapının kalitesi hakkında bilgi vermektedir [18].



Şekil 2.2: a) Grafen-Cu üretim yönteminin şematik çizimi b) Sentezlenen Grafen-Cu tozlarının TEM görüntüleri c) Grafen-Cu tozların XRD sonuçları d) Grafen-Cu tozlarının Raman Spektroskopisi sonuçları e) Grafen-Cu tozlarının DSC ve TGA sonuçları[18]

Daha sonra 2013'te yapılan başka bir çalışmada ise bakır iyonlarının ve grafen oksit tabakaları ile moleküler seviyede karıştırılmasının ardından indirgenmesi ile Grafen-Cu kompozit parçacıkları elde edilmiştir. Sonrasında sinterlenen bu tozların mekanik

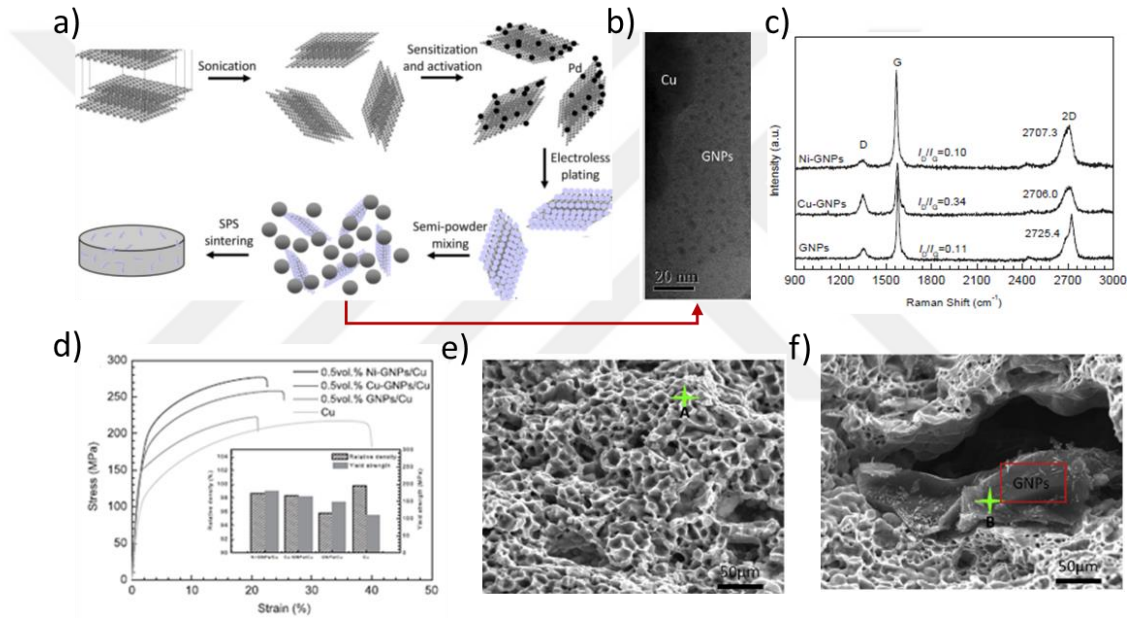
performansındaki artışın mekanizmaları araştırılmıştır. Önerilen bu yöntemin hem homojen dağılımı sağlayacağı hem de termal deformasyondan yapıyı koruyacağı öne sürülmüştür. Şekil 2.3 a’da gösterilen şematik çizim ve SEM görüntüleri izlenen yol ve yapı hakkında bilgi vermektedir. Oluşturulan yapıdaki grafenin yapısal analizi Raman spektroskopisi ile çalışılmış, spektrada karbon yapının varlığını gösteren D ve G pikleri gözlemlenmiştir (Şekil 2.3 b). Elde edilen kompozit yapının mekanik performansı çekme testiyle ölçülmüştür. Bu yöntemle üretilen Grafen-Cu kompozitlerin mekanik özelliklerinde %30 ile %80 arasında artış gözlemlenmiştir. Bu artış yapıda grafenin varlığının yanında grafen ve bakır arasında çok güçlü bir tutum olması durumuyla bağdaştırılmıştır. Bu doğrultuda yapılan DCB Kırılma testi ile adezyon enerjisi ölçümünde elde edilen sonucun yüksek olmasının (164 J/m^2) bu hipotezi doğruladığı raporlanmıştır [19].



Şekil 2.3: a) Grafen-Cu üretim yönteminin şematik çizimi ve her bir üretim basamağında numunelerin SEM görüntüleri b) Sentezlenen Grafen-Cu tozlarının Raman Spektroskopisi sonuçları c) Grafen-Cu numunelerinin çekme testi sonucundaki gerilim-gerinim grafiği d) Grafen-Cu numunelerinin çekme testi sonrası kırılma yüzeyine ait SEM görüntüsü [19]

2016 senesinde yapılan bir başka çalışmada, ilk aşamada bir başka metal tozu ile grafit parçacıklar karıştırılmasıyla grafen nano parçacık üretimi gerçekleştirilmiştir. Böylece Grafen-Cu kompozit yapılar oluşturulmuştur. Şekil 2.4 a’da bu prosesin

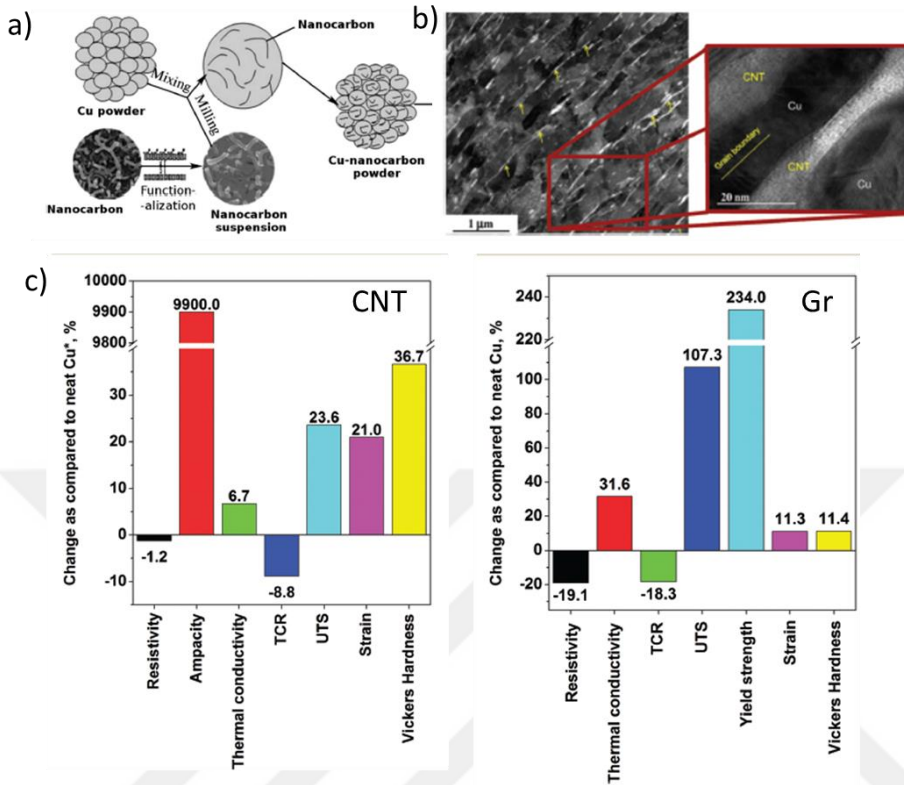
şematik gösterimi verilmiştir. Grafenin Cu yüzeyini ıslatma özelliğini geliştirmek üzere akımsız (electroless) kaplama işlemi yapılmıştır. Sonrasında bu ön yapı, Cu tozlar ile karıştırılarak Grafen-Cu kompozitler oluşturmuştur. Elde edilen Grafen-Cu tozların yapısal özellikleri karakterize edilmiştir. Grafen-Cu yapılara ait TEM görüntüsü ve Raman Spektroskopi spektrumu yapıdaki grafenin yarlılığı ve kalitesi hakkında bilgi vermiştir (Şekil 2.4 b ve c). Bu çalışmada elde edilen kompozit yapının mekanik performansı çekme testi ile ölçülmüştür. Gözlemlenen artış, Grafen-Cu arasındaki güçlü arayüz, grafenin homojen dağılımı ve grafenin genişlik/kalınlık (aspect) oranına bağlanmıştır. Bunun yanında grafenin yapı içindeki yöneliminin de önemli olduğu vurgulanmıştır [20].



Şekil 2.4: a) Grafen-Cu üretim yönteminin şematik çizimi b) Sentezlenen Grafen-Cu tozlarına ait TEM görüntüsü c) Sentezlenen Grafen-Cu tozlarının Raman Spektroskopisi sonuçları d) Grafen-Cu numunelerinin çekme testi sonucundaki gerilim-gerinim grafiği e) Cu numunelerinin çekme testi sonrası kırılma yüzeyine ait SEM görüntüsü f) Grafen-Cu numunelerinin çekme testi sonrası kırılma yüzeyine ait SEM görüntüsü [20]

2017 yılında yapılan bir başka çalışmada, Karbon Nanotüp (CNT)- Cu kompozit üretimi ve bu kompozit yapının özellikleri üzerine çalışılmıştır. CNT'ler Cu tozlar ile mekanik olarak karıştırılmış ve sonrasında bu karışım kompakt hale getirilmiştir. Elde edilen yapının SEM ve TEM görüntüleri Şekil 2.5 b'de verilmiştir. Bu çalışma kapsamında raporlanan malzeme özelliklerindeki iyileşmeler literatürde Grafen-Cu kompozitlerle yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Bu

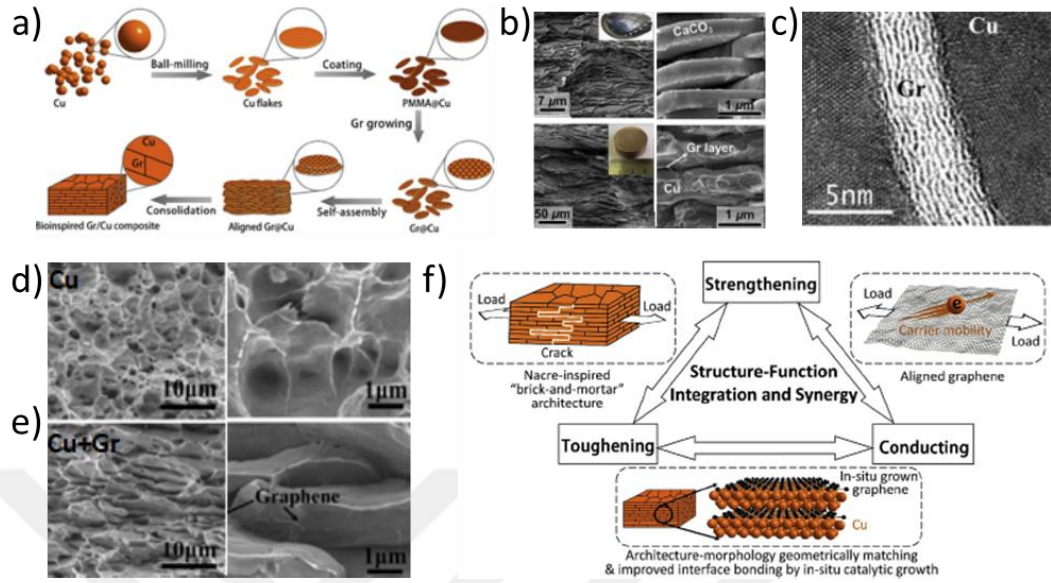
karşılaştırma sonucunda tek katmanlı veya tek katmana yakın grafen yapıların mekanik özellik açısından daha avantajlı olduğu raporlanmıştır [21].



Şekil 2.5: a) CNT-Cu üretim yönteminin şematik çizimi b) Sentezlenen CNT-Cu tozlarına ait SEM ve TEM görüntüsü c) Literatürden yola çıkılarak hazırlanmış CNT-Cu ve Grafen-Cu kompozitlerinin katkı malzemesinden dolayı malzeme özelliklerindeki artışların karşılaştırılması için hazırlanmış grafikler [21]

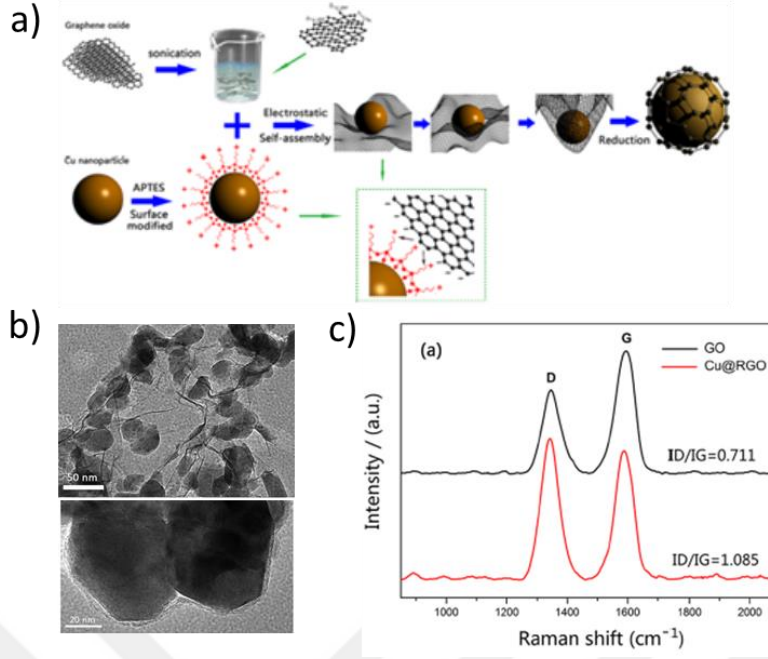
Aynı sene yapılan bir başka çalışmada doğadan esinlenen istiridye yapıda (Şekil 2.6 b) Grafen-Cu kompozitlerin üretimi üzerine odaklanılmıştır. Bu çalışmada amaç, elektriksel iletkenliğinin iyileştirilmesi ve aynı zamanda mekanik özelliklerden kayıp yaşanmaması için bir iyileştirme yapmaktır. Bu amaç doğrultusunda sentezlenecek Grafen-Cu kompozitinin doğadan esinlenilerek istiridye yapıda olması üzerinde çalışılmıştır. İstiridye yapının oluşturulması için Cu tozlar PMMA ile mekanik olarak karıştırılmış, sonrasında numune sinterlenirken, yüksek sıcaklıkta PMMA'nın katı karbon kaynağı olarak grafen oluşturması, böylece katmanlar halinde kompozit yapının hazırlanması sağlanmıştır. Şekil 2.6 b ve c'de elde edilen Grafen-Cu kompozit yapıya ait SEM ve TEM görüntüleri gösterilmiştir. Bu şekilde grafenin yerinde (in-situ) büyütülmesinin, bakır ile grafen arasında güçlü bir arayüz sağladığı raporlanmıştır. Yapıda grafenin olması mekanik performansı artırmıştır. Buna ek

olarak her bir katman boyunca grafenin olması ile elektriksel iletkenliğin de arttığı raporlanmıştır (Şekil 2.6 f) [12].



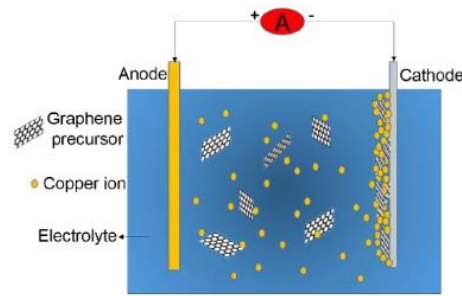
Şekil 2.6: a) Grafen-Cu üretim yönteminin şematik çizimi b) İstiridye yapıya ve sentezlenen Grafen-Cu kompozitin kesit alanına ait SEM görüntüsü c) Sentezlenen Grafen-Cu kompozitin kesit alanına ait TEM görüntüsü d) Cu numunelerinin çekme testi sonrası kırılma yüzeyine ait SEM görüntüsü e) Grafen-Cu numunelerinin çekme testi sonrası kırılma yüzeyine ait SEM görüntüsü f) Mekanik ve elektriksel özelliklerdeki iyileşme mekanizmasının şematik çizimi [12]

2018'de Zhang ve ark.²² tarafından yapılan çalışmada çözelti içinde fonksiyonelleştirilmiş Cu parçacıklar ve GO tabakaları karıştırılmış ve parçacıkların GO ile kaplanması sağlanmıştır. Kaplama işleminden sonra GO indirgenmiş ve böylece Grafen-Cu kompozit üretilmiştir. Elde edilen kompozit tozlara ait TEM görüntüleri Şekil 2.7 b'de, tozlardan alınan Raman spektroskopisi spektraları da Şekil 7 c'de verilmiştir. Spektralarda D ve G piklerinin olması kompozitte karbon yapının var olduğunu göstermektedir. Daha sonrasında bu çalışmada üretilen kompozitlerin sensör uygulamalarındaki performansları incelenmiş, Grafen-Cu kompozitinin sensör uygulamasında verimi arttırdığı raporlanmıştır [22].



Şekil 2.7: a) Grafen-Cu üretim yönteminin şematik çizimi b) Sentezlenen Grafen-Cu tozlarına ait TEM görüntüsü c) Sentezlenen Grafen-Cu tozlarının Raman Spektroskopisi sonuçları [22]

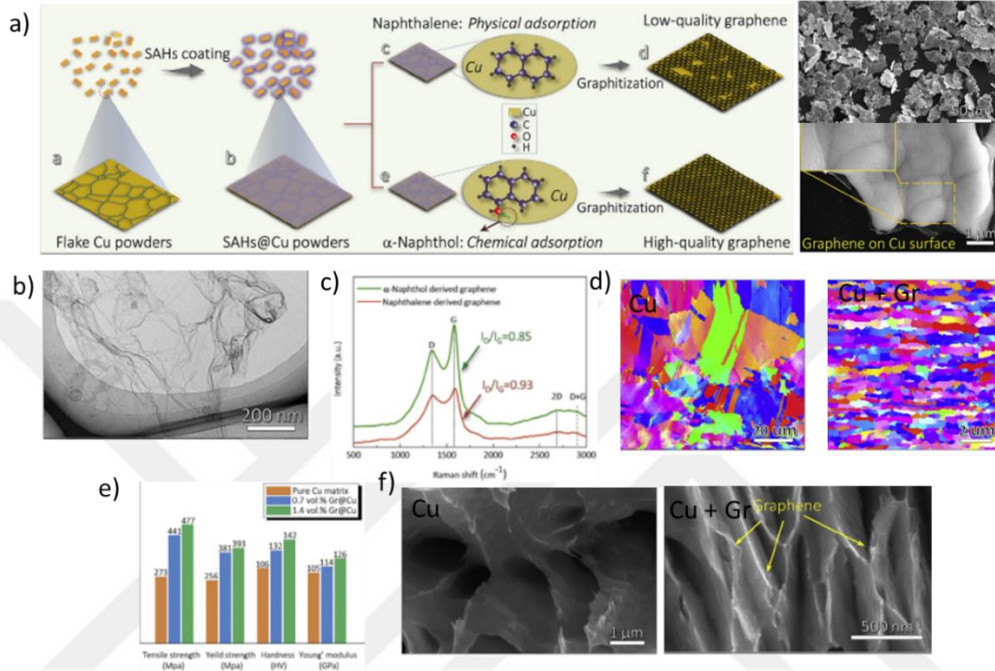
2018’de yapılan bir başka çalışmada ise Grafen-Cu kompozitlerin elektrokimyasal yöntemle üretilmesi üzerinde çalışılmıştır. Bu çalışmada düşük maliyet ve büyük ölçekte üretim hedeflense de kullanılan grafen süspansiyonun stabil olmaması, uygun yüzey aktifleştirici malzemenin bulunamaması ve üretimin kontrollü yapılamaması sebepleriyle bu yöntemin hâlâ geliştirilmekte olduğu raporlanmıştır. Şekil 2.8’de bu çalışmada kullanılan deney düzeneğinin şematik çizimi gösterilmiştir [23].



Şekil 2.8: Elektrokimyasal yöntemle Grafen-Cu tozlarının sentezini gösteren şematik çizim [23]

2019 yılında düşük maliyet ve kolay uygulanabilirlik amaçlayan bir yaklaşımla aromatik hidrokarbonlardan bakır parçacıklar üzerinde grafen büyütmesi yöntemi geliştirilmiştir. İlk aşamada naftalin ile kaplanan Cu tozlar, yüksek sıcaklıkta (900 °C) naftalinin bozunmasıyla grafen kaplanmış ve Grafen-Cu kompozitlerin oluşması

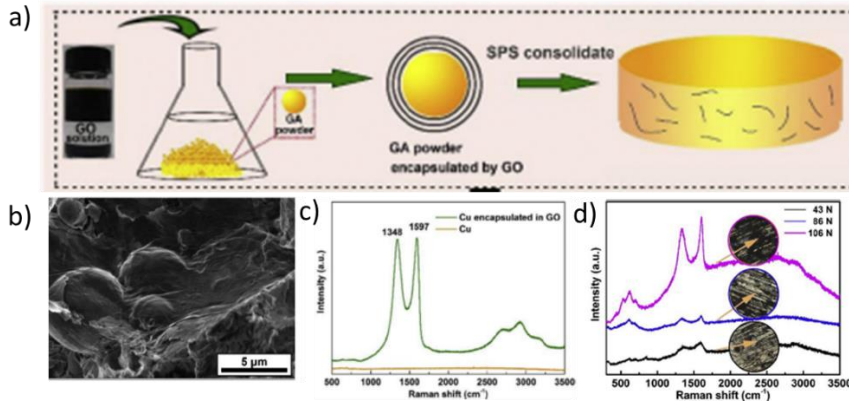
sağlanmıştır. Şekil 2.9 b ve c’de Grafen-Cu tozuna ait TEM görüntüsü ve Raman spektroskopisi sonuçları görülmektedir. Elde edilen yapının mekanik özelliklerinin çekme testi uygulanarak incelenmesinin yanında tane yapısı ve kırılma yüzeyleri de incelenmiştir. Mekanik özelliklerdeki iyileşme, yük transferi ve tane küçülmesi mekanizmalarıyla açıklanmıştır (Şekil 2.9) [24].



Şekil 2.9: a) Grafen-Cu üretim yönteminin şematik çizimi ve sentezlenen Grafen-Cu tozlarına ait SEM görüntüsü b) Sentezlenen Grafen-Cu tozlarına ait TEM görüntüsü c) Sentezlenen Grafen-Cu tozlarının Raman Spektroskopisi sonuçları d) Cu ve Grafen-Cu numunelerinin tane boyutlarını gösteren SEM görüntüsü e) Cu ve Grafen-Cu numunelerinin çekme testi sonucundaki mekanik özelliklerinin değerleri f) Cu ve Grafen-Cu numunelerinin çekme testi sonrası kırılma yüzeyine ait SEM görüntüsü [24]

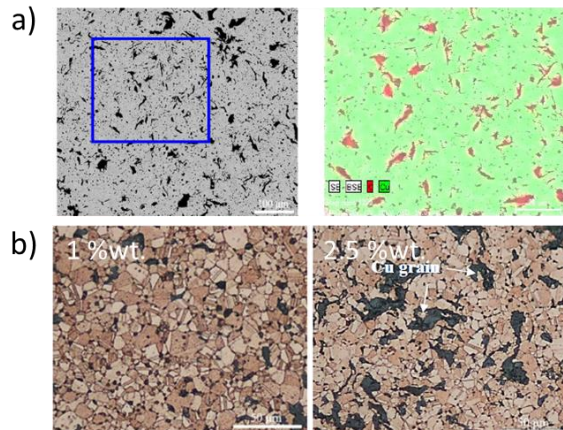
Aynı yıl yapılan bir başka çalışmada, çözelti içinde karıştırılan Cu ve GO parçacıklarından kompozit üretilmiş ve bu kompozitlerin sürtünme performansları incelenmiştir. Prosesin akış şeması Şekil 2.10 a’da gösterildiği gibidir. Bu karıştırma metoduyla üretilen yapıda Cu tozların ve GO parçacıklarının dağılımının homojen olduğu ve grafen ve Cu arasında güçlü bir arayüz olduğu sürtünme testi sonrasında Grafen-Cu kompozitinin yüzeyinden alınan Raman Spektroskopisi sonucunda gösterilmiştir (Şekil 2.10 b). Grafen-Cu tozlardan alınan Raman Spektroskopisi spektrasında olduğu gibi sürtünme testi sonrasında Grafen-Cu kompozitinin yüzeyinden alınan Raman spektroskopisi sonucunda da D ve G piklerinin olması kompozitin içinde karbon yapının olduğunu göstermiştir. Bu sonuç ile güçlü arayüz

hipotezi desteklenmiştir. Elde edilen sürtünme direncinin nedeni olarak da Grafen-Cu arasındaki güçlü arayüz gösterilmiştir [25].



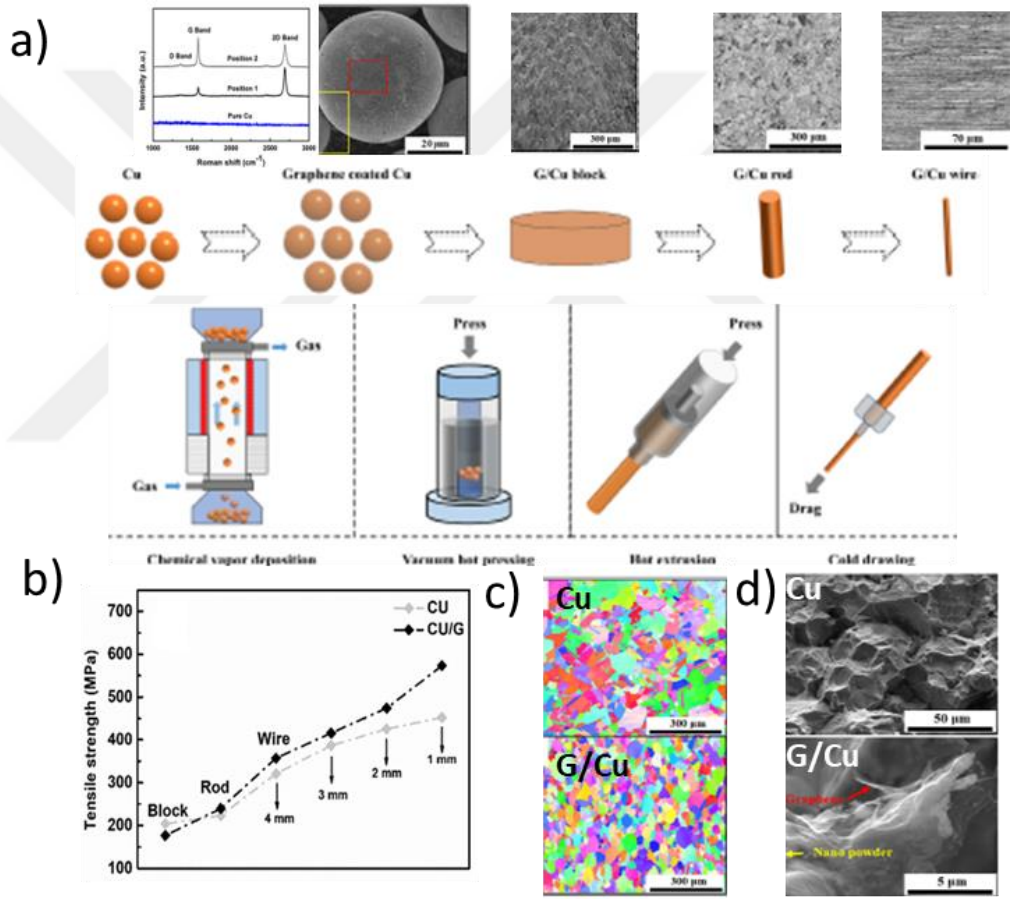
Şekil 2.10: a) Grafen-Cu üretim yönteminin şematik çizimi b) Sentezlenen Grafen-Cu tozlarına ait SEM görüntüsü c) Sentezlenen Grafen-Cu tozlarının Raman Spektroskopisi sonuçları d) Grafen-Cu numunelerinin sürtünme testi sonrasında yüzeyinden alınan Raman Spektroskopisi sonuçları [25]

2020 yılında yapılan bir çalışmada ise çözelti içinde farklı katkı oranlarında grafit kullanılarak Cu tozlarla mekanik karıştırma yapılmış ve elde edilen yapılar incelenmiştir. Şekil 2.11 a'da SEM görüntüsü ve bu görüntüden alınan EDS gösterilmiş ve yapıdaki grafitlerin yerleri belirlenmiştir. Grafit-Cu tozlardan elde edilen yapıların elektriksel iletkenliği ve sertliği incelenmiş ve sırasıyla elektriksel iletkenlikte %90 ve sertlik değerinde %80 mertebesinde saf Cu tozlardan elde edilen numuneye kıyasla artış raporlanmıştır. Bu artışın nedeni, grafit yapının bakırın tane sınırlarında tane büyümesini engellemesine bağlanmış ve Şekil 2.11 b'deki ağırlıkça %1 ve %2.5 katkılı kompozitlerden alınan optik mikroskop görüntüleri ile bu hipotez desteklenmiştir [26].



Şekil 2.11: a) Üretilen Grafit-Cu numunesinin kesitine ait SEM ve EDS görüntüsü b) Ağırlıkça %1 ve % 2,5 grafit içeren numunelerin tane yapısını gösteren OM görüntüleri[26]

Son olarak 2021 yılında yapılan çalışmada Dikey Akışkan Yataklı KBC ile Cu tozlar üzerinde grafen büyütülmüştür. Grafen-Cu tozlardan da sırasıyla blok, çubuk ve tel yapılar üretilmiştir (Şekil 2.12). Bu çalışma kapsamında grafenin elektriksel ve mekanik özelliklere etkileri incelenmiştir. Raman spektroskopisi spektrasından yüzeyin birkaç katman grafen kaplandığı (Şekil 2.12 a) ve grafenin yapıda homojen dağıldığı raporlanmıştır. Grafensiz ve grafenli Cu numuneler arasındaki tane yapısı farkı incelenmiştir. Çekme testiyle mekanik özellikler belirlenmiş ve kırılma yüzeyleri de incelenmiştir. Grafenli yapıda tanelerin daha küçük olduğu gözlemlenmiş, mekanik performansın bu yüzden arttığı tartışılmıştır [27].



Şekil 2.12: a) Grafen-Cu üretim yönteminin şematik çizimi ve sentezlenen Grafen-Cu tozlarına ait SEM görüntüsü ve Raman Spektroskopisi sonucu b) Cu ve Grafen-Cu numunelerinin çekme testi sonucundaki gerilim-gerinim grafikleri c) Cu ve Grafen-Cu numunelerinin tane boyutlarını gösteren SEM görüntüsü d) ¹Cu ve Grafen-Cu numunelerinin çekme testi sonrası kırılma yüzeyine ait SEM görüntüsü[27]

2.3 Özet ve Tezin Amacı

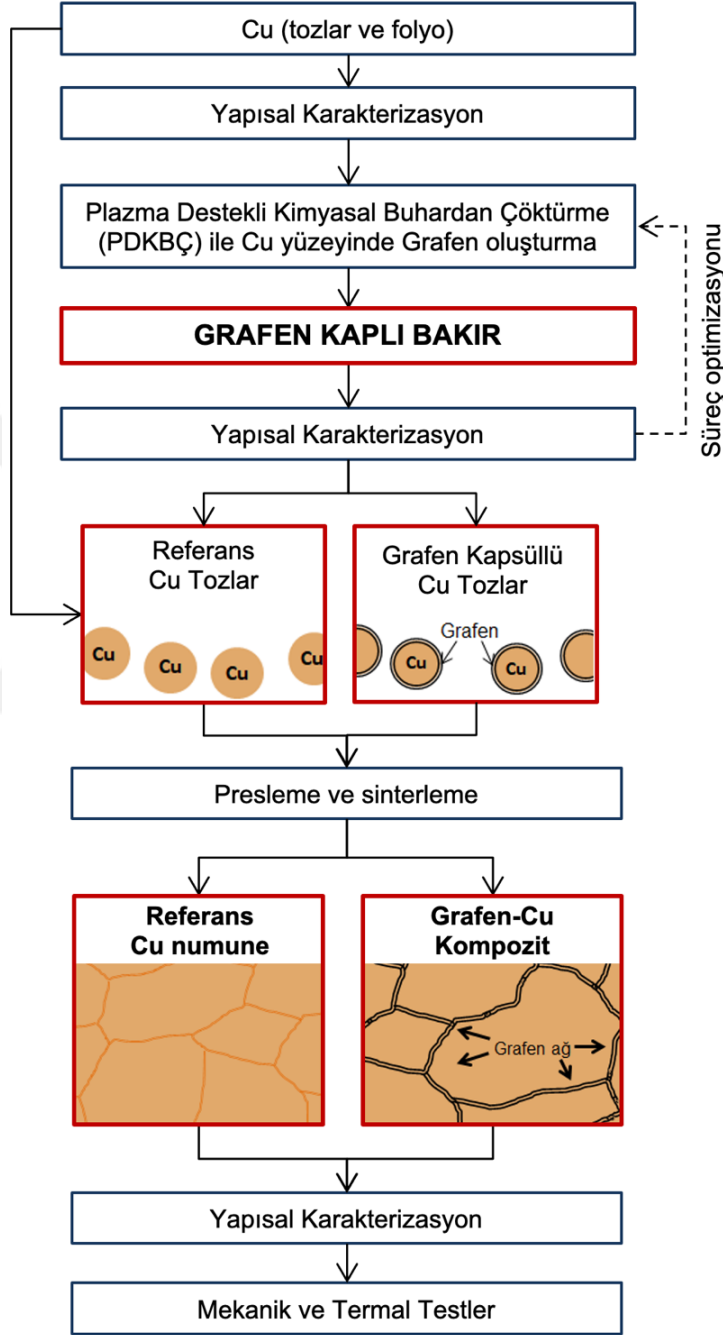
Bu tez çalışmasının ana amacı, grafenin üstün özelliklerinden büyük ölçeklerde, tekrarlanabilir ve verimli şekilde faydalanabilmek adına, grafen kapsüllü metal parçacıkların üretimi için yenilikçi bir yöntem geliştirmek ve bu parçacıklar ile geliştirilen kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerini çalışarak, grafen varlığının bu özelliklere olan etkilerini araştırmaktır.

Tez kapsamındaki amaçlar ve hedefler şu şekilde özetlenebilir:

- Homojen Grafen-Cu tozların kontrollü üretimi için yenilikçi, tekrarlanabilirliği yüksek bir yöntem geliştirilmesi. Bu kapsamda:
 - PDKBÇ sistemi kullanılarak Cu yüzeyinde homojen grafen kaplama oluşturulmasına yönelik proses parametrelerinin sistematik bir şekilde çalışılması
 - Oluşturulan yapıların OM, Raman Spektroskopisi, SEM ve TEM kullanılarak karakterizasyonu
 - Proses – Yapı ilişkisi kurularak homojen Grafen-Cu tozların oluşturulmasında optimize proses parametrelerinin belirlenmesi
- Belirlenen proses parametreleri kullanılarak elde edilen Grafen-Cu tozlardan presleme ve sinterleme ile Grafen-Cu kompozitlerin oluşturulması ve oluşturulan yapıların
 - Karakterizasyonu
 - Mekanik ve termal özelliklerinin belirlenmesi
 - Yapı – özellik ilişkisi kurularak, grafenin varlığının bu özellikler üzerine etkilerinin araştırılması

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

Bu tez kapsamında takip edilen metodoloji Şekil 3.1'deki akış şemasında özetlenmiştir.



Şekil 3.1: Tezin metodolojisinin akış şeması

3.1 Malzemeler

Çalışma sırasında üzerlerinde grafen büyütülmesi için hem bakır folyo (Alfa Aesar: 13382, 25 mikrometre kalınlığında ve %99.8 saflığına sahip) hem de 1 μm çapında küresel (Nanografi, %99,99 saflığına sahip) ve 44 μm çapında dentritik (Nanokar, %99,95 saflığına sahip) bakır tozlar kullanılmıştır.

Bakır Folyo

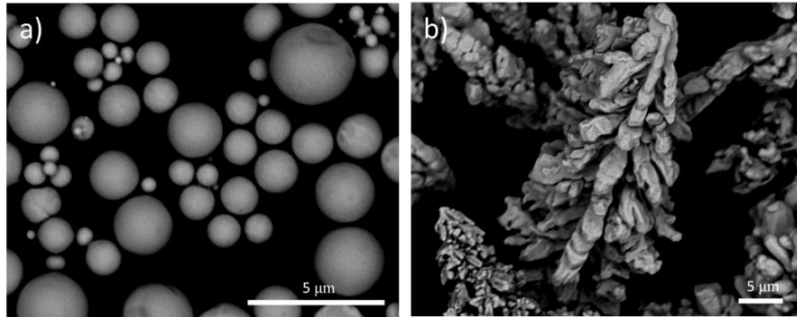
Bu çalışma sırasında bakır yüzey üzerinde, belirlenen PDKBÇ metodu doğrultusunda, grafen sentezi reçetesi optimizasyonu aşamasında sentezlenen grafen yapının karakterizasyonunda kullanılması amacıyla referans numune olarak toz numunelerin yanında temizlenmiş ve tavllanmış bakır folyolar (Alfa Aesar No: 13382) da PDKBÇ prosesine tabi tutulmuşlardır.

Bakır Tozlar

Çalışma sırasında iki farklı boyutta ve tipte ticari olarak satın alınmış Cu toz kullanılmıştır. Çizelge 3.1’de Cu tozlara ait bilgiler verilmiştir. Şekil 3.2’de ise işlem görmemiş Cu tozlara ait SEM görüntüleri gösterilmektedir.

Çizelge 3.1: Deneylerde kullanılan Cu tozlar

Numune Adı	Marka	Saflık	Boyut	Tip
1 S	Nanografi	%99,99	1 μm	Küresel
44 D	Nanokar	%99,95	44 μm	Dentritik

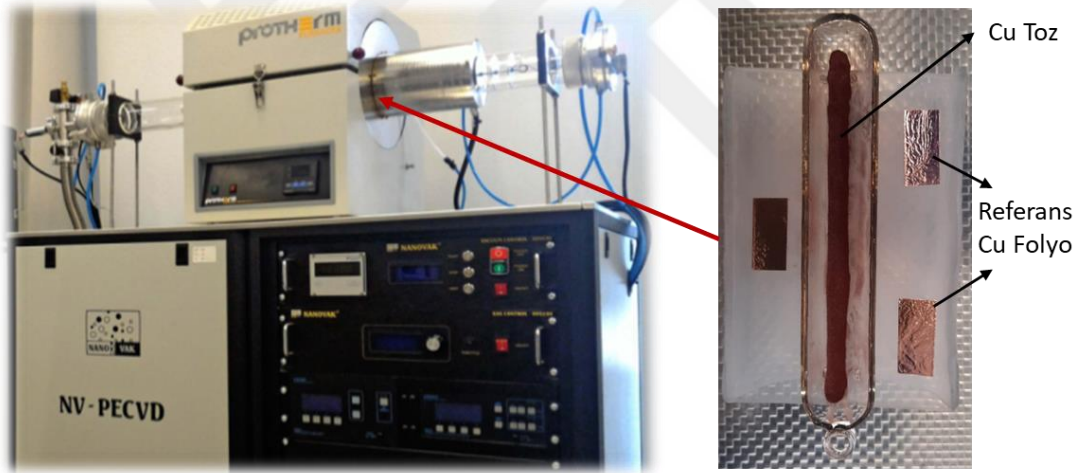


Şekil 3.2: Deneylerde kullanılan işlem görmemiş a) 1 μm küresel (1S) b) 44 μm dentritik (44D) Cu tozlara ait SEM görüntüleri

3.2 Yöntem

3.2.1 Cu üzerinde Grafen Üretimi için Plazma Destekli Kimyasal Buhardan Çöktürme Prosesi

Bakır yüzeyinde grafen oluşturulması için PDKBÇ metodu seçilmiştir. Şekil 3.3'te gösterilen PDKBÇ sistemi kullanılmıştır. PDKBÇ sistemleri genellikle plazma kaynağı, gaz ve vakumlanabilen ısıtma reaktörü olmak üzere üç temel bileşenden oluşmaktadır. Plazma kaynakları plazmayı oluşturan güç kaynağına göre sınıflandırılır. Bu kaynaklar genelde mikro dalga (MD), radyo frekansı (RF) ve doğrusal akım (DA) plazma kaynaklarıdır [28]. Bu tez çalışması kapsamında RF plazma kaynağı olan bir PDKBÇ reaktörü kullanılmıştır. Her deneyde fırına ön temizlik işlemi sonrası, tozlarla birlikte referans numune olarak Cu folyolar da Şekil 3.3 b'de gösterildiği gibi yerleştirilmiştir.



Şekil 3.3: a) Grafen sentezi için kullanılan PDKBÇ fırını b) Grafen sentezi için deneylerde kullanılan Cu toz ve folyoların yerleşimi

Numunelerin Ön temizlik prosesi:

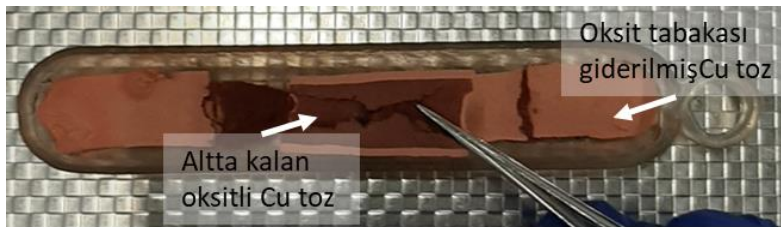
Hem Cu folyolar hem de Cu tozlar ön temizlik işlemlerine tabi tutulmuşlardır. Cu folyonun üzerinde ticari olarak alınmış halinde bulunan oksit önleyici tabakanın ve impürityelerin giderilmesi için asit ve organik çözeltilerle temizlik işlemi uygulanmıştır.

Ayrıca grafen büyümesini teşvik etmek amacıyla folyolar 1000 °C’de 1 saat hidrojen ve argon atmosferinde tavlansmıştır. Bu ön işlemler, yüzey kontaminasyonunu ve pürüzleri minimize ederek yüzeyde daha az çekirdeklenme oluşmasını ve böylece oluşan grafinin polikristalliğini azaltmayı amaçlar. Tavlama işlemi ise pürüzleri daha da azaltırken aynı zamanda rekristalizasyonun gerçekleşmesini sağlamıştır.

Ticari olarak satın alınmış Cu tozların doğal olarak sahip oldukları oksit tabakasının giderilmesi Cu toz yüzeyinde grafen büyütülebilmesi için gereklidir. Bu oksit tabakanın giderilmesi için literatürden yola çıkılarak asit çözeltisi temizliği [29] ve hidrojen plazma temizliği[30] yöntemleri üzerinde durulmuştur.

Asit çözeltisi temizliği yönteminde tozların üzerindeki oksit tabaka asetik asit (Sigma Aldrich, A6283-2.5L) ile giderilmiştir tozlar sonrasında distile su ile asitten arındırılmış ve kurutulmuştur. Ancak bu yöntemle temizlenen tozların henüz deneye hazırlık aşamasında tekrar yüksek derecede oksitlenmesinden dolayı bu yöntem faydalı olmamıştır.

İkinci yol olarak belirlenen hidrojen plazma temizliği için de süre ve plazma gücü gibi parametrelerin optimizasyonu üzerinde çalışılmıştır. Literatürden yola çıkılarak temizlik işlemi için 200 W gücünde plazma uygulanması kararlaştırılmıştır. Gaz akış miktarları Ar için 20 sccm ve H₂ için 20 sccm olarak belirlenmiştir. 15 ve 30 dk’lik temizlik işlemleri sonucunda 15 dk temizlenen tozlarda Şekil 3.4’te gösterildiği gibi tabandaki ve en üst tabakadaki tozlar arasında renk farkı görülmüştür. Bu durumla 30 dk yapılan H₂ plazma temizliği sonrasında karşılaşılmamış ve 30 dk’nin yeterli olduğu kararlaştırılmıştır.



Şekil 3.4: 15 dk H₂ plazma temizliği sonrasında tozlardaki renk farklılığı

Bu ön işlem ile ticari olarak satın alınmış Cu tozlar üzerinde grafen büyütme basamağından önce oksit tabaka indirgenmiştir ve tepkime sırasında asal atmosfer bozulmadığı için tozlar oksitlenmeden grafen büyütme aşamasına geçilmiştir.

PDKBÇ Proses Parametreleri

PDKBÇ fırınında üretilecek karbon yapının kalitesini belirleyen parametreler belirlenmiş ve bu parametrelerin optimizasyonu üzerine çalışılmıştır.

Sentez Sıcaklığı: Literatürden yola çıkılarak sentez sıcaklığının Cu tozların sinterlenmeye başladığı 500 °C'nin altında olması gerektiği belirlenmiştir [31]. Deneysel sırasında kullanılan 1 mikrometrelilik tozların 400 °C üzerinde aglomere olmaya başladığı, 400 °C'nin altında da Cu yüzeyler üzerinde oluşan grafitik yapının düzensizliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Bundan dolayı Cu tozlar aglomere olmadan olabildiğince düzgün grafitik yapı oluşmasını sağlamak amacıyla sentez sıcaklığı 400 °C olarak belirlenmiştir.

Karbon kaynağı: Literatürde KBC yöntemiyle grafen sentezlenmesi için en yaygın kullanılan gaz karbon kaynakları metan (CH₄) [32,33] ve asetilendir (C₂H₂)[34,35]. Her iki gaz da Cu tozların sinterlenme sıcaklıklarının üzerinde dekompoze olmaktadır (CH₄ yaklaşık 900C'de[36], C₂H₂ ise yaklaşık 600C'de[37]). Ancak bu iki gaz kullanılarak literatürde PDKBÇ metoduyla düşük sıcaklıkta grafen sentezi örnekleri mevcuttur [38-40]. Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda bu tez çalışması kapsamında da bu iki gaz karbon kaynağı ile çalışılması kararlaştırılmıştır.

Karbon büyütme süresi: Literatürde yapılan çalışmalar değerlendirilerek aşağıda belirtilen süreler belirtilen gazlar için denenmiştir.

- CH₄ için: 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk.
- C₂H₂ için: 15 ve 30 dk.

Plazma gücü: PDKBÇ sistemlerinde plazma gücü kullanılan gazların enerjisini yükselterek bozunma sıcaklıklarından daha düşük sıcaklıklarda reaktif iyonlar oluşturmasını sağlar^{41,42}. Diğer bir deyişle reaksiyon sıcaklığının düşmesini sağlar. Literatürde, oluşturulan karbon yapının kalitesi üzerinde de oldukça etkili olduğu

raporlanmıştır [28, 41-44]. Plazma gücünün çok yüksek olması reaksiyonda bulunan H₂ gibi gazların dağlama etkisini arttırmasının yanında yüzey üzerinde bir iyon bombardımanı etkisi yaratarak yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı da raporlanmıştır [41, 44]. Belirlenen karbon büyütme süresi için çalışılacak plazma gücü değerleri aşağıdaki gibidir;

- CH₄ için: 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 W
- C₂H₂ için: 5, 10, 25, 50 ve 100W

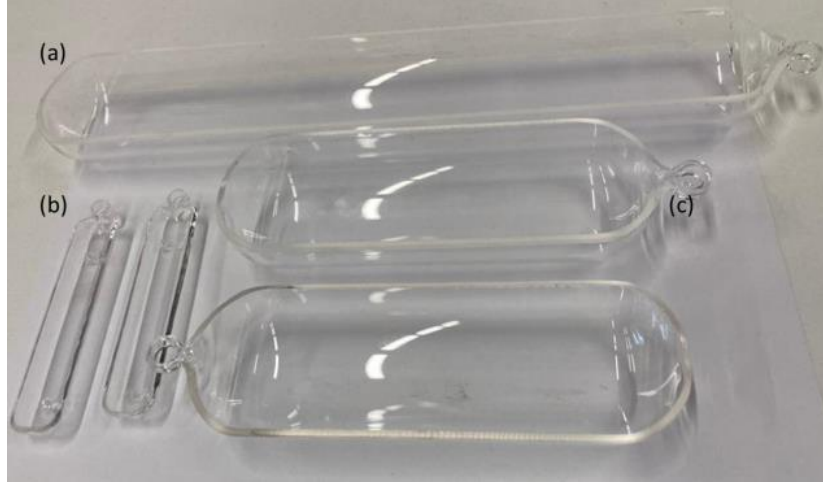
Gazlarının akış miktarları:

KBÇ ve PDKBÇ metoduyla sentezlenen grafenin kalitesinde Hidrojen gazının varlığı ve akış miktarının önemi literatürde raporlanmıştır [43, 45]. H₂ gazı reaksiyon sırasında yüzeye tutunan C atomları için bir aktivatör olarak davranarak sentezlenen grafen yapının boyutunu etkiler [43]. Ayrıca literatürde PDKBÇ proseslerinde H₂ gazının bulunmasının dağlama etkisinin olduğu hatta sentezlenen grafen yapıların kenarlarını da dağladığı raporlanmıştır [46]. Bundan dolayı reçete optimizasyonunda H₂ gazının akış miktarı üzerinde de durulmuştur. H₂ gazının etkisini gözlemlemek amacıyla 5, 10, 15 ve 20 sccm H₂ gazı akış miktarları denenmiştir.

PDKBÇ reaktöründe deneylerin tekrarlanabilirliği ve plazmanın oluşabilmesi için stabil bir vakum seviyesi çok önemlidir [28]. Bu sebeple reaktörde sentez esnasında hem H₂ 'nin tehlike oluşturmadan vakumlanabilmesi için hem de karbon kaynağının kısmi basıncını etkilemesi açısından Ar gazı kullanılmıştır. Ar gazının etkisinin araştırılması için 10, 20 ve 40 sccm Ar akış miktarları, CH₄ veya C₂H₂ ve H₂ akış miktarları sabit tutularak çalışılmıştır.

Büyük kapasitede G/Cu üretimi

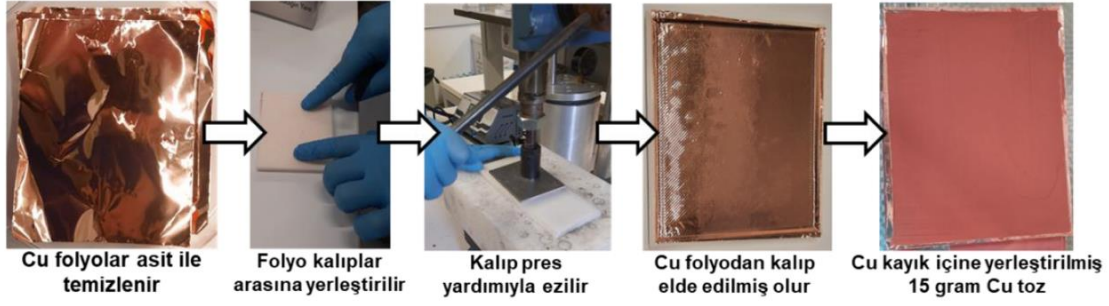
PDKBÇ sisteminde toz numuneler reaktöre yüklenirken kuvars kayıklar kullanılmaktadır. Kuvars kayıklar yüksek sıcaklığa, termal şoklara ve mekanik darbelerle karşı dayanıklı olmaları sebebiyle çok avantajlıdır (Şekil 3.5). Ancak tozların reaktöre yerleştirilmesi için kullanılan kuvars kayıklar geometrileri sebebiyle bazı kısıtlamaları beraberinde getirmektedir.



Şekil 3.5: Deneysel olarak kullanılan kuvars kayıkçıklar

Şekil 3.5 b'deki kuvars kayık kullanılarak yapılan deneylerde en fazla 1 gram toz kullanılabilir. Bunun temel sebebi kuvars kayık derinliğinin fazla olmasından dolayı, belirli bir gramajdan daha fazla toz kullanıldığında gaz akışının tozlara ulaşmaması olduğu düşünülmektedir. Aynı zamanda kuvars kayıklar üretilirken boru şeklindeki kuvarslardan kesilerek ve sonra kaynatılarak kayık geometrileri elde edildiği için geniş alanlı bir kayık kullanıldığında tozlar daha geniş bir yüzeye dağıtılsa bile tozların yerleştirildiği derinlik de artmaktadır. Derinlik karbon kaynağının büyütme süresi içerisinde alt katmanlardaki tozlara ulaşımı açısından kritik önem taşımaktadır.

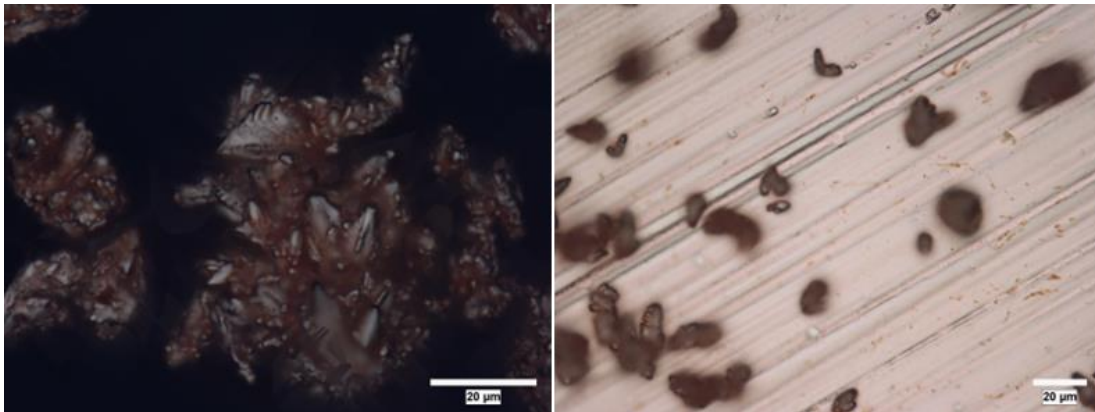
Buradan yola çıkarak Cu folyolar kullanılarak derinlik sabit tutularak kayıklar yapılmıştır. Kayıkların tasarımında derinliğin az, tozların yayıldığı bölgenin ise geniş olması amaçlanmıştır. Normalde Cu tozlarının sinterlendiği sıcaklıklarda deney yapılması ($T > 400$ °C). Cu'dan üretilmiş bir kayık kullanımını engelleyecek olsa da çalışma sırasında Cu tozlar üzerinde düşük sıcaklıklarda grafen büyütülmesinden dolayı Cu tozların Cu folyodan üretilmiş kayıklara yapışması engellenmiştir. Üç boyutlu yazıcıda istenilen ölçülerde kalıplar basılmıştır. Cu kayıkların üretim süreci Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6: Bakır folyo kullanılarak kayıkçık üretimi

Şekil 3.6’da görüldüğü gibi asit temizliği yapılmış Cu folyolar dişi/erkek kalıplar arasına yerleştirilir ve folyo pres yardımıyla ezilir. İstenilen ölçülerde Cu kayık elde edildikten sonra Cu kayık içerisine toz yerleştirilmesiyle deney ön hazırlıkları tamamlanmış olur. Bu yöntem sayesinde daha az derinliğe sahip farklı genişliklerde Cu kayıklar üretilmiş olup yeni kayıkların geometrisine göre iyileştirmeler yapılmıştır. Yapılan iyileştirmeler sonucunda sadece süre üzerinden optimizasyon yapılarak belirlenen reçete yenilenmiştir. 15 gram 44D Cu tozlar için süre 60 dk olarak belirlenmiştir.

Deney sonrasında hem Cu tozlardan hem de Cu tozların üzerine yerleştirilmiş olduğu Cu kayık yüzeyinden oksitlenme sonrası OM görüntüleri alınmıştır (Şekil 3.7). Cu kayık içerisinden farklı noktalardan alınmış olan Cu tozlar 200 °C’de 5 dk bekletildikten sonra oksitlenmedikleri görülmüştür.



Şekil 3.7: a) Bakır kayıkçık kullanılarak sentezlenen karbon kaplı bakır tozların ve b) Deneyde kullanılan bakır kayıkçık tabanının oksitleme sonrası OM görüntüsü

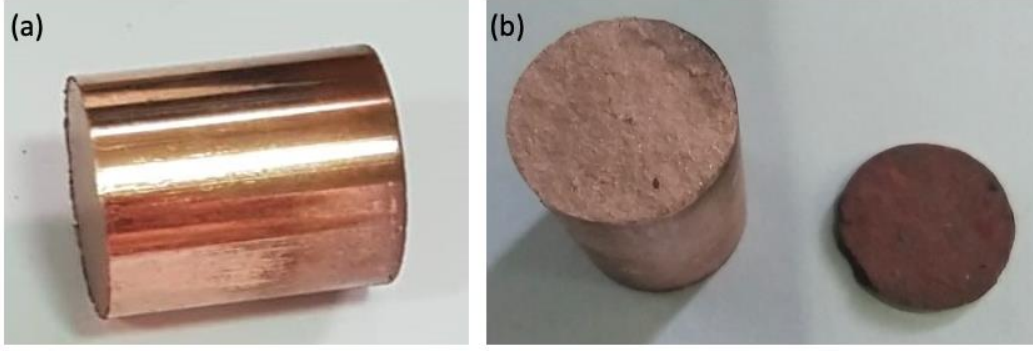
3.2.2 Mekanik ve Termal Test Numunelerinin Üretilmesi

1S ve 44D Cu tozlar kullanılarak, basma deneyleri için numune üretimleri gerçekleştirilmiştir. Ön denemelerde sadece 44D Cu tozlar kullanılarak presleme sırasında uygulanacak yük büyüklüğünü optimize etmek üzerinde durulmuştur. Ayrıca sinterleme çalışmalarına uygun işlem belirlemeye çalışılmıştır. Bu çerçevede, Çizelge 3.2’de sunulan, basma numunelerinin üretimleri gerçekleştirilmiştir. Presleme sırasında 300MPa, 400MPa ve 600MPa büyüklüğünde kuvvetler uygulanmıştır. Presleme sonrasında numuneler, 1000°C sıcaklıkta Ar atmosferinde 1 saat sinterlenmiştir. Numunelerin yoğunluk değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 3.2. Üretilen numunelerde, presleme sırasında uygulanan yük ve üretilen numunelerin yoğunluk değerleri

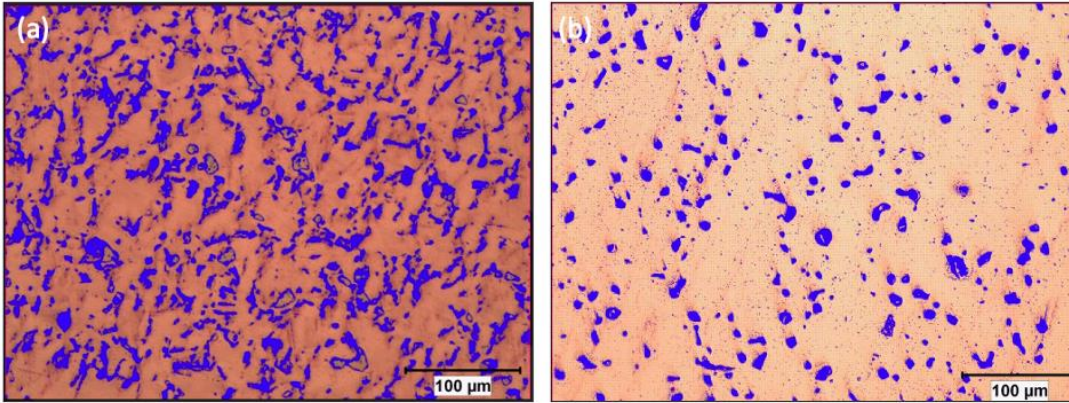
Numune	Presleme Basıncı (MPa)	Sinterleme sonrası ölçülen		Yoğunluk (g/cm ³)
		Kütle (g)	Hacim (cm ³)	
Cu_44D_600_1000	600	7,4	0,9	8,3
Cu_44D_300_1000	300	6,2	0,8	7,6
Cu_44D_400_1000_1	400	6,1	0,8	7,8
Cu_44D_400_1000_2	400	6,4	0,8	7,8

Çizelgede numuneler toz malzemesi, tipi, uygulanan basınç, sinterleme sıcaklığı ve varsa aynı numuneler için numune numarası olarak kodlanmıştır. 300 ve 600 MPa’de sinterlenen basma numunelerine ait örnek görüntüler Şekil 3.8’de sunulmuştur. Çizelge 20’den görüleceği üzere, 400 MPa ile 600 MPa uygulanarak üretilen numunelerin yoğunluk değerleri yakın olup, 300 MPa uygulanarak üretilen numunelerin yoğunluk değerinden yüksektir. Ancak 600 MPa yük yüksek bir değer olduğu için numunede oluşan çatlaklar sinterleme sırasında kırılmaya sebep olmuştur (Şekil 3.8 b). Dolayısıyla 600 MPa presleme basıncından vazgeçilmiştir.



Şekil 3.8: (a) 300 MPa ve (b) 600 MPa uygulanarak üretilen basma numuneleri

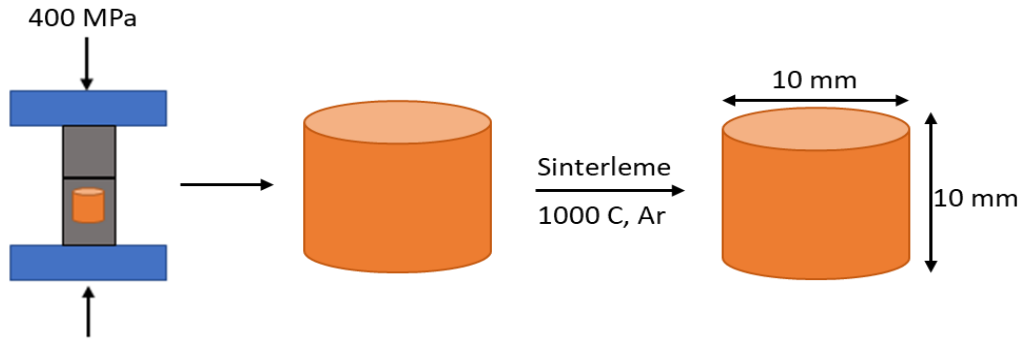
300 MPa ve 400 MPa uygulanarak üretilen numunelerin sertlik testleri yapılmış ve sertlik değerleri sırasıyla 49.337 ± 3.672 (HV) ve 47.104 ± 3.166 (HV) bulunmuştur. Ayrıca bu numunelerin yüzeyleri parlatılarak gözenek ölçümleri, görüntü analiz yöntemi ile yapılmış (Şekil 3.9) ve sırasıyla %17.8 (300 MPa için) ve %9.9 (400 MPa için) olarak bulunmuştur. Yüzde değerleri en az beş farklı yerden görüntü alınıp analiz edilip, ölçümün ortalaması olarak verilmiştir. Yoğunluk ve gözenek değerlerine bakıldığında presleme sırasında uygulanacak yük olarak 400MPa'nın uygun olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.9: (a) 300 MPa ve (b) 400 MPa uygulanarak üretilen basma numunelerinin yüzeylerinin optik mikroskop görüntüleri

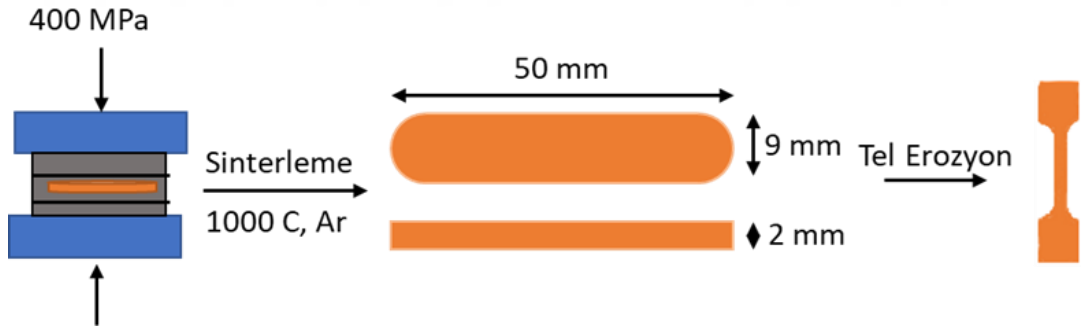
Grafen-Cu tozları, 400 MPa basınç altında ısıtılmadan preslenmiştir. 1000 °C'de 1 saat boyunca Ar atmosferinde sinterlenerek 10 mm çapında ve 10 mm yüksekliğinde sıkıştırma testi numuneleri ve 50 mm uzunluğunda, 9 mm genişliğinde ve 2 mm kalınlığında çekme testi kuponları oluşturulmuştur. Bu aşamada ilk etapta Hacettepe Üniversitesinin altyapısında bulunan presleme cihazı sonraki aşamada TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Teknoloji Merkezi bünyesinde bulunan Instron

Universal Test Cihazı kullanılmıştır. Şekil 3.10’da basma testi numunesinin üretimi şematik çizim ile gösterilmiştir.



Şekil 3.10: Basma testi numunelerinin üretiminin şematik gösterimi

Çekme testleri için 16.6 mm uzunluğuna, 2.25 mm genişliğine ve 2 mm kalınlığına sahip kemik şekilli çekme testi numuneleri oluşturmak için kuponlar, tel erozyon işlemi ile kesilerek şekillendirilmiştir. Şekil 3.11’de çekme testi numunesinin üretimi şematik çizim ile gösterilmiştir. Çekme testi için tel erozyon işleminden sonra elde edilen numune ASTM standartlarına uygun olarak 40 mm boyunda, uç kısımları 9 mm orta kısmı 2,25 mm genişliğindedir.



Şekil 3.11: Çekme testi numunelerinin üretiminin şematik gösterimi

Termal testler için 2 mm kalınlığında 12,7 mm çapında disk numuneler 400 MPa basınç uygulanarak üretilmiştir.

3.3 Yapısal Karakterizasyon

Grafensiz ve grafen kapsüle edilmiş Cu tozlar hem sentez işleminden sonra hem de preslenip sinterlendikten sonra grafen varlığının ve kalitesinin test edilmesi amacıyla karakterizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Ayrıca elde edilen yapıların mekanik ve

termal özelliklerinin belirlenebilmesi için çekme, sıkıştırma gibi mekanik, lazer flaş analizi (LFA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümleri gibi termal testler de uygulanmıştır. Son olarak mekanik testler sonrasında tanecik yapılarının incelenmesi için de görüntüleme teknikleri kullanılmıştır.

3.3.1 Karbon Kapsüle Edilmiş Cu Tozların Yapısal Karakterizasyonu

Bu çalışma kapsamında PDKBÇ prosesi sonrasında elde edilen tozlar üzerinde büyütülmüş karbon tabakanın kalitesinin ve sürekliliğinin belirlenebilmesi için optik mikroskop (OM), taramalı elektron mikroskopu (SEM), geçirimli elektron mikroskopu (TEM) ve Raman spektroskopisi kullanılmıştır.

3.3.1.1 Optik Mikroskop (OM) ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Cu tozların grafen büyütülmesi öncesinde ve sonrasında yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve optik mikroskop (OM) kullanılmıştır. Ayrıca basma ve çekme testleri sonrasında basma testi uygulanmış numunelerden metalografi numunesi yapılarak, çekme testi uygulanmış numunelerin de kırılma yüzeyleri kesilerek tane yapısını incelemek amacıyla da OM ve SEM görüntülemesinden faydalanılmıştır.

OM cihazı hem TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Teknoloji Merkezi bünyesinde kullanılmıştır. OM ile yüzey incelemelerinin yanı sıra grafen büyütülmesi işlemi sonrasında oksitlenme testi yapılmıştır. Oksitlenme testinde grafen yapının bakır yüzeyini oksitlenmeye karşı koruması özelliğinden faydalanılır⁴⁷. Bu testte hem bakır folyo hem de bakır toz 200 °C'de 5 dakika oksitlenmiş ve renk farkından üzerlerinde büyütülmüş yapının kalitesi ve sürekliliği hakkında değerlendirmeler yapılmıştır. OM görüntülerinde aydınlık, daha açık renkteki bölgeler oksitlenmemiş bakır yüzeyleri; koyu kırmızı, turuncu gibi bölgeler de oksitlenmiş bakır yüzeylerdir.

SEM görüntüleri hem TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Teknoloji Merkezi bünyesindeki Phenom XL G2 Desktop SEM hem de Bilkent Üniversitesi UNAM bünyesindeki SEM cihazı kullanılarak alınmıştır.

3.3.1.2 Raman Spektroskopisi

Karbon yapıların Raman spektroskopisi ile karakterize edilmesi sentezlenen karbon yapının hibritleşme derecesi ve kristalinitesi hakkında bilgi vermektedir⁴⁸. Grafenin yapısal olarak sahip olduğu atomik titreşimler spektroskopide D, G ve 2D olarak adlandırılan pikler görülmesini sağlar [9,48,49]. Bakır toz üzerinde sentezlenen karbon yapıların ve folyo üzerinden transfer edilen karbon yapıların Raman spektroskopisi UNAM bünyesinde bulunan Witec Alpha 300S cihazıyla 532 nm dalga boyundaki lazer kullanılarak yapılmıştır.

Bakır tozlar üzerinde büyütülen karbon yapıların Raman spektroskopisi ile doğru karakterize edilmesi bakırın Raman spektroskopisine ait lazer ışığı ile etkileşimi sonucunda spektrasında folarasan etki yaratmasından dolayı zor olmaktadır. Verinin içerisinde piklerin belli olabilmesi direkt grafen kapsüle edilmiş tozlardan alınan spektrum üzerinde için referans düzeltmesi (“baseline correction”) yapılmıştır. Çünkü tozlardan grafen filmin transferi yapılamamaktadır ve Cu tozlardan gelen florasan etki Raman piklerinin görüntülenmesini oldukça güç kılmaktadır. “Baseline correction” sonrası piklerin konumu daha belli olmaktadır. Bundan dolayı referans bakır folyo üzerinde sentezlenen karbon yapı transfer edildikten sonra Raman spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Sentezlenen karbon yapının katman sayısı ve düzensizlikleri alınan spektroskopiler üzerinden değerlendirilmiştir. Bu aşamada karakterizasyon öncesinde bakır folyo üzerindeki karbon yapı, demir (III) nitrat asit çözeltisi üzerinde yüzdürme metoduyla bakır folyonun dağlanması sonrasında polikristalin bir silisyum tabaka üzerine transfer edilmiş ve Raman spektroskopisine hazır hale getirilmiştir. Bakır tozlar üzerindeki karbon yapının analizi için herhangi bir ön işlem yapılmadan polikristalin Si yüzey üzerine tozlar dökülmüş ve üzerinden Raman spektroskopisi aynı cihaz kullanılarak alınmıştır.

3.3.1.3 Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskopu (TEM) ile çok ince yapıların analizi yapılabilmektedir. Bu sayede grafen hakkında katman sayısı, kristal yapısı gibi bilgilerin elde edilebildiği literatürde gösterilmiştir [50]. Bu çalışmada elde edilen grafen kapsüle edilmiş bakır tozların seyreltik bir solüsyon içinde çözülerek TEM görüntülemesine uygun bakır

ızgara yapı üzerine damlatılıp kurutulmuştur. Sonrasında Bilkent Üniversitesi UNAM bünyesinde bulunan TEM cihazı ile bakır tozlar etrafındaki karbon yapının analizi yapılmıştır.

3.3.2 Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu

Presleme ve sinterleme işlemi sonrasında numune içindeki grafenin dağılımını ve grafen varlığının yapıya olan etkisini inceleyebilmek amacıyla sinterlenmiş numunelerin karakterizasyonu yapılmıştır.

3.3.2.1 Odaklanmış İyon Demeti ve Geçirimli Elektron Mikroskobu

Odaklanmış İyon Demeti, genellikle SEM sistemlerine eklenti olarak bulunur. Numune yüzeyine belirli enerjilerle iyon çarptırılmasını sağlar ve bu çarpışmalar sonucunda yüzeyle iyonların etkileşmesine neden olur. Bu etkileşim yüzeyden atom saçtırılmasına yüzeyde bir kimyasal reaksiyon gerçekleşmesine ya da iyonun yüzey tarafından emilmesine neden olabilir [51].

Bu çalışma kapsamında odaklanmış iyon demeti yardımıyla preslenmiş ve sinterlenmiş grafen kapsüle edilmiş bakır yapının içinde grafenin varlığını ve dağılımını göstermek için bu numuneden TEM numunesi hazırlanmıştır. Bu kapsamda öncelikle numune yüzeyine ince bir platin katmanı depozit edilmiştir. Sonrasında odaklanmış iyon demeti kullanılarak bu platin şeridin etrafı kazılmaya başlanmıştır. Kazma işlemi sonrasında platin kaplanmış bölge altındaki sinterlenmiş bakır yapı bir dilim olarak çıkarılıp TE ile görüntülenmiştir. Bu işlemler sırasında odaklanmış iyon demeti ve TEM cihazları Bilkent Üniversitesi UNAM bünyesinde kullanılmıştır.

3.3.2.2 Yoğunluk Ölçümü

Grafen kapsüle edilmiş bakır tozlardan üretilen kompozit yapıların yoğunluğu, ROKETSAN bünyesinde bulunan Arşimet Yoğunluk Ölçüm cihazı ve gaz piknometre cihazı (Anton Paar Ultrapyc 5000 Gas Pycnometer) kullanılarak ölçülmüştür.

3.4 Mekanik Testler

Elde edilen grafen kapsüle edilmiş bakır tozlardan oluşan yapıların mekanik performanslarının belirlenebilmesi için çekme ve basma testleri uygulanmıştır.

3.4.1 Basma Testi

Basma testleri Hacettepe Üniversitesi bünyesinde bulunan Üniversal Test cihazında oda sıcaklığında, 200 °C ve 400 °C'de, 0,5 mm/dakika sıkıştırma hızıyla gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında ve 200 °C'de numuneler üzerinde maksimum 40 kN kuvvet uygulanmıştır. Bakırın 400 °C'de dövülebilir olmasından dolayı, basma testleri örneklerin 6.5 mm deplasmanına kadar yapılmıştır.

Bu testler sonucunda elde edilen gerilim-gerinim grafikleri üzerinden elastik bölgeden plastik bölgeye geçiş noktasındaki gerilim değeri belirlenerek akma dayanımı (σ_{akma}) ve grafik üzerinde %30 gerinim noktasına denk gelen gerilim değeri belirlenerek $\sigma_{%30}$ bulunmuştur.

3.4.2 Çekme Testi

Çekme deneyleri, Hacettepe Üniversitesinde bulunan bir Üniversal Test cihazıyla oda sıcaklığında (25 °C), 200 ve 400 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Test cihazına bir ısıtma ünitesi takılmıştır. Isıtma, elektrik direnciyle ısıtılan tutuculardan iletkenlik yoluyla gerçekleştirilmiştir. Isıtma hızı 40°C/dakika olarak ayarlanmış ve numunelerin test uygulanmadan önce son sıcaklığa ulaşması için 3 dakika boyunca sabit bir sıcaklık dağılımı sağlanmıştır. Çekme deneyleri, sabit bir kafa hızı olan 5 mm/dakika hızında gerçekleştirilmiştir.

Akma gerilimi, maksimum gerilim değeri (UTS) ve Young modülü (E) değerleri, çekme deneylerinden elde edilen gerilme-gerinim grafiklerinden ölçülmüştür. Akma gerilimi, gerilim-gerinim grafikleri üzerine elastik bölgeden plastik bölgeye geçiş noktasındaki gerilim değeri olarak belirlenmiştir. Maksimum çekme gerilimi (UTS) de gerilim-gerinim grafikleri kullanılarak en yüksek gerilim düzeyi belirlenmiştir.

Young modülü, gerilim-gerinim grafikleri üzerinde elastik bölgede %0,2'lik ofset metodu kullanılarak ölçülmüş, uygulanan çizgi eğimi ile hesaplanmıştır.

3.5 Termal Testler

Grafen kapsüle edilmiş bakır tozlar kullanılarak oluşturulan kompozit blok yapıların termal özelliklerin belirlenmesi için Lazer Flaş Analizi (LFA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) yöntemleri kullanılmıştır.

3.5.1 Lazer Flaş Analizi (LFA)

Lazer flaş Analizi (LFA), grafen kapsüle edilmiş bakır yapıların presleme ve sinterleme işlemi sonrasında termal özelliklerinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Temel olarak LFA, ölçüm öncesinde opaklaştırılmış numunenin alt yüzeyinden uygulanan ısıtıcı lazer atışlarıyla ısıtılması ve bu ısının da numunenin yüksekliği boyunca transfer edilip üst yüzeyine iletilmesi ve bu ısı değişikliğinin de numune üzerine yerleştirilen bir kızılötesi dedektör ile tespit edilmesidir. Bu ölçüm sonucunda numunenin termal difüzyon katsayısı istenilen sıcaklık aralığında bulunmuş olur.

Bu çalışma kapsamında LFA ölçümleri Isparta Süleyman Demirel Üniversitesi DEYMAM bünyesinde bulunan cihaz ile yapılmıştır. LFA işlemleri oda sıcaklığından başlayarak 25°C aralıklarla 200°C'ye kadar ölçüm alınarak tamamlanmıştır. İşlem grafensiz ve grafenli 1S ve 44D Cu tozlardan elde edilen 12,7 mm çaplı disk numunelere uygulanmıştır. Her bir tip toz için 3 numune kullanılmış ve ölçümler her bir numune için üçer kez yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 PDKBÇ Proses Parametrelerinin Bakır Yüzeyinde Oluşan Karbon Yapıya Etkileri

Cu tozların yüzeyinde, grafen oluşumunu incelemede sıklıkla kullanılan tekniklerde kısıtlar mevcuttur. Tozlardaki yükseklik farkı ve odakta kalamama sebebiyle oksitleme sonrası grafen olan alanlar kolayca görüntülenememektedir. Ayrıca toz yüzeyinden grafen transferi yapılamadığından Cu üzerinde grafen numunesinden Raman spektroskopisi çalışmaları pikler net bir şekilde görülememektedir. Bu sebeplerden dolayı PDKÇ sistemine her deneyde şahit numune olarak Cu folyo da yerleştirilmiştir ve aşağıda belirtilen farklı proses parametreleri ile oluşturulan karbon yapılar öncelikle Cu folyo üzerinde detaylı şekilde incelenmiştir. PDKBÇ ile düşük sıcaklıkta Cu yüzeyinde grafen sentez optimizasyonuna yönelik çalışılan proses parametreleri şöyledir:

- Karbon kaynağı CH₄ ve C₂H₂
- Karbon büyütme süresi
 - CH₄ için: 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dk.
 - C₂H₂ için: 15 ve 30 dk.
- Plazma gücü (15 dk. karbon büyütme süresi için)
 - CH₄ için: 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 W
 - C₂H₂ için: 5, 10, 25, 50 ve 100W
- Taşıyıcı/Reaksiyon gazlarının akış miktarları
 - H₂: 5, 10, 15 ve 20 sccm
 - Ar: 10, 20 ve 40 sccm

4.1.1 Karbon Kaynağı olarak CH₄ ile Cu Üzerinde Yapılan Çalışmalar

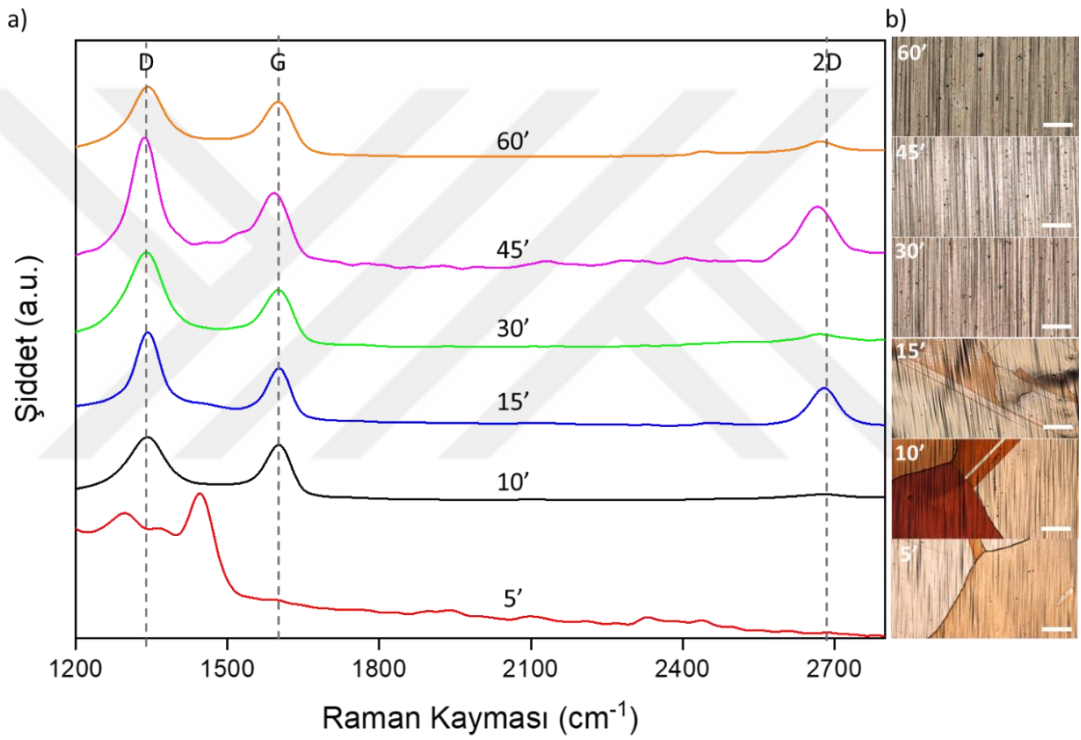
CH₄ kullanılarak yapılan deney setleri Çizelge 3'te gösterilmiştir. Çizelge 3'te gösterildiği gibi deney numarası (DN) 1-6 arasındaki çalışmalar kapsamında büyütme süresinin etkisi çalışılmıştır. DN 3,7-11 sonuçları plazma gücünün optimize edilmesi için kullanılmıştır. Plazma gücü karbon kaynağının düşük sıcaklıkta dekompoze olması için kritiktir. Ancak aynı zamanda plazma uygulaması yüzeyde bir dağlama etkisi yaratmaktadır. DN 3,12,13 sonuçları Ar miktarının; DN 3,14,16,17 H₂ miktarının; DN 3,15 CH₄ miktarının sentezlenen grafene olan etkilerinin anlaşılması için kullanılmıştır.

Çizelge 4.1: CH₄ ile farklı parametreler çalışılarak tamamlanan deney setleri

Deney numarası	Plazma Gücü (W)	Büyütme Süresi (dk)	CH ₄ miktarı (sccm)	Ar miktarı (sccm)	H ₂ miktarı (sccm)
1	100	5	20	20	15
2	100	10	20	20	15
3	100	15	20	20	15
4	100	30	20	20	15
5	100	45	20	20	15
6	100	60	20	20	15
7	50	15	20	20	15
8	150	15	20	20	15
9	200	15	20	20	15
10	250	15	20	20	15
11	300	15	20	20	15
12	100	15	20	10	15
13	100	15	20	40	15
14	100	15	20	20	20
15	100	15	10	20	15
16	100	15	20	20	5
17	100	15	20	20	10

4.1.1.1 Büyütme Süresi

Büyütme süresinin optimize edilebilmesi için sırasıyla 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dakikalık büyütme süreleri çalışılmıştır. Şekil 4.1 incelendiğinde karbon yapılarına ait D (~1350 cm^{-1}), G (~1580 cm^{-1}) ve 2D (~2700 cm^{-1}) pikleri görülmektedir. Çalışma kapsamında elde edilecek grafen tabakasının kalitesi kadar sürekliliği de önem arz etmektedir. Büyütülen grafen yapıların sürekliliğinin gösterilmesi için Raman spektrumuna ek olarak yapılan oksitleme çalışmaları sonucunda Cu folyolar oksitlendikten sonra alınmış olan OM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.1: Büyütme süresi çalışmalarına ait (a) Referans folyodan transfer edilen karbon filminden alınan Raman spektrumları (Raman Spektrumları G pikine göre normalize edilerek düzenlenmiştir.) (b) Oksitleme çalışmaları sonrasında numune yüzeyinden alınan OM görüntüleri (Ölçü çizgisi: 200 μm)

T = 400°C, PG = 100 W, CH₄: Ar:H₂ = 20:20:15 sccm

Oksitlenme sonrasında alınan OM görüntüleri incelendiğinde 15, 30, 45, 60 dk büyütme sürelerinin oksitlenme açısından iyi performans gösterdiği anlaşılmaktadır. Raman Spektroskopisi sonucunda elde edilen spektrumlarda grafenin özellikleri hakkında bilgi veren D, G ve 2D piklerinin şiddetleri kullanılarak G piki şiddetinin D pikinin şiddetine oranı I_G/I_D ve 2D pikinin şiddetinin G pikinin şiddetine oranı I_{2D}/I_G oranları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2’te gösterilmiştir.

Çizelge 4.2: Büyütme süresi çalışmalarına ait Raman spektroskopisi sonuçlarındaki piklerin I_G/I_D ve I_{2D}/I_G oranları

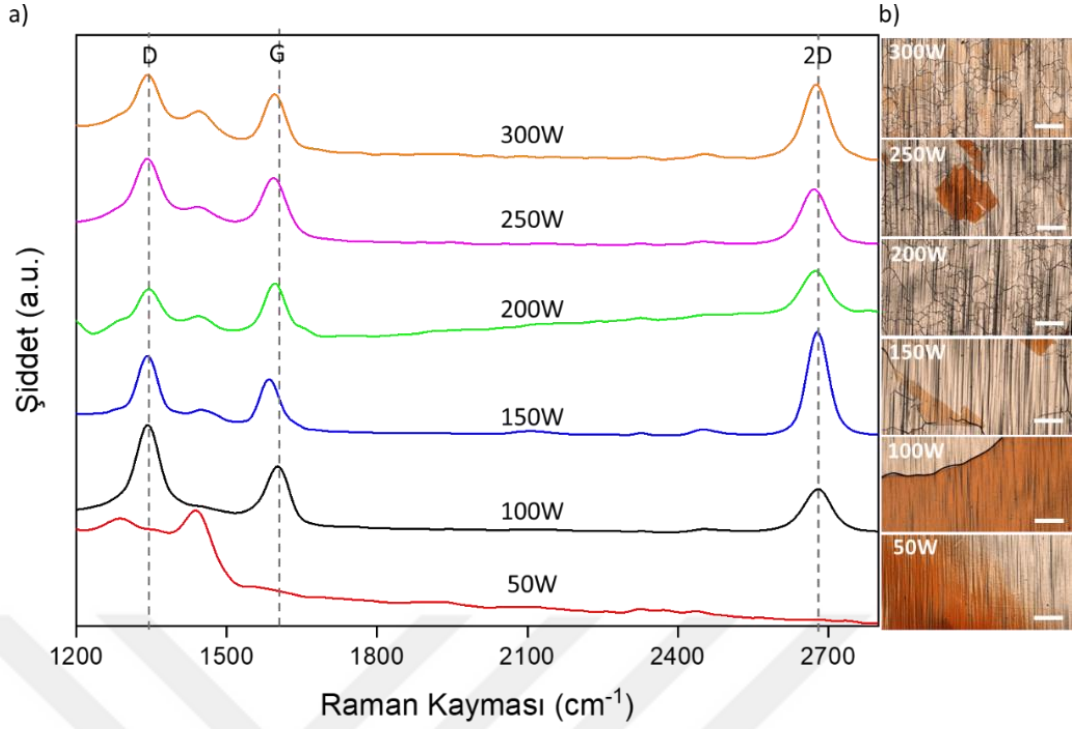
Büyütme Süresi	I_G/I_D	I_{2D}/I_G
5dk	-	-
10dk	1,2	-
15dk	0,7	0,7
30dk	0,6	0,1
45dk	0,6	0,8
60dk	0,8	0,3

Grafen yapının katman sayısını belirten 2D pikinin şiddetinin G pikinin şiddetine oranı (I_{2D}/I_G oranı) en yüksek olan büyütme süresi 15 ve 45 dakika olduğu anlaşılmaktadır. 5 dakika büyütme süresi deneyine ait Raman spektroskopisi sonucunda elde edilen pikin G pikinin hizasında olmaması ve 2D piki görülmemesinden dolayı bu deney parametresi için I_G/I_D ve I_{2D}/I_G oranından söz edilememiştir. Ancak süre avantajı ve I_{2D}/I_G oranı düşünüldüğünde her ne kadar bölgesel olarak oksitlenmeler olsa da diğer parametrelerin optimizasyonu ile iyileştirme yapılabileceği bilindiği için 15 dk büyütme süresi olarak belirlenmiştir.

4.1.1.2 Plazma Gücü

PDKBÇ reaktörünün plazma jeneratörü en fazla 300 W güce çıkabilmektedir. Bu sebeple 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 W plazma gücü 15 dk'lik büyütme süresi ile çalışılmıştır.

Şekil 4.2'de plazma gücü çalışmasına ait referans folyolardan transfer edilmiş karbon filmlere ait Raman Spektroskopisi spektrumları ve oksitlenme sonrası Cu folyolardan alınan OM görüntüleri gösterilmektedir. Şekil 4.2 incelendiğinde 50 W plazma gücünün CH_4 'ün dekompozisyonu için yeterli olmadığı görülmektedir. Belirli bir güç değerinden sonra plazma daha önce belirtildiği gibi yüzeydeki yapılara zarar vererek oksitlenme davranışının artmasına sebep olmuştur.



Şekil 4.2: Plazma gücü çalışmalarına ait (a) Referans folyodan transfer edilen karbon filminden alınan Raman spektrumları (Raman Spektrumları G pikine göre normalize edilerek düzenlenmiştir.) (b) Oksitleme çalışmaları sonrasında numune yüzeyinden alınan OM görüntüleri (Ölçü çizgisi: 200 μm)
 $T = 400^\circ\text{C}$, $t: 15 \text{ dk}$, $\text{CH}_4: \text{Ar}:\text{H}_2 = 20:20:15 \text{ sccm}$

Ayrıca Raman Spektroskopisi sonucunda elde edilen spektralardaki D, G ve 2D piklerinin şiddetleri kullanılarak D piki şiddetinin G pikinin şiddetine oranı I_G/I_D ve 2D pikinin şiddetinin G pikinin şiddetine oranı I_{2D}/I_G oranları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.3: Plazma gücü çalışmalarına ait Raman spektroskopisi sonuçlarındaki piklerin I_G/I_D ve I_{2D}/I_G oranları

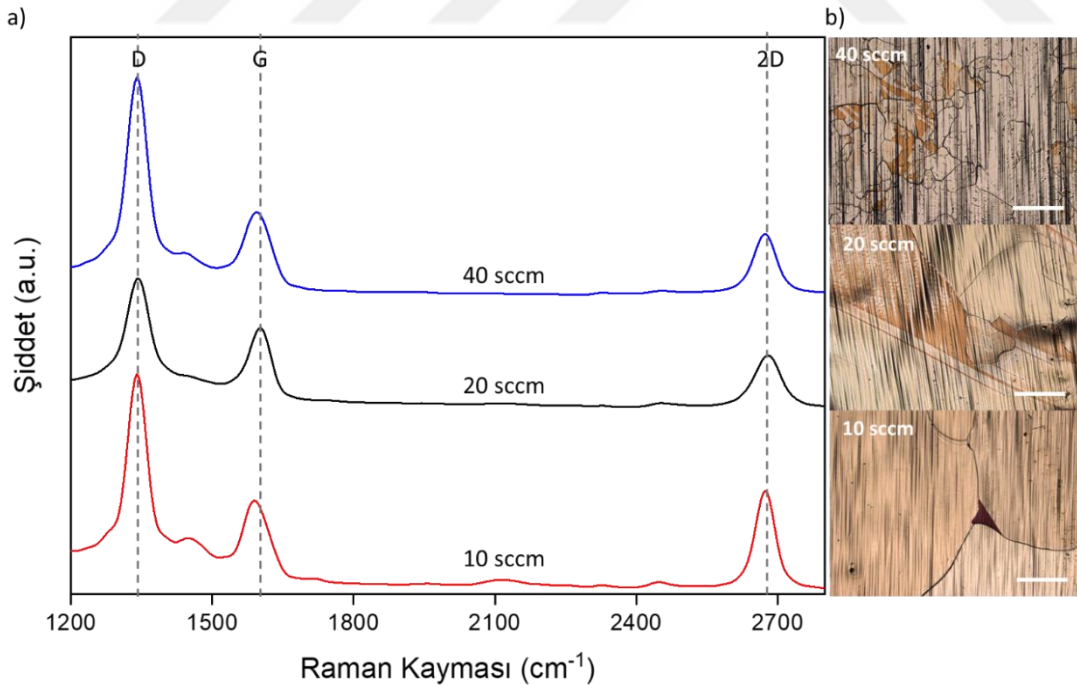
Plazma Gücü	I_G/I_D	I_{2D}/I_G
50 W	-	-
100 W	0,7	0,6
150 W	0,5	1,0
200 W	1,2	0,8
250 W	1,3	0,7
300 W	0,7	1,3

50 W deneyi sonucunda alınan Raman spektroskopisi spektrumunda G ve 2D pikinin olmadığı görülmektedir. Şekil 4.2 b'de görüldüğü gibi en iyi oksite karşı koruma

performansını 200 W vermiştir. Grafitik karbon yapıdaki kusur yoğunluğunu temsil eden I_G/I_D oranının en yüksek 200 ve 250W plazma gücü deneylerinde olduğu görülmektedir ancak 250W plazma gücüyle yapılan deneyin oksitten koruma performansı 200W'a göre daha kötüdür. 150W için de I_{2D}/I_G oranı daha yüksek olmasına rağmen oksitlenmeden koruma performansının düşük olması sebebiyle bu deney parametresi tercih edilmemiştir. CH_4 için en uygun plazma gücü olarak 200W seçilmiştir.

4.1.1.3 Ar Miktarı

Ar gazının etkisinin araştırılması için 10, 20 ve 40 sccm Ar akış miktarları, CH_4 ve H_2 akış miktarları sabit tutularak çalışılmıştır. Şekil 4.3'te farklı Ar akış miktarı çalışmasına ait referans folyolardan transfer edilmiş karbon filmlere ait Raman Spektroskopisi spektrumları ve oksitlenme sonrası Cu folyolardan alınan OM görüntüleri gösterilmektedir. Oksite karşı koruma performansı her üç numune için beklendiği gibi iyi olmasa da diğer parametreler optimize edildikçe bu performansın da artacağı düşünülmüştür. Dolayısıyla Ar gazı akış miktarı çoğunlukla Raman spektroskopisi sonuçlarına göre belirlenmiştir.



Şekil 4.3: Farklı Ar miktarları çalışmalarına ait (a) Referans folyodan transfer edilen karbon filminden alınan Raman spektrumları (Raman Spektrumları G pikine göre normalize edilerek düzenlenmiştir.) (b) Oksitleme çalışmaları sonrasında numune yüzeyinden alınan OM görüntüleri (Ölçü çizgisi: 200 μm) T = 400°C, t: 15 dk, PG: 100W CH_4 : H_2 = 20: 15 sccm

Raman Spektroskopisi spektralarında elde edilen D, G ve 2D piklerinin şiddetleri kullanılarak D piki şiddetinin G pikinin şiddetine oranı I_G/I_D ve 2D pikinin şiddetinin G pikinin şiddetine oranı I_{2D}/I_G oranları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'te gösterilmiştir.

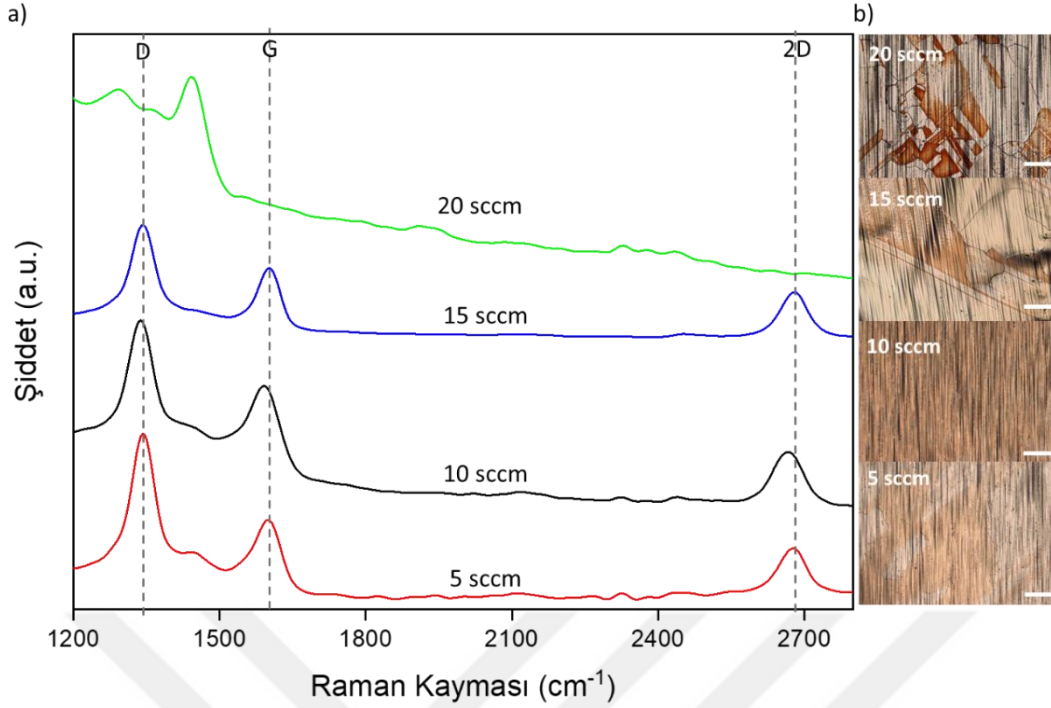
Çizelge 4.4: Ar miktarı çalışmalarına ait Raman spektroskopisi sonuçlarındaki piklerin I_G/I_D ve I_{2D}/I_G oranları

Ar Akış Miktarı	I_G/I_D	I_{2D}/I_G
10 sccm	0,5	1,6
20 sccm	0,6	0,8
40 sccm	0,4	0,9

OM görüntüleri ve Raman spektrumları incelendiğinde 10 sccm oksitlenmeye karşı yetersiz olduğu görülmekte, 40 sccm'de ise I_{2D}/I_G oranı yüksek olmasına rağmen D pikinin şiddetinin G ve 2D ye oranla fazla olduğu görülmektedir. Bu sebeple en uygun Ar akış miktarı 20 sccm olarak belirlenmiştir.

4.1.1.4 H₂ Miktarı

H₂ miktarı 5, 10, 15 ve 20 sccm olarak 4 farklı deneyde çalışılmıştır. Şekil 4.4'te farklı H₂ Akış miktarı çalışmasına ait referans folyolardan transfer edilmiş karbon filmlere ait Raman Spektroskopisi spektrumları ve oksitlenme sonrası Cu folyolardan alınan OM görüntüleri gösterilmektedir. 5 ve 10 sccm H₂ akış miktarı olan denemelerde oksite karşı korumanın yetersiz olduğu gözlemlenmiştir. Raman spektrumları incelendiğinde optimum H₂ miktarının 15 sccm olduğu görülmektedir. Raman Spektroskopisi spektralarında elde edilen D, G ve 2D piklerinin şiddetleri kullanılarak D piki şiddetinin G pikinin şiddetine oranı I_G/I_D ve 2D pikinin şiddetinin G pikinin şiddetine oranı I_{2D}/I_G oranları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4: Farklı H₂ miktarları çalışmalarına ait (a) Referans folyodan transfer edilen karbon filminden alınan Raman spektrumları (Raman Spektrumları G pikine göre normalize edilerek düzenlenmiştir.) (b) Oksitleme çalışmaları sonrasında numune yüzeyinden alınan OM görüntüleri (Ölçü çizgisi: 200 μ m) T = 400°C, t: 15 dk, PG: 100 W, CH₄: Ar = 20:20 sccm

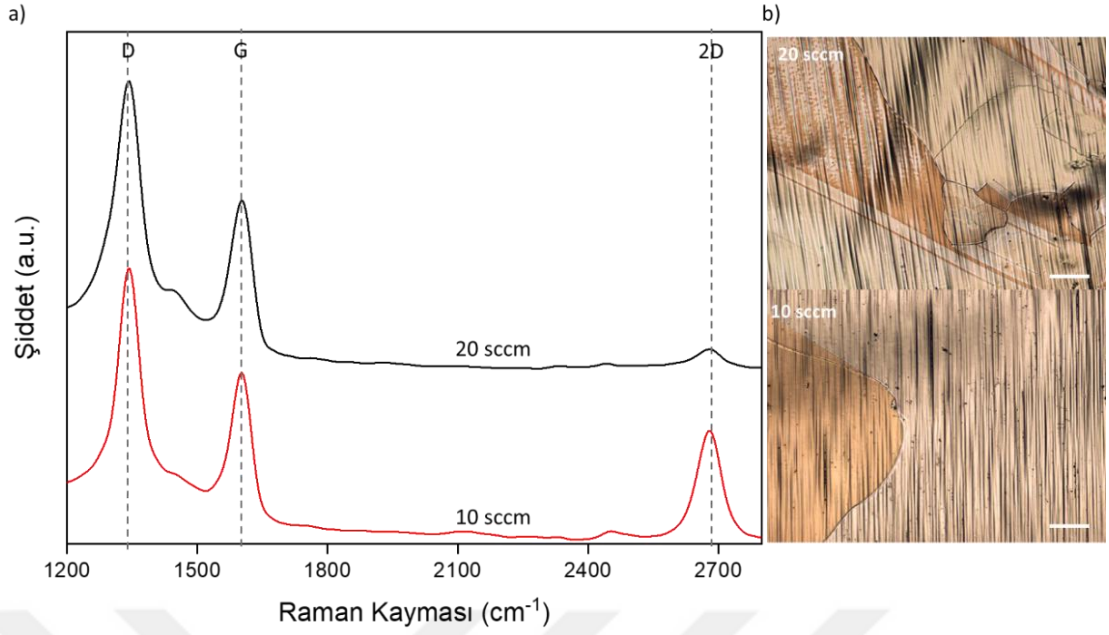
G ve 2D piki olmamasına rağmen 20 sccm H₂ miktarı oksitlenmeye karşı 15 sccm H₂ miktarı gibi başarılı görünmektedir. Ancak Raman spektrumu ve pik şiddetlerinin oranları göz önüne alındığında optimum miktar olarak 15 sccm seçilmiştir.

Çizelge 4.5: H₂ miktarı çalışmalarına ait Raman spektroskopisi sonuçlarındaki piklerin I_G/I_D ve I_{2D}/I_G oranları

H ₂ Akış Miktarı	I _G /I _D	I _{2D} /I _G
5 sccm	0,5	0,6
10 sccm	0,8	0,6
15 sccm	0,7	0,6
20 sccm	-	-

4.1.1.5 CH₄ Miktarı

CH₄ miktarı 10 ve 20 sccm olarak 2 farklı deneyde çalışılmıştır. Bu deneylere ait Raman spektrumları ve OM görüntüleri Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5: Farklı CH₄ miktarları çalışmalarına ait (a) Referans folyodan transfer edilen karbon filminden alınan Raman spektrumları (Raman Spektrumları G pikine göre normalize edilerek düzenlenmiştir.) (b) Oksitleme çalışmaları sonrasında numune yüzeyinden alınan OM görüntüleri (Ölçü çizgisi: 200 µm) T = 400°C, t: 15 dk, PG: 100W, Ar:H₂ = 20:15 sccm

Her ne kadar iki CH₄ miktarının OM görüntüleri kısmen başarılı görünse de Raman Spektroskopisi spektralarında elde edilen D, G ve 2D piklerinin şiddetleri kullanılarak D piki şiddetinin G pikinin şiddetine oranı I_G/I_D ve 2D pikinin şiddetinin G pikinin şiddetine oranı I_{2D}/I_G oranları hesaplanmıştır (Çizelge 4.6). 2D pikinin şiddetinden dolayı optimum değer olarak 20 sccm seçilmiştir.

Çizelge 4.6: CH₄ miktarı çalışmalarına ait Raman spektroskopisi sonuçlarındaki Piklerin I_G/I_D ve I_{2D}/I_G oranları

CH ₄ Akış Miktarı	I_G/I_D	I_{2D}/I_G
10 sccm	0,5	0,1
20 sccm	0,6	0,8

4.1.2 Karbon Kaynağı olarak C₂H₂ ile Cu Üzerinde Yapılan Çalışmalar

CH₄ gazına kıyasla C₂H₂'nin dekompozisyon sıcaklığı çok daha düşüktür. Ancak C₂H₂ daha kararsız bir yapıya sahip olduğu için belirlenen optimum parametreler CH₄ ile aynı olmayacaktır. Bu sebeple Çizelge 9'da verilen deney setleri optimum proses parametrelerini bulabilmek adına çalışılmıştır.

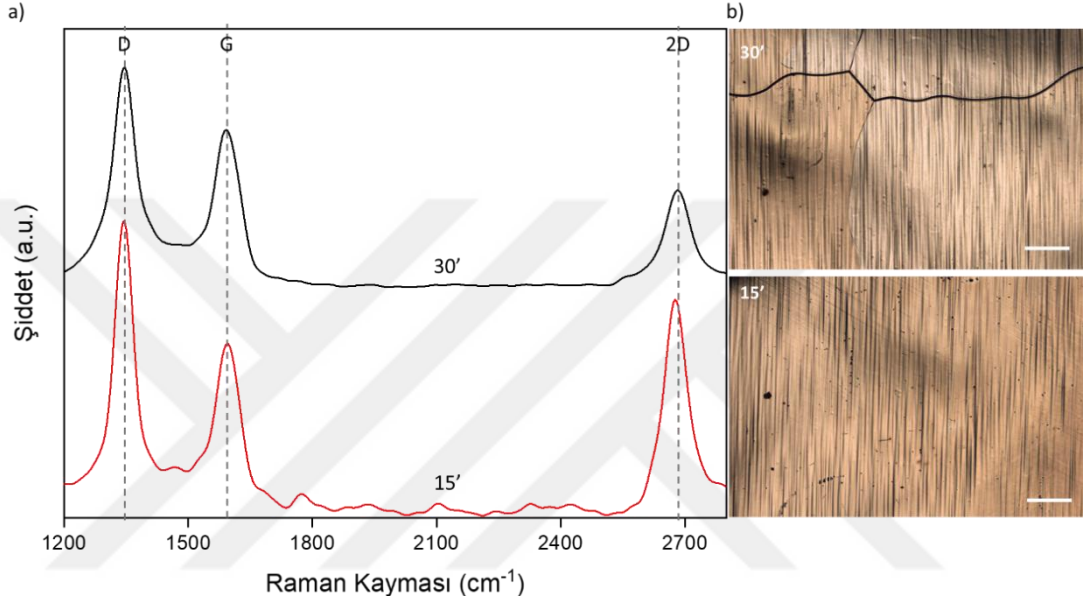
Çizelge 4.7: C₂H₂ ile farklı parametreler çalışılarak tamamlanan deney setleri

Deney numarası	Plazma Gücü (W)	Büyütme Süresi (dk)	C ₂ H ₂ miktarı (sccm)	Ar miktarı (sccm)	H ₂ miktarı (sccm)
1	100	15	16	20	15
2	100	30	16	20	15
3	100	15	16	10	15
4	100	15	16	40	15
5	100	15	16	5	20
6	100	15	16	20	20
7	100	15	1	5	20
8	100	15	2	5	20
9	100	15	4	5	20
10	100	15	8	5	20
11	50	15	16	5	20
12	50	15	8	5	20
13	5	15	8	5	20
14	10	15	8	5	20
15	25	15	8	5	20
16	50	15	8	5	15
17	50	15	8	5	10
18	50	15	8	5	5

Çizelge 4.7’de gösterildiği gibi DN 1,2 arasındaki çalışmalar kapsamında büyütme süresi; DN 1,3,4,5,6 Ar miktarının; DN 7,8,9,10,11 C₂H₂ miktarının; DN 10,12,13,14,15 plazma gücünün; DN 12,16,17,18 H₂ miktarının sentezlenen grafene olan etkilerinin anlaşılması için kullanılmıştır.

4.1.2.1 Büyütme Süresi

Büyütme süresi, CH₄ ile yapılmış olan çalışmaların ışığında 15 ve 30 dk olarak çalışılmıştır. 15 dakikanın altındaki süreler, CH₄'te yetersiz olduğu için, 30 dakikadan fazlasında ise çok katmanlı yapı ya da sürekliliği bozulmuş grafen elde edildiği için denenmemiştir. Çalışılan süreler sonucunda alınan Raman spektrumları ve oksitlenme sonrası OM görüntüleri Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6: Büyütme süresi çalışmalarına ait (a) Referans folyodan transfer edilen karbon filminden alınan Raman spektrumları (Raman Spektrumları G pikine göre normalize edilerek düzenlenmiştir.) (b) Oksitleme çalışmaları sonrasında numune yüzeyinden alınan OM görüntüleri (Ölçü çizgisi: 200 μ m) T: 400°C, PG: 100 W, C₂H₂: Ar:H₂: 16:20:15 sccm

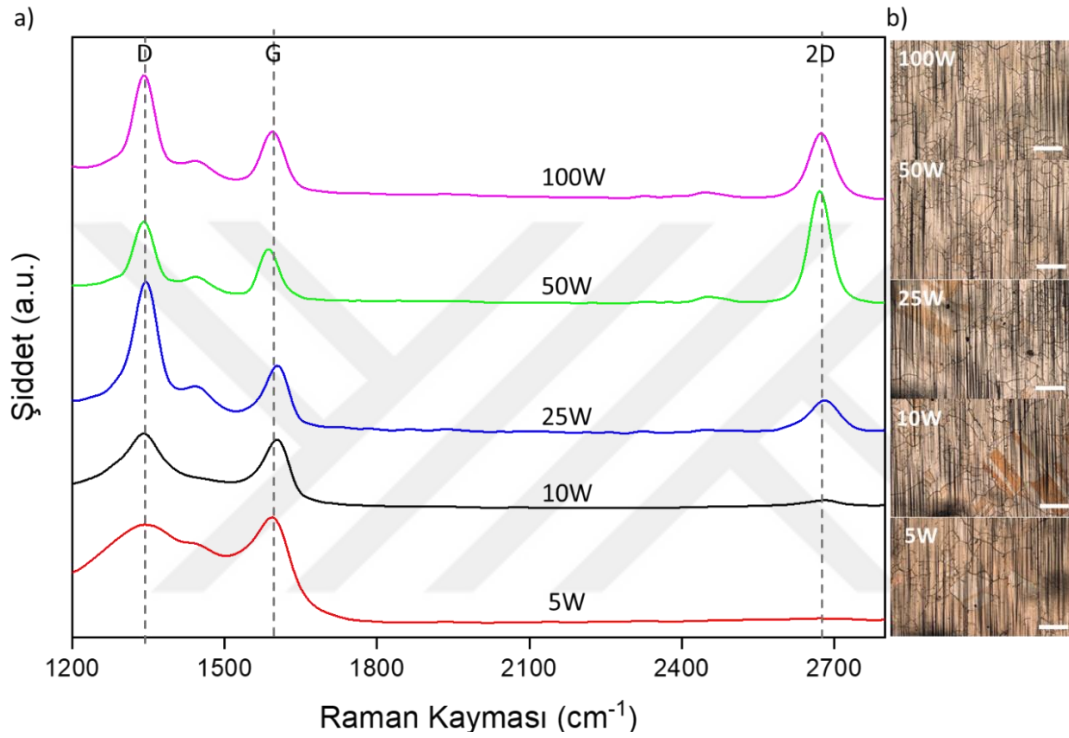
Şekil 4.6 incelendiğinde OM görüntüleri oksitlenme davranışı açısından net bir bilgi vermemektedir. Bu nedenle elde edilen Raman Spektroskopisi sonuçlarından D, G ve 2D piklerinin şiddetlerinin birbirlerine oranlarının hesaplanmasıyla beraber (Çizelge 4.8) 15 dakika büyütme süresinin 2D piki G pikine oranla daha şiddetli olduğu için C₂H₂ deneylerinde de optimum büyütme süresi 15 dakika olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.8: Büyütme süresi çalışmalarına ait Raman spektroskopisi sonuçlarındaki piklerin I_G/I_D ve I_{2D}/I_G oranları

Büyütme Süresi	I _G /I _D	I _{2D} /I _G
15dk	0,5	1,5
30dk	0,5	0,8

4.1.2.2 Plazma Gücü

C_2H_2 , CH_4 e kıyasla daha kararsız olduğu ve çabuk ayrıştığı için CH_4 'te kullanılan plazma güçlerine kıyasla daha düşük güçler çalışılmıştır [38,39]. Şekil 4.7'de plazma gücü çalışmasına ait referans folyolardan transfer edilmiş karbon filmlere ait Raman Spektroskopisi spektrumları ve oksitlenme sonrası Cu folyolardan alınan OM görüntüleri gösterilmektedir.



Şekil 4.7: Farklı plazma güçleri çalışmalarına ait (a) Referans folyodan transfer edilen karbon filminden alınan Raman spektrumları (Raman Spektrumları G pikine göre normalize edilerek düzenlenmiştir.) (b) Oksitleme çalışmaları sonrasında numune yüzeyinden alınan OM görüntüleri (Ölçü çizgisi: 200 μ m)
T: 400°C, t:15 dk, C_2H_2 : Ar:H₂: 16:20:15 sccm

Şekil 4.7 incelendiğinde ve Çizelge 11'de verilen Raman Spektroskopisi sonuçlarındaki Piklerin I_G/I_D ve I_{2D}/I_G oranları incelendiğinde 2D piki 50 W ve 100 W gücünde şiddetli olduğu görülmektedir ve 50 W a ait I_{2D}/I_G oranının istenilene yaklaştığı görülmektedir.

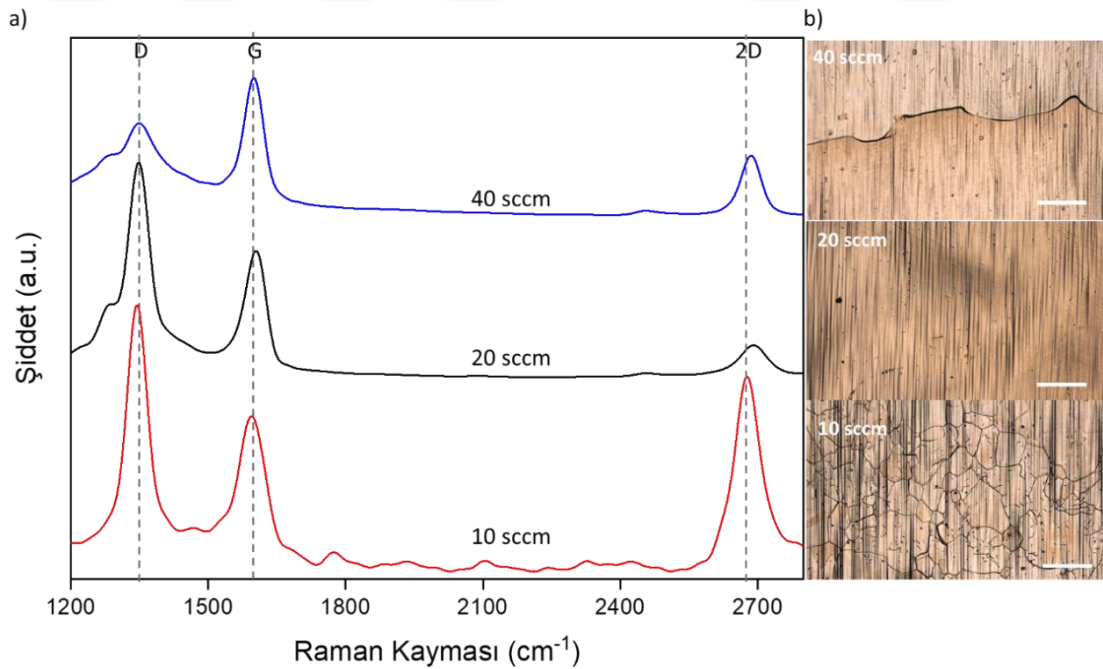
Çizelge 4.9: Plazma gücü çalışmalarına ait Raman spektroskopisi sonuçlarındaki piklerin I_G/I_D ve I_{2D}/I_G oranları

Plazma Gücü	I_G/I_D	I_{2D}/I_G
5 W	1,1	-
10 W	1,0	0,1
25 W	0,5	0,5
50 W	0,8	1,8
100 W	0,5	1,2

Raman spektroskopisi spektrumlarına benzer şekilde yine en iyi sonuçlar 50 ve 100 W güçlerinde elde edilmiştir. $2D/G$ oranı göz önüne alındığında en iyi sonucu 50 W verdiği için C_2H_2 deneylerinde plazma gücü olarak 50 W belirlenmiştir.

4.1.2.3 Ar Miktarı

Şekil 4.8’de farklı Ar akış miktarı çalışmasına ait referans folyolardan transfer edilmiş karbon filmlere ait Raman Spektroskopisi spektrumları ve oksitleme sonrası Cu folyolardan alınan OM görüntüleri gösterilmektedir.



Şekil 4.8: Ar miktarı çalışmalarına ait (a) Referans folyodan transfer edilen karbon filminden alınan Raman spektrumları (Raman Spektrumları G pikine göre normalize edilerek düzenlenmiştir.) (b) Oksitleme çalışmaları sonrasında numune yüzeyinden alınan OM görüntüleri (Ölçü çizgisi: 200 μ m)
T: 400°C, t: 15 dk, PG: 100 W, C_2H_2 : H_2 : 16:15 sccm

Ayrıca Raman Spektroskopisi sonucunda elde edilen spektraldaki D, G ve 2D piklerinin şiddetleri kullanılarak D piki şiddetinin G pikinin şiddetine oranı I_G/I_D ve 2D pikinin şiddetinin G pikinin şiddetine oranı I_{2D}/I_G oranları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10'da gösterilmiştir.

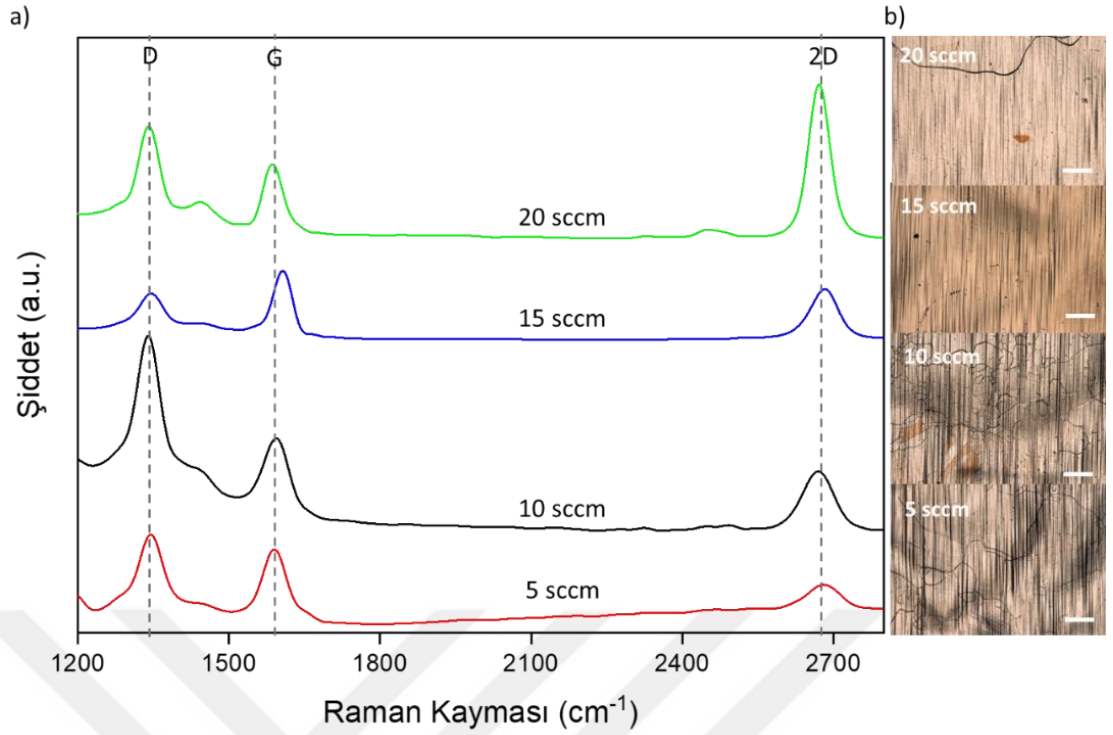
Çizelge 4.10: Ar miktarı çalışmalarına ait Raman spektroskopisi sonuçlarındaki piklerin I_G/I_D ve I_{2D}/I_G oranları

Ar Miktarı	I_G/I_D	I_{2D}/I_G
10 sccm	0,5	0,3
20 sccm	0,5	1,6
40 sccm	1,9	0,5

Şekil 4.8 incelendiğinde her ne kadar 20 sccm Ar miktarı ile yapılan deneyin Raman spektrumu istenilene yakın olsa da her üç miktarın da oksitlenme performansının zayıf olduğu görülmektedir. Ar miktarında istenilen nihai optimizasyon yapılamamıştır. Ancak H_2 'nin istenilmeyen çoklu katmanlı yapıyı engelleyeceği bilindiğinden dolayı Ar miktarı, C_2H_2 miktarına, plazma gücüne ve H_2 miktarına ait optimizasyon çalışmalarında 10 sccm olarak sabitlenmiştir.

4.1.2.4 H_2 Miktarı

C_2H_2 , CH_4 'e kıyasla daha düşük sıcaklıkta ayrışabildiği için çok katmanlı grafen sentezlenmesine sebebiyet verebilmektedir. Sistemdeki H_2 bu ayrışma işlemine yardım etmekle beraber çok katmanlı yapıları engellediği bilinmektedir. Bu sebeple H_2 'nin kısmi basıncı fazla tutulması amaçlanmıştır. H_2 miktarı 5, 10, 15 ve 20 sccm olarak 4 farklı deneyde çalışılmıştır. Bu deneylere ait referans Cu folyodan transfer edilmiş karbon filme ait Raman Spektroskopisi spektrumları ve oksitleme sonrası Cu folyolardan alınan OM görüntüleri Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9: Farklı H₂ miktarları çalışmalarına ait (a) Referans folyodan transfer edilen karbon filminden alınan Raman spektrumları (Raman Spektrumları G pikine göre normalize edilerek düzenlenmiştir.) (b) Oksitleme çalışmaları sonrasında numune yüzeyinden alınan OM görüntüleri (Ölçü çizgisi: 200 µm) T: 400°C, t:15 dk, PG: 50 W, C₂H₂: Ar: 8:20 sccm

Raman Spektroskopisi sonuçlarından D, G ve 2D piklerinin şiddetlerinin birbirlerine oranlarının hesaplanmasıyla beraber (Çizelge 4.11) beklenildiği gibi H₂ miktarı azaldıkça 2D/G oranı azaldığı görülmüştür.

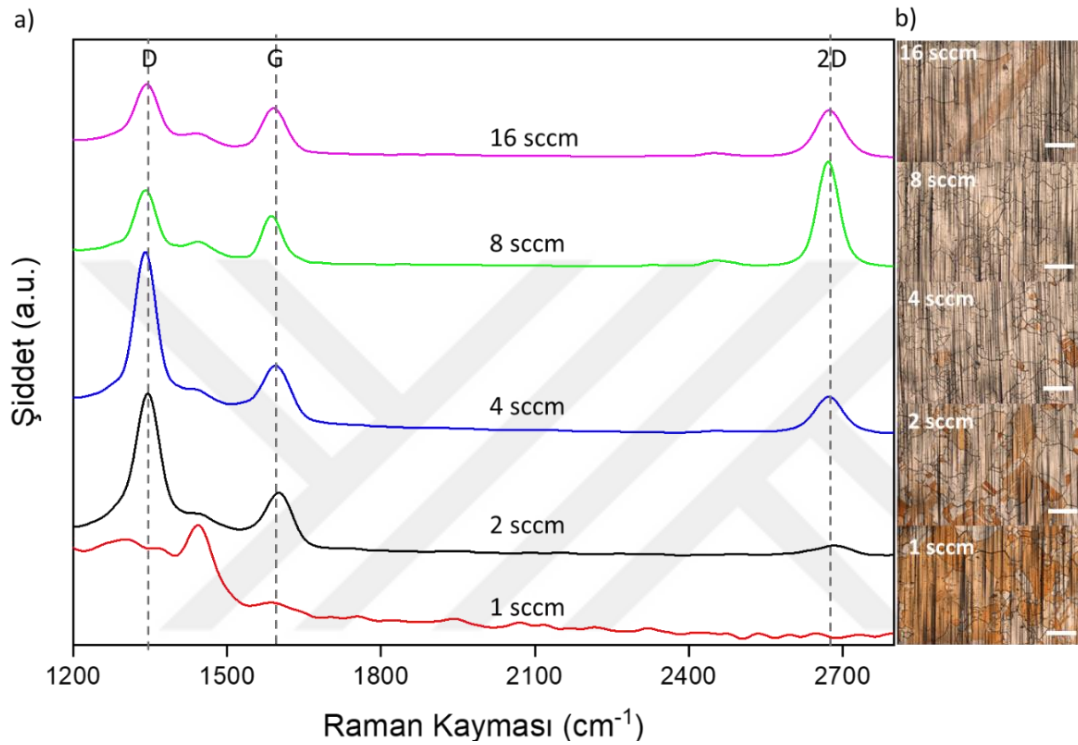
Çizelge 4.11: H₂ miktarı çalışmalarına ait Raman spektroskopisi sonuçlarındaki piklerin I_G/I_D ve I_{2D}/I_G oranları

H ₂ Miktarı	I _G /I _D	I _{2D} /I _G
5 sccm	0,8	0,4
10 sccm	0,4	0,9
15 sccm	2,0	0,6
20 sccm	0,7	2,0

Bu nedenle C₂H₂ için optimum H₂ akış miktarı 20 sccm olarak belirlenmiştir.

4.1.2.5 C₂H₂ Miktarı

C₂H₂ miktarı 1,2,4,8 ve 16 sccm olarak 5 farklı deneyde çalışılmıştır. Bu deneylere ait referans Cu folyodan transfer edilmiş karbon filme ait Raman Spektroskopisi spektrumları ve oksitleme sonrası Cu folyolardan alınan OM görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10: Farklı C₂H₂ miktarları çalışmalarına ait (a) Referans folyodan transfer edilen karbon filmde alınan Raman spektrumları (Raman Spektrumları G pikine göre normalize edilerek düzenlenmiştir.) (b) Oksitleme çalışmaları sonrasında numune yüzeyinden alınan OM görüntüleri (Ölçü çizgisi: 200 μ m)

T: 400°C, t: 15 dk, PG: 100 W, Ar:H₂: 5:15 sccm

Şekil 4.10'da verilen Raman spektrumları incelendiğinde ve piklerinin şiddetlerinin oranları hesaplandığında (Çizelge 4.12) 2D/G piki oranı neredeyse tek katmanlı grafen (2D/G ~ 2) gibi olan 8 sccm olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.12: C₂H₂ miktarı çalışmalarına ait Raman spektroskopisi sonuçlarındaki piklerin IG/ID ve I_{2D}/I_G oranları

C ₂ H ₂ Miktarı	I _G /I _D	I _{2D} /I _G
1 sccm	3,1	0,3
2 sccm	0,3	0,2
4 sccm	0,3	0,8
8 sccm	0,7	2,0
16 sccm	0,7	1,1

Oksitlenmiş görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir. OM görüntüleri incelendiğinde ve Raman spektrumlarına da bakıldığında en iyi sonucun 8 sccm C₂H₂ miktarında alındığı görülmektedir.

Bütün veriler incelendiğinde C₂H₂ için de en uygun parametrelerin bulunduğu görülmektedir. CH₄'e ve C₂H₂'ye ait optimize edilmiş olan parametreler Çizelge 4.13'te özetlenmiştir.

Çizelge 4.13: Cu folyolar için optimize edilmiş olan proses parametreleri

Proses Parametresi	CH ₄ için	C ₂ H ₂ için
Plazma Gücü	200 W	50 W
Büyütme Süresi	15 dk	15 dk
H ₂ Miktarı	15 sccm	20 sccm
Ar Miktarı	20 sccm	10 sccm
Karbon Kaynağı Miktarı	20 sccm	3 sccm

Belirlenen bu iki reçeteden asetilenle üretilen karbon filmin kalitesinin görece daha iyi olmasına rağmen büyük ölçekte grafen-Cu tozlarının üretilmesinde C₂H₂'nin CH₄'e kıyasla daha çok dekompoze olmasının kontrolsüz bir karbon film büyümesine neden olacağı, daha kontrollü bir grafen büyütme prosesi sağlamasından dolayı CH₄ reçetesinin tez çalışmasının devamındaki süreçte kullanılması kararlaştırılmıştır. Ayrıca ticari olarak satın alınan C₂H₂ gazının CH₄ gazı gibi çok yüksek saflıklarda bulunamaması satın alınan C₂H₂ gazının fazla süreli sentez tepkimelerinde PDKBÇ

fırınının kuvars tüpünde karbon film dışında kontaminasyona sebep olması da tez çalışmasının devamında CH₄ gazının kullanılmasında etkili olmuştur.

4.2 Optimize Edilen PDK Parametreleri ile Cu Tozların Karbon Kaplanması ve Oluşan Yapının Karakterizasyonu

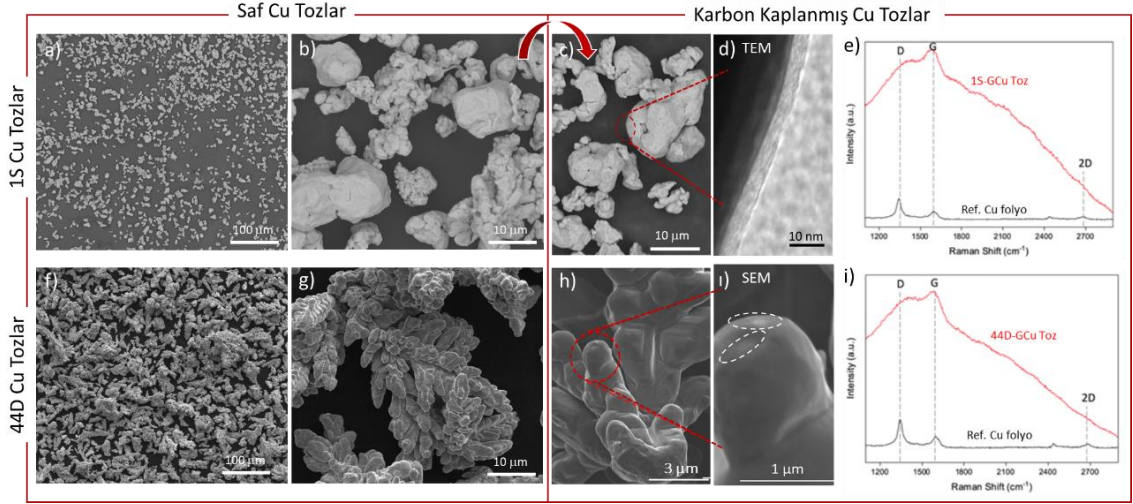
İlk aşamada yapılan parametre optimizasyonunda her bir deneyde yalnızca 1 g bakır toz fırına koyulmaktaydı ancak u miktarı arttırmak için derinliği az ve yüzeyi geniş olan bakır kayıkçık yapımı ile bu miktar 15 g mertebesine çıkarılmıştır. Sonrasında bu gramaj için süre optimizasyonu yapılarak izelge 4.14'te gösterildiği gibi süre 15 dk'dan 60 dk'ya çıkarılmıştır.

Çizelge 4.14: 15 g Cu toz için optimize edilmiş olan proses parametreleri

Proses Parametresi	Belirlenen Değer
Plazma Gücü	200 W
Büyütme Süresi	60 dk
CH ₄ Miktarı	20 sccm
H ₂ Miktarı	15 sccm
Ar Miktarı	20 sccm

İlk aşamada bakır yüzeyi üzerinde grafenin varlığının ve sürekliliğinin basitçe gösterimi için grafenin bakırı oksitlenmeden koruması özelliği kullanılarak yapılan 200 C'de oksitleme testi sonrasında hem Cu folyo hem de tozlar üzerinden alınan OM görüntüleri ve bazı Raman spektroskopileri bir önceki bölümde ilgili açıklamalarla birlikte belirtilmiştir.

Bu sonuçlara ek olarak nihai reçete ile üretilen grafen kapsüllenmiŐ Cu tozların detaylı karakterizasyonları da tamamlanmıştır. Öncelikle tozların üzerindeki grafen yapının ve morfolojinin gösterilebilmesi amacıyla alınan SEM görüntüleri ve yine tozlar üzerinden alınmış olan Raman spektroskopisi gösterilmektedir (Şekil 4.11). Bakır yüzeyinin neden olduğu floresan etkiden dolayı karşılaştırma amacıyla referans folyodan transfer edilen karbon filminden alınan spektroskopi de gösterilmiştir.



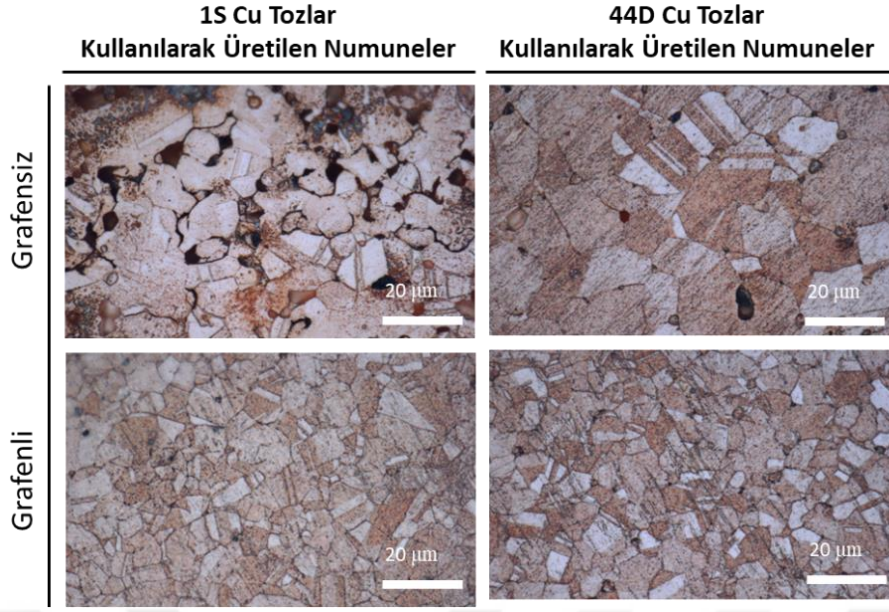
Şekil 4.11: (a, b,f,g) Farklı büyütme ölçeklerinde Cu tozlarından büyütme öncesi sonrası (c,h,i) sonrası alınan SEM görüntüleri (d) büyütme sonrası alınan TEM görüntüsü (e,i) Doğrudan Cu toz üzerinden ve referans folyodan alınmış olan Raman Spektrumu.

TEM ile tozların üzerindeki karbon yapı gözlemlenmiştir. Cu tozlar üzerinde ortalama 5 nm kalınlığında grafen yapının büyütüldüğü ve bu yapının toz yüzeyinde büyük oranda sürekli olduğu sonucuna da varılmıştır.

Yapılan tüm karakterizasyonlar sonucunda seçilen ve geliştirilen grafen kapsüle edilmiş Cu toz sentezi yönteminin çalışma kapsamında belirlenen kriterlere uygun ürün elde edilmesini sağladığı gözlemlenmiştir. Bu aşamadan sonra bu tozlar kullanılarak mekanik ve termal test numuneleri üretilmiş ve testler yapılmıştır.

4.3 Karbon Kaplı Cu tozlar Kullanılarak Elde edilen Kompozitlerin Karakterizasyon Bulguları

Şekil 4.12’de elde edilen kompozit yapının tane yapısı hakkında bilgi edinmek üzere yapılmış metalografik çalışmaya ait OM görselleri gösterilmektedir.



Şekil 4.12: Grafensiz ve grafenli 1S ve 44D Cu tozlar kullanılarak elde edilen kompozitlerin tane yapılarını gösteren OM görselleri

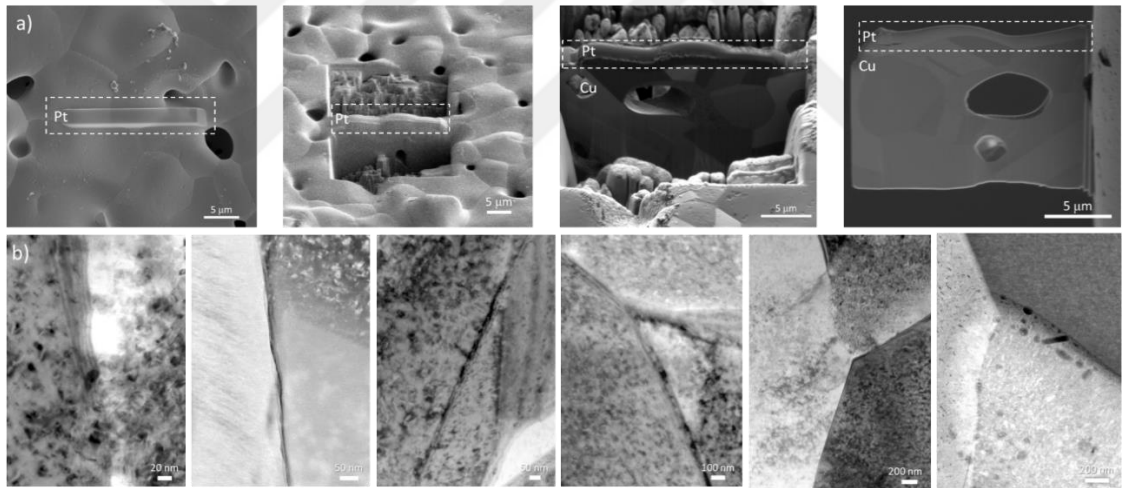
Görüntüler incelendiğinde sinterleme sonrasında grafenli numunelerde tane boyutlarının grafensiz numunelere kıyasla çok daha küçük olduğu görülmektedir. Sinterleme sırasında yaklaşık erime sıcaklığının 0,4 katı olarak kabul edilen tekrar kristallenme sıcaklıklarına (Cu için bu sıcaklık 400-500°C aralığında) ulaşıldığında yapı içerisinde yeni tanelerin oluştuğu ve büyüdüğü bilinmektedir. Grafenin yapı içerisindeki varlığı bu aşamada tanelerin büyümesi için gerekli olan difüzyon mekanizmasına karşın bir bariyer gibi davranarak tane büyümesini engellemiş olabilir [52,53].

Bunun yanında OM görsellerinde karanlık noktalar olarak görülen gözeneklerin de grafenli yapıların içinde daha az miktarda ve daha küçük boyutlarda olduğu görülmektedir. Literatürde de benzer durumlar raporlanmış, bu durumun yapıda bulunan grafenin pres işlemi esnasında kalıp içinde ve tozlar arasında kayganlaştırıcı etki yaratması ve bu şekilde tozların daha sıkı bir dizilim ile preslenmesini sağlmasıyla bağdaştırılmıştır [54]. Bu durum Çizelge 4.15'te sunulan yoğunluk ölçümleriyle de doğrulanmıştır.

Çizelge 4.15: 1S Cu tozlardan elde edilen yapıların yoğunluk değerleri

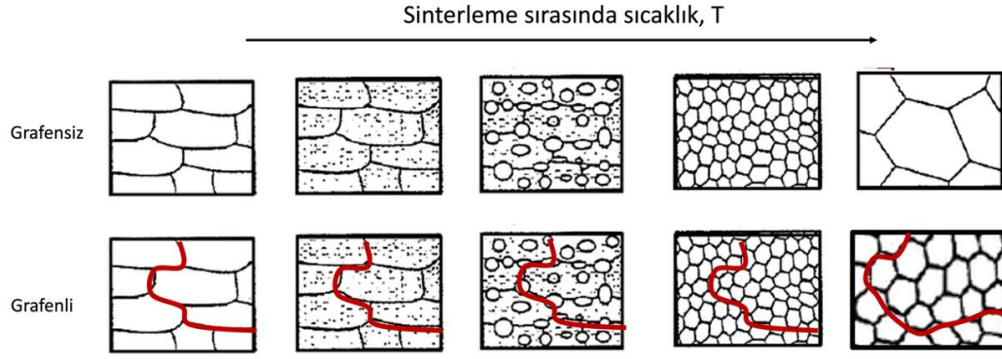
Toz Tipi	Yoğunluk (g/cm ³)	
	Arşimet Metodu	Gaz Piknometre
Grafensiz	6,3	6,4
Grafenli	7,2	7,1

Sonuçlar değerlendirildiğinde hipotezin doğrulandığı görülmüştür. Tüm bunlar göze alındığında sonraki aşamada grafenin yapı içindeki dağılımının anlaşılması amaçlanmıştır. Metalografi işlemlerinden elde edilen sonuçlar doğrultusunda grafenin yapıda tane sınırlarında konumlanarak büyüdüğü hipotezine ulaşılmıştır. Bu hipotezi doğrulamak amacıyla 1S grafenli preslenmiş ve sinterlenmiş numunenin iç yapısına bakılması kararlaştırılmıştır. Bunun için numuneden ince bir dilim FIB işlemi ile alınacak ve SEM ve TEM görselleri ile yapı analiz edilecektir. FIB işlemi adım adım gösteren SEM ve numunenin TEM görselleri Şekil 4.13'te gösterilmiştir.



Şekil 4.13: 1S-GCu tozlarından üretilmiş numunenin a) FIB prosesine ait SEM görüntüleri b) FIB sonucu elde edilen numunenin TEM görüntüleri

Görseller değerlendirildiğinde tane sınırlarında literatürde de benzer şekilde raporlanan grafen varlığına işaret eden yapı gözlemlenmiştir [22,50]. Bunun yanında yapıda tane sınırlarına yakın bölgelerde nano boyutta gözeneklerin de var olduğu görülmektedir. Bu bulgulardan yola çıkarak yapıda grafen bulunmasının kompozit mikroyapısına etkisi Şekil 4.14'te şematik olarak önerilmiştir.



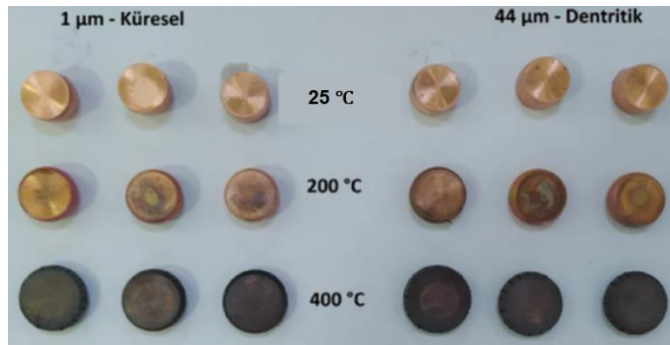
Şekil 4.14: Grafenin artan sıcaklıkla birlikte kompozit mikroyapısına etkisinin şematik gösterimi

4.4 Mekanik Test Bulguları

4.4.1 Basma Testi Bulguları

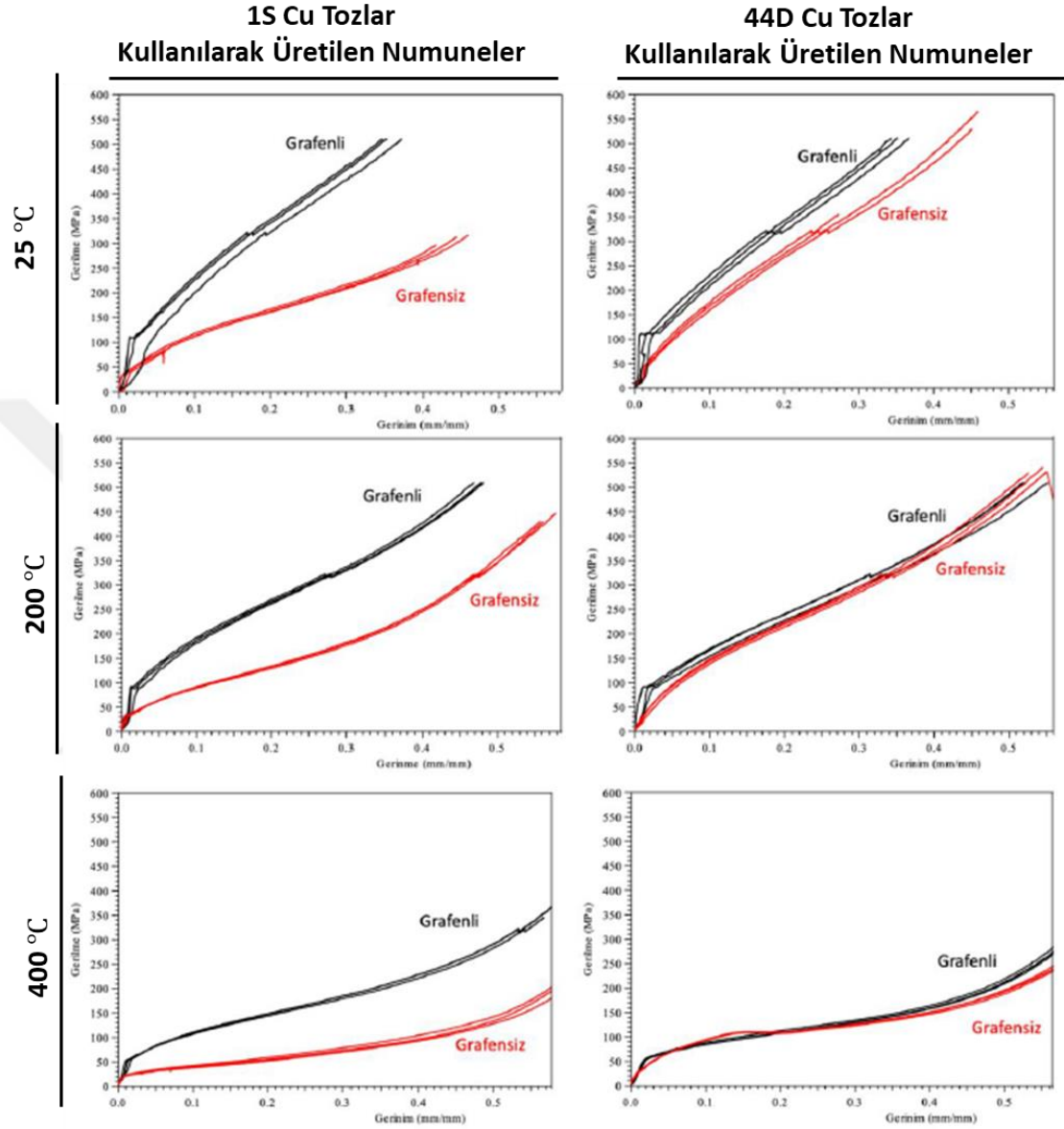
10 mm çap ve 10 mm yüksekliğe sahip bir kalıp içerisine doldurulan saf bakır tozları ve grafen kapsüle edilmiş bakır tozları, 400 MPa basınç uygulanarak basılmış ve argon atmosferinde 1000 °C'de 1 saat sinterlenmiştir. İki farklı tipte bakır tozu mevcuttur. Grafensiz ve grafenli 1S ile 44D Cu tozlarından numune üretimlerinde ve basma deneylerinde aynı parametreler uygulanmıştır.

10 mm çap ve yaklaşık 10 mm yüksekliğindeki grafensiz ve grafenli tozların sinterlenmesi sonrasında elde edilen basma numunelerine 25 °C, 200 °C ve 400 °C sıcaklıklarda basma deneyleri yapılmıştır. Dakikada 0.5 mm'lik basma hızı ile testler gerçekleştirilmiştir. 25 ve 200 °C'de sürdürülen deneylerde numunelere 40 kN'a kadar yük uygulanmıştır. Ancak 400°C sıcaklıkta numuneler oldukça sünek hale geldiği için 40 kN'a kadar çıkılmamıştır. 400 °C'de ise 6.5 mm'lik deplasman elde edilecek şekilde deneyler yürütülmüştür. Tüm deneyler 3 kere tekrarlanmıştır. Basma numunelerinin test sonrası fotoğrafları Şekil 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.15: Grafensiz ve grafenli 1S ve 44D Cu tozlardan üretilen numunelerin basma numunelerinin test sonrası fotoğrafları

Şekil 4.16’da 1S ve 44D Cu tozların grafensiz ve grafenli durumlarından elde edilen numunelerin gerilim gerinim grafikleri sunulmuştur. Bu grafiklerden elde edilen akma dayanımı ve %30 gerinimdeki gerilim değerleri Çizelge 4.20’de verilmiştir.



Şekil 4.16: Grafenli ve grafensiz 1S ve 44D Cu tozlardan elde edilen numunelere ait farklı sıcaklıklarda basma deneyleri gerilim-gerinim grafikleri kıyaslamaları

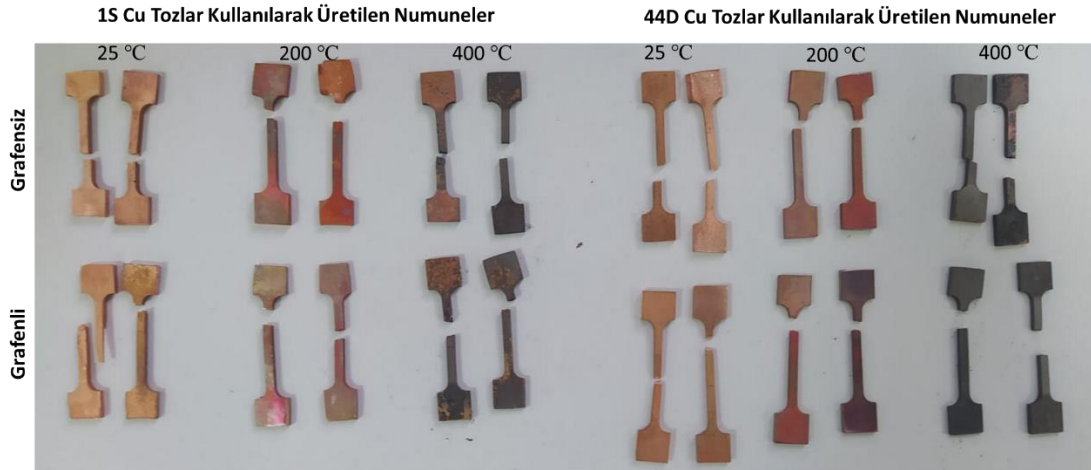
Şekil 4.16 ve Çizelge 4.16’dan de görüleceği gibi 1S-GCu tozlardan üretilen numunelerin akma dayanımları ve farklı gerinim değerlerindeki gerilim değerleri grafensiz numunelere göre oldukça yüksektir. Oda sıcaklığında, grafenli numunelerin akma dayanımları yaklaşık 3 kat, %30 sabit gerinimde elde edilen gerilim değerleri ise yaklaşık 2 kat artmıştır.

Çizelge 4.16: Grafensiz ve grafenli 1S ve 44D Cu tozlardan üretilen numunelerin akma dayanımı (σ_a) ve %30 gerinimdeki gerilim ($\sigma_{%30}$) değerleri.

		Akma Dayanımı (MPa)		%30 Gerinimdeki Gerilim (MPa)	
Test Sıcaklığı	Toz Tipi	Grafensiz	Grafenli	Grafensiz	Grafenli
25 °C	1 µm S	35	106	211	443
	44 µm D	38	110	361	443
200 °C	1 µm S	32	90	180	333
	44 µm D	32	91	290	306
400 °C	1 µm S	11	52	74	183
	44 µm D	43	55	124	131

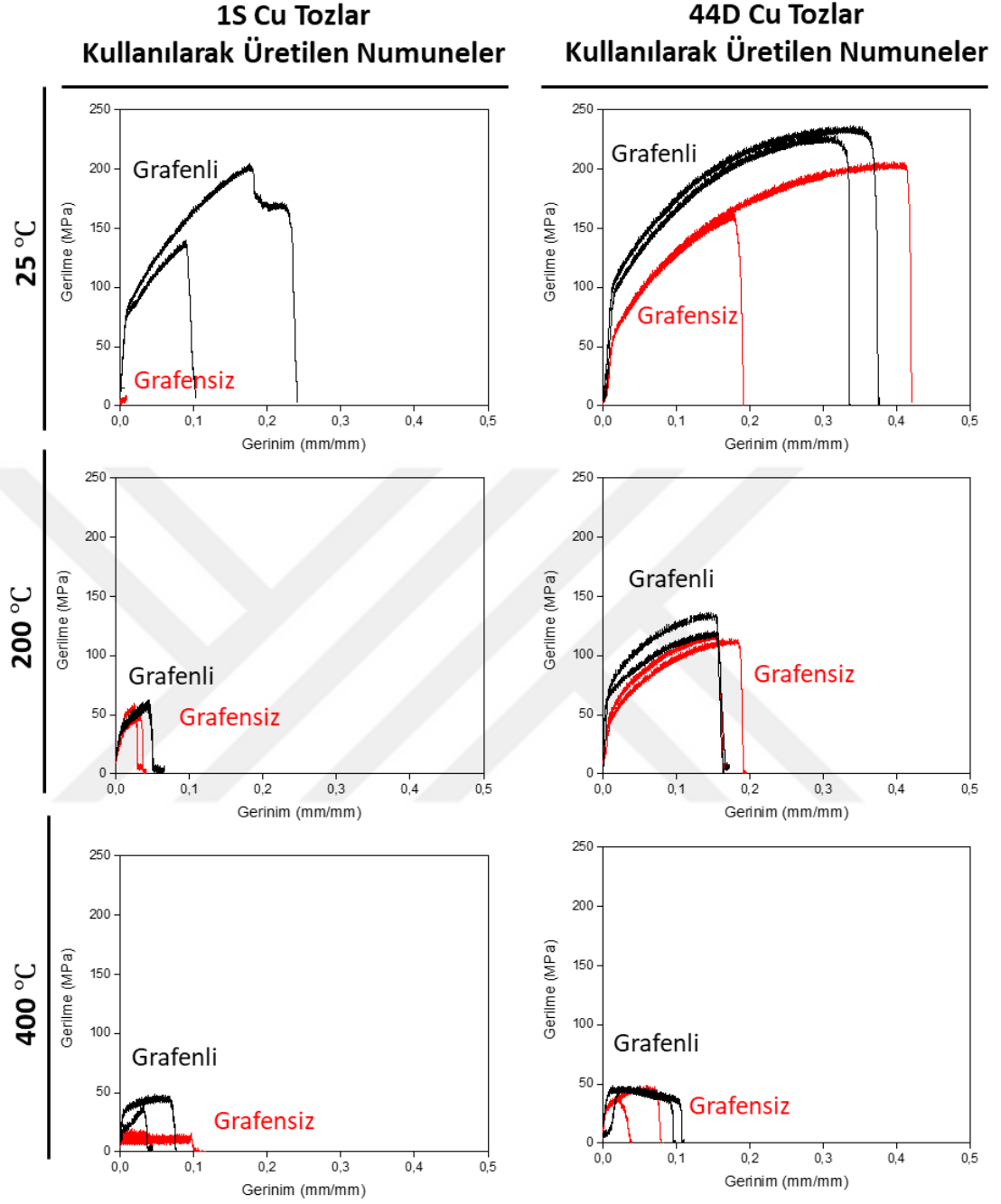
4.4.2 Çekme Testi Bulguları

Çekme testinin yapılabilmesi için bu tez çalışması kapsamında şekil 3.11’de gösterilen standartlara uygun köpek kemiği şeklinde numuneler presleme, sinterleme ve tel erozyon işlemleri takip edilerek üretilmiştir. Bu numunelere 25, 200 ve 400 °C’de çekme testleri yapılmıştır ve her deney 2 kez tekrar edilmiştir. Test uygulaması sonrası numuneler şekil 4.17’de gösterilmiştir.



Şekil 4.17: Grafensiz ve grafenli 1S ve 44D Cu tozlardan üretilen numunelerin çekme testi sonrası fotoğrafları

Test sonucunda elde edilen gerinim-gerilim grafikleri şekil 4.18’de gösterilmiştir.



Şekil 4.18: Grafensiz ve Grafenli 1S ve 44D Cu tozlardan elde edilen numunelere ait farklı sıcaklıklarda çekme deneyleri gerilim-gerinim grafikleri kıyaslamaları

Grafiklerden yola çıkılarak 1 µm küresel Cu tozlarda aynı gerinim değerinde karşılık gelen gerilme değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu grafiklerden elde

edilen akma dayanımı, maksimum çekme dayanımı ve Young Modülü değerleri Çizelge 4.17’de verilmiştir

Çizelge 4.17: Grafensiz ve grafenli 1S ve 44D Cu tozlardan üretilen numunelerin akma dayanımı (σ_a), elastik modülü (E) ve çekme dayanımı (σ_{UTS}) değerleri.

Test Sıcaklığı	Toz Tipi	Akma Dayanımı, σ_a (MPa)		Elastik Modül, E (MPa)		Çekme Dayanımı, σ_{UTS} (MPa)	
		Grafensiz	Grafenli	Grafensiz	Grafenli	Grafensiz	Grafenli
25 °C	1 μ m S	24	72	20	94	29	136
	44 μ m D	55	89	35	74	204	230
200 °C	1 μ m S	35	28	30	31	51	57
	44 μ m D	41	61	6	13	111	125
400 °C	1 μ m S	15	26	3	57	18	41
	44 μ m D	17	32	4	5	40	46

Tüm bu veriler göz önüne alındığında 1S grafenli numunenin saf bakır numuneye kıyasla maksimum çekme dayanımının 5 katına Young modülününün 4 katına akma dayanımının da 3 katına çıktığı görülmüştür.

Literatürde malzemelerde mekanik dayanımın artması aşağıdaki 4 madde ile açıklanır [55-57]:

- (1) Tane boyutunda küçülme (Grain size reduction, Hall-Petch)
- (2) Pekleşme (Strain hardening)
- (3) Katı çözeltili sertleşmesi (solid solution strengthening)
- (4) Çökelti sertleşmesi (precipitation hardening)

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan metot ve malzemelerden dolayı (3) ve (4) mekanizmalarından kaynaklanan bir gelişme beklenmemektedir. Öte yandan (1) ve (2) kapsamında grafenin yapacağı etkilerin önemli olacağı düşünülmektedir. Cu tozunun içinde birçok tane (grain) vardır. Bu tozları grafenle kapladıktan sonra sinterleme sırasında grafen, difüzyon bariyeri davranışından dolayı tozlar arasındaki alanlarda tane büyümesini zorlaştırmış olabilir. Bu durumda grafenli numunede tane boyutları grafensiz numuneye göre daha küçük kalarak, tane sınır (grain boundary) alanının daha

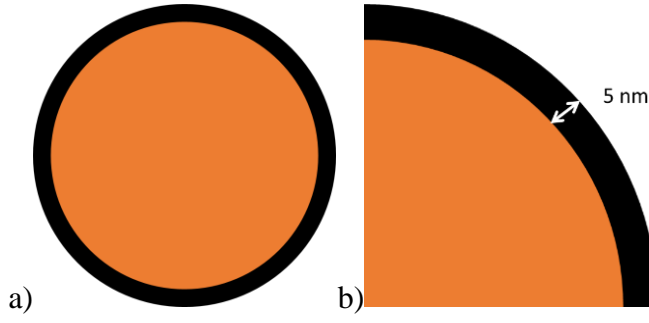
geniş olmasına ve bu sebeple dislokasyon hareketini daha çok engelleyerek akma dayanımının artmasına sebep olmuş olabilir.

Diğer bir nokta da pekleşme kapsamında irdelenebilir. Gerilme (stres) artıp, akma dayanım noktalarına geldiğinde, dislokasyonlar hareket eder ve tane sınırlarında birikirler (dislocation pile-up). Grafensiz bakır numunelerde, bu stresin çok fazla artmasına gerek kalmadan, dislokasyonlar bir taneden diğerine geçerek, hareketlerine devam edebilir, bu da malzemenin yumuşak kalmasına sebep olur. Öte yandan grafenli numunelerde, bu dislokasyon birikimlerinin (pile-up) grafen alanlarında artması beklenebilir, zira dislokasyonlar kovalent bağlı grafeni kolayca kesemeyecektir. Böylece Pile-up ucundaki stres, dislokasyon sayısıyla artar (akma dayanımının artması); ve bir noktada grafeni bozarak diğer taneye devam eder, işte bu ani rahatlama, gerilme-gerinim grafiğine üst ve alt akma dayanımı noktaları olarak görülebilir. Üst ve alt akma noktalarının grafensiz numunelerde görülmeyip grafenli numunelerde görülmesi bu şekilde açıklanabilir.

Sıcaklık arttıkça dayanımın azaldığı görülmektedir. Bu da yine literatür ile uyumludur. 200 °C’de toparlanma (recovery) evresidir. Dislokasyon yok oluşu (annihilasyonu) ile dislokasyon yoğunluğunun düşer ve dislokasyonların yeniden düzenlenmesi ile düşük açılı tane sınırları (low angle boundary) ortaya çıkar. 400 °C’de ise yeniden kristalleşme (recrystallization) beklenmektedir. Yeniden kristalleşme sıcaklığı tane boyutuna bağlıdır. Literatürden de görülebileceği gibi bu sıcaklık değeri küçük taneli Cu için daha düşüktür [58]. Yeniden kristalleşme ile dislokasyon yoğunluğu iyice düşmüş taneler sebebiyle akma dayanımı daha da düşer.

Grafenin varlığının mekanik performansa olan etkisi literatürle uyumlu olmasına rağmen yapı içerisindeki miktarı da önemlidir. Bunun belirlenebilmesi için deneyler için kullanılan tozlar küresel kabul edilmiş ve kullanılan tozların hacimleri baz alınarak ortalama karbon film kalınlığı üzerinden bir hesaplama yapılmıştır. Şekil 4.19’deki gibi modellenen yapı için denklem 4.1 kullanılmıştır.

$$Vol_g \% = \frac{(r + t)^3 - r^3}{(r + t)^3} \quad (4.1)$$



Şekil 4.19: a) Bakır toz üzerine Grafen kaplanmasının kesit görüntüsünün şematik gösterimi b) Bakır tozun çeyrek kısmında kesitte grafen kaplanmasının şematik çizimi

Hesaplama sonucunda 5 nm karbon kaplaması için 1S tozlar için hacimce %3, 44D tozlar için hacimce %0,07 grafen olduğu bulunmuştur. Karbon kaplama kalınlığını 15 nm olarak düşünlüğünde 1S tozlar için hacimce %9, 44D tozlar için hacimce %0,2 grafen olduğu bulunmuştur. Çizelge 4.18’de farklı kalınlıkta grafen için hacimce yüzde katkı oranı sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.18: Farklı kalınlıkta grafen yapılar için hesaplanan hacimce yüzde katkı oranı değerleri

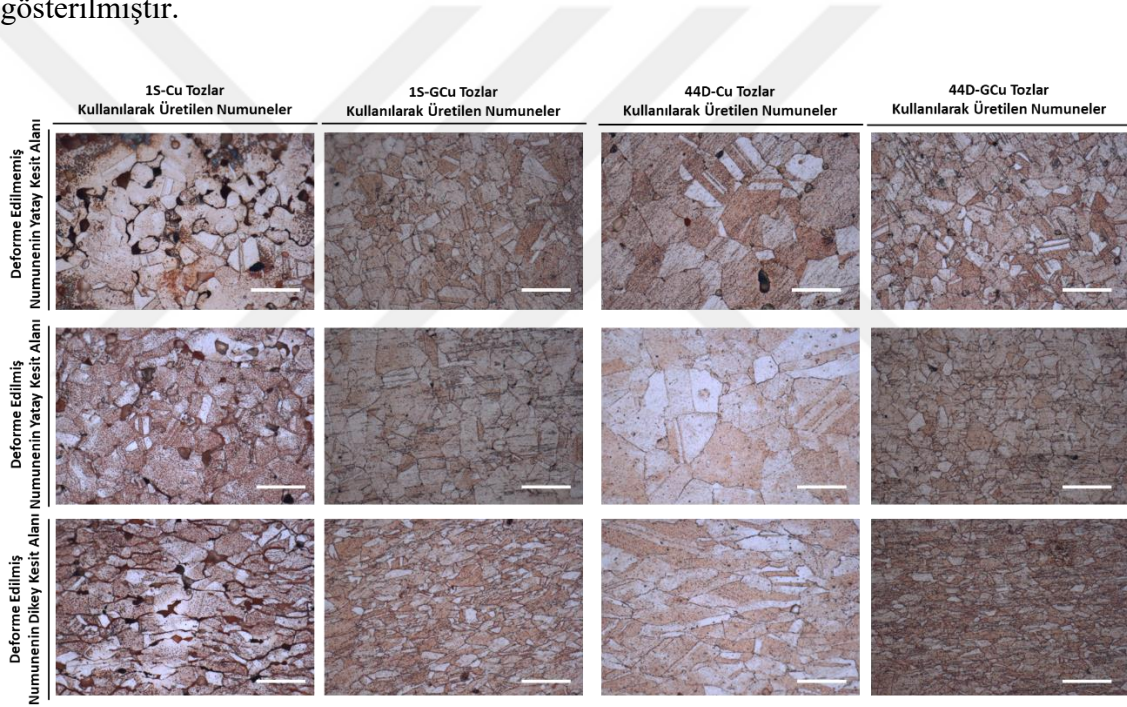
Grafen Kalınlığı (nm)	Grafenin Hacimce Yüzde Katkı Oranı (hacimce %)	
	1 S Cu Tozlardan Üretilen Numune için	44D Cu Tozlardan Üretilen Numune için
5	3 %	0,07 %
10	6 %	0,14 %
15	9 %	0,21 %

Literatürde maksimum mekanik performans için raporlanan hacimce grafen katkı oranları hacimce %0,6’dan %10 mertebesine kadar farklılık göstermektedir [58-61]. Chu ve ark. [62] yaptıkları çalışmada bilyalı öğütme işlemi ile karıştırdıkları Grafen yaprakçıkları ve Cu tozu sıcak presleme işlemi ile kompozit numune haline getirmişlerdir. Sonrasında çekme dayanımlarını ölçtükleri bu Grafen-Cu numuneler için en iyi dayanımı veren katkı oranının hacimce %8 grafen olduğunu yorumlamışlardır. Diğer yandan Chen ve ark. [58] ise yaptıkları çalışmada grafen ve Cu tozlarını moleküler seviyede karıştırma işlemi ile karıştırıp kıvılcım plazma sinterleme metodu ile sinterleyerek Grafen-Cu numuneleri oluşturmuşlardır. Bu numunelere çekme testi uygulayarak en iyi dayanımı hacimce %0,6 grafen katkısında elde ettiklerini raporlamışlardır. Literatürde raporlanan farklı sonuçların en büyük

kaynağı grafenlerin homojen bir morfolojide olmamaları ve Cu içinde homojen dağılamaması olarak belirtilmiştir [2,50,63,64].

4.5 Sinterlenmiş Numunelerin Mekanik Test Öncesi ve Sonrası Yapısal Karakterizasyonu

Daha önce belirtilen grafenin varlığının yapı içerisinde tane boyutlarının küçük kalmasını sağlaması ile ilgili hipotezi anlamak amacıyla basma testi numunelerinin yatay ve dikey kesitlerinden metalografi numuneleri çıkarılmıştır. Bakalite gömülen numunelere parlatma ve dağlama işlemleri uygulandıktan sonra numunelerin tane yapıları OM ile incelenmiştir. Şekil 4.20’de bu çalışmaya ait OM görüntüleri gösterilmiştir.

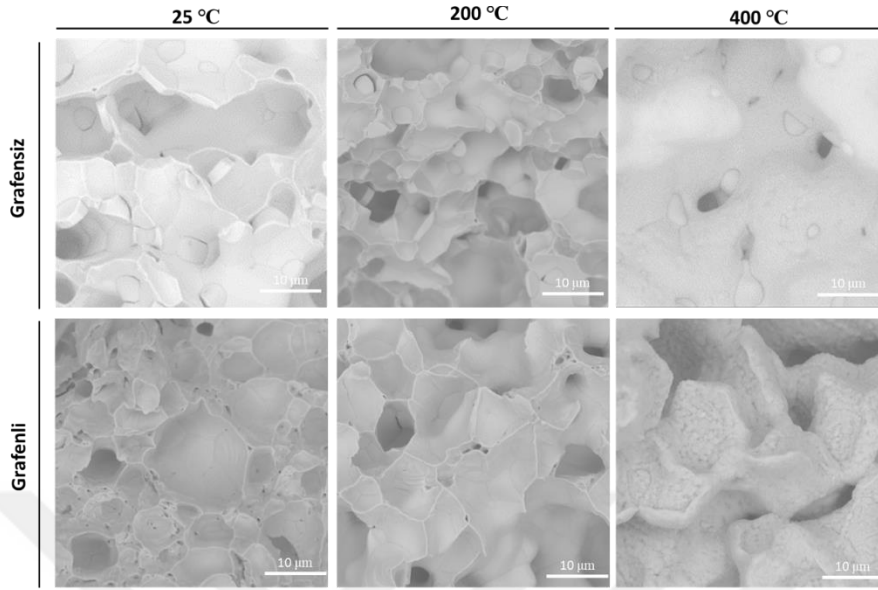


Şekil 4.20: Cu tozlar kullanılarak elde edilen kompozitlerin deforme edilmemiş ve edilmiş tane yapılarını gösteren OM görselleri (Ölçü çizgisi: 20 μ m)

Basma testi sonrası dikey kesitten alan görüntülerde de tanelerin test sonrasında uygulanan yükün yönüne dik doğrultuda yönlendikleri görülmektedir. Buna ek olarak yatay ve dikey kesitte grafenin etkisiyle tane boyutunun Grafensiz numunelerde daha büyük olduğu grafenli numunelerde ise daha küçük olduğu görülmektedir.

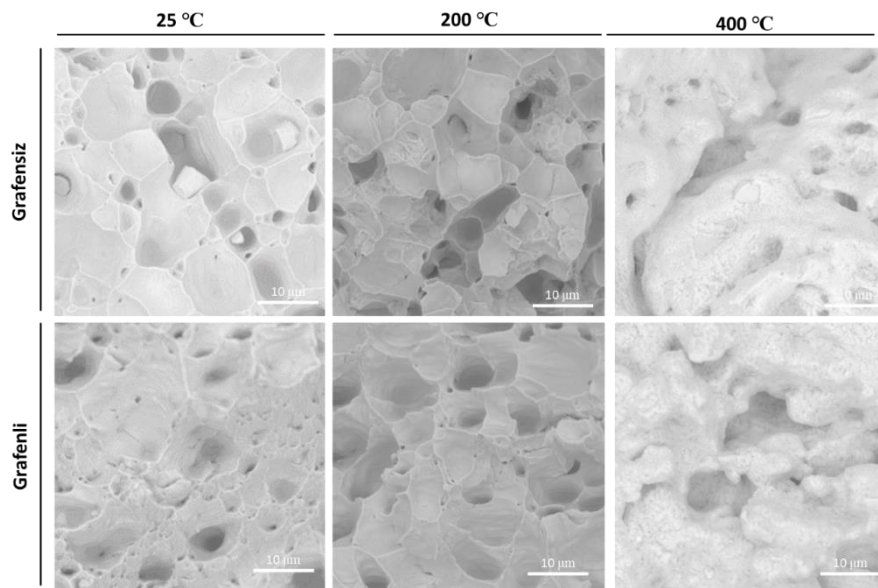
Şekil 4.21’de ve 4.22’de grafensiz ve grafenli 1S ve 44D Cu tozlardan elde edilen numunelerin çekme testi sonrasında kırılmayı yüzeylerinin SEM görüntüleri

gösterilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde grafensiz numunelerde daha büyük gözeneklerden kaynaklanan geniş boşluklu kırılma yüzeyleri görülmektedir.



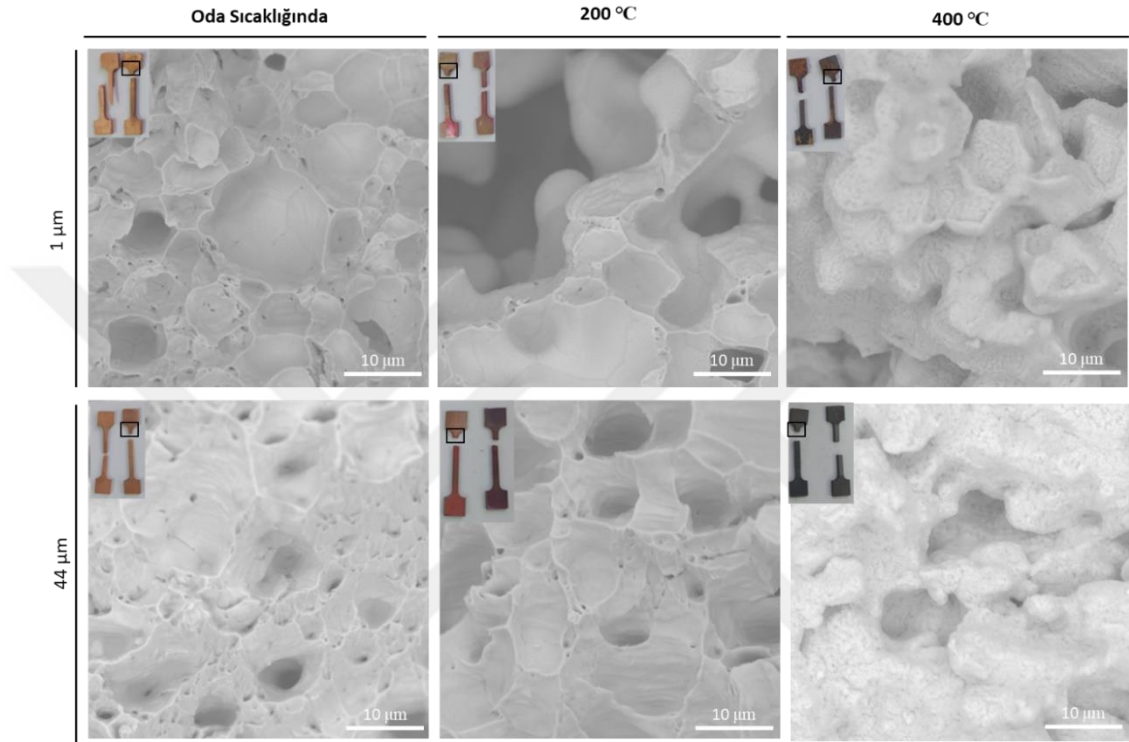
Şekil 4.21: 1S Grafensiz ve grafenli Cu tozlardan üretilen çekme numunelerinin farklı sıcaklıklardaki testlerden sonra kırılma yüzeyleri

Grafenli numunelerde ise kırılma yüzeyleri tipik yüksek plastik deformasyonlu sünek kırılma davranışı olarak literatürde “dimple” olarak adlandırılan [27,65] çıkıntılar görülmektedir. Ayrıca görüntülerde çekme testi sonrası dışarı çekilmiş grafen yaprakçıkların görülmemesi grafen ve bakır yüzeylerin arasında güçlü arayüzün bir göstergesi olarak görülmektedir. Ayrıca yapı içinde küçük gözeneklerin de var olduğu görülmektedir.



Şekil 4.22: 44D grafensiz ve grafenli Cu tozlardan üretilen çekme numunelerinin farklı sıcaklıklardaki testlerden sonra kırılma yüzeyleri

Şekil 4.23'te ise 1S ve 44D GCu tozlardan üretilmiş numunelere ait çekme testi sonrası kırılma yüzeyleri gösterilmektedir. 44D-GCu tozlardan üretilen numunelere kıyasla 1S-GCu tozlardan üretilen numunelerde tane yapısının daha küçük olduğu ve “dimple” oluşumunun daha fazla olduğu görülmektedir. 1S-GCu tozlardan elde edilen numunenin mekanik dayanımı da göz önünde bulundurulduğunda aradaki fark bu mekanizma ile açıklanabilir.



Şekil 4.23: 1S ve 44D GCu tozlardan üretilen çekme numunelerinin farklı sıcaklıklardaki testlerden sonra kırılma yüzeyleri

4.6 Termal Test Bulguları

LFA sonrasında elde edilen termal difüzyon hızı değerlerinin her numune için ortalama değerleri hesaplanarak grafikler çizdirilmiştir. Elde edilen termal difüzyon hızı değerleri Çizelge 4.19’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.19: Grafensiz ve grafenli 1S ve 44D Cu tozlardan üretilen numunelerin termal difüzyivite (α) değerleri

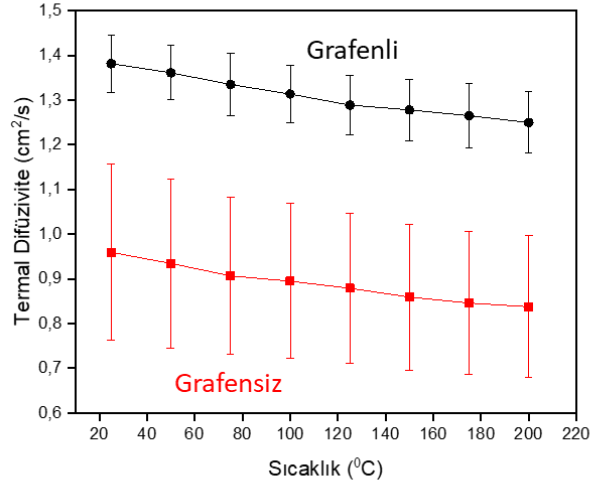
Sıcaklık (°C)	Termal Difüzyivite, α (cm ² /s)			
	1S		44D	
	Grafensiz	Grafenli	Grafensiz	Grafenli
25	0,96 ± 0,20	1,38 ± 0,06	1,16 ± 0,17	1,15 ± 0,18
50	0,94 ± 0,19	1,36 ± 0,06	1,12 ± 0,18	1,13 ± 0,18
75	0,91 ± 0,18	1,34 ± 0,07	1,10 ± 0,18	1,10 ± 0,19
100	0,90 ± 0,17	1,31 ± 0,06	1,08 ± 0,18	1,08 ± 0,18
125	0,88 ± 0,17	1,29 ± 0,07	1,06 ± 0,18	1,07 ± 0,18
150	0,86 ± 0,16	1,28 ± 0,07	1,04 ± 0,18	1,06 ± 0,19
175	0,85 ± 0,16	1,27 ± 0,07	1,02 ± 0,18	1,04 ± 0,19
200	0,84 ± 0,16	1,25 ± 0,07	1,02 ± 0,19	1,04 ± 0,19

Bu değerler incelendiğinde grafensiz ve grafenli numuneler arasında hem grafenin varlığına bağlı olarak hem de yoğunluktaki iyileşmeye bağlı olarak grafenli numunelerde pozitif yönde bir fark görülmektedir.

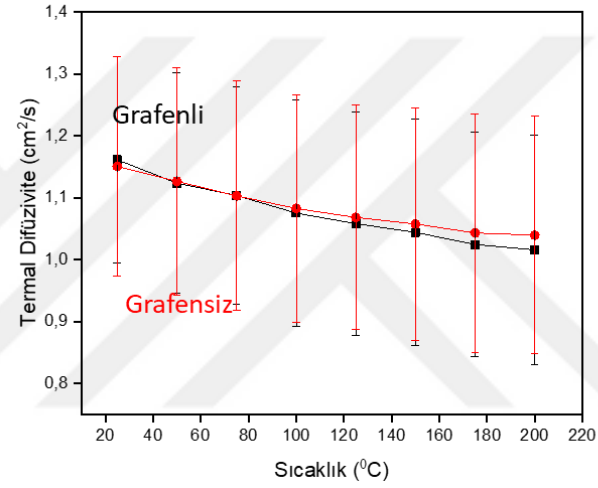
Yapılan bütün termal testlerin sonuçları hem grafenli hem grafensiz tozlardan hazırlanan numuneler için grafik halinde Şekil 4.24'te gösterilmiştir. Grafikler incelendiğinde termal difüzyivite her iki tip toz için de genelde numunelerin daha fazla olduğu görülmektedir. Grafikler göz önünde bulundurulduğunda termal difüzyivite katsayısının grafenin varlığıyla birlikte 1S-GCu numunelerde artışa neden olduğu gözlemlenmiştir. Bunun en önemli sebebi yapıda bulunan hacimce %3 grafen ve bu grafenin normal şartlarda fonon saçılmasına sebep olan tane sınırlarında büyümesi olarak gösterilebilir. Grafenin tane boyutlarının küçülmesine sebep olmasının termal difüzyiviteyi olumsuz etkilemesi beklense de grafenin varlığı ve yapı içindeki miktarı bunun tam tersi olmasını sağlamıştır. Literatürde bu değerlerdeki artış temel olarak tercih edilen üretim metoduna bağlı olarak grafen ve Cu arasında güçlü bir arayüz oluşu, yapıda gözenek ve empürilerin az olması, grafenin kalitesi ve matrisin mikroyapısı ile açıklanmıştır [61,66,66-68].

Termal Difüzyivite

1S Cu Tozlar
Kullanılarak Üretilen Numuneler



44D Cu Tozlar
Kullanılarak Üretilen Numuneler



Şekil 4.24: Grafensiz ve grafenli 1S ve 44D Cu tozlardan üretilen numunelerin termal difüzyivite sonuç grafikleri

44D Cu tozlardan üretilen numunelerde ise oda sıcaklığı ile 100°C arasında artış gözlemlenmemiştir. Sonrasında sıcaklık yükseldikçe 44D-GCu numunenin termal difüzyivite değerlerinin saf bakırdan fazla olduğu görülmektedir. Bu farkın sebebi olarak tane boyutu ve numune yapısı gösterilebilir. Ayrıca 44D numunelerde hesaplanan grafenin hacimce katkı oranı başlangıç toz boyutunun görece büyük olmasından dolayı daha azdır. Sıcaklık artışı ile bakırın oksitlenmeye başlaması ve grafen sayesinde grafenli numunenin oksitlenmemesi 44D tozlarda termal difüzyivite farkına neden olmuştur.

Elde edilen sonuçlar literatürde raporlanmış yığın Cu blok için termal difüzyivite, yoğunluk ve termal iletkenlik değerleri ile karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.20'de oda

sıcaklığında Cu için literatürdeki değerler ve bu tez çalışması kapsamında 1S-Cu ve 1S-GCu tozlardan üretilen numunelerden elde edilen sonuçlar listelenmiştir.

Yığın haldeki bakıra kıyasla iyileşme olmamasının en önemli sebebi yapıdaki gözeneklerdir. Havanın çok iyi bir termal yalıtkan olmasından dolayı toz metalurjisi ile üretimi yapılan bu numunelerde doğal olarak bulunan bu gözenekler termal iletkenliğin düşük çıkmasındaki en büyük nedenlerden birisidir. Ayrıca yapılan hesaplamalarda görülmüştür ki bu yöntemle elde edilen numunelerin yoğunluğunun literatürde verilen Cu yoğunluğuna yaklaşması halinde hesaplanan termal iletkenlik değeri yaklaşık 420 W/m*K değerine ulaşmaktadır. Bu değer endüstri uygulamaları için oldukça yeterli bir değerdir.

Çizelge 4.20: 25 °C için literatürden alınan termal difüzivite, yoğunluk ve ısı sığası değerleriyle hesaplanmış ve tez çalışması kapsamında grafensiz ve grafenli 1S Cu tozlardan elde edilen numunelerin termal iletkenlik değerleri

Numune	$\alpha \left(\frac{m^2}{s} \right)$	$\rho \left(\frac{kg}{m^3} \right)$	$C_p \left(\frac{J}{kg \cdot K} \right)$	$k \left(\frac{W}{m \cdot K} \right)$
Referans Cu [69,70]	1,11 x 10 ⁻⁴	8,9	386	381
1S-Cu Tozlardan Üretilen Numune	0,96 x 10 ⁻⁴	6,3	380	230
1S-GCu Tozlardan Üretilen Numune	1,38 x 10 ⁻⁴	7,2	344	341

5. SONUÇLAR VE GELECEK ÇALIŞMA ÖNERİLERİ

Bu tez çalışmasının sonuçları aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- PDKBÇ proses parametrelerinin bakır yüzeyinde oluşan karbon yapıya etkileri Cu folyo kullanılarak incelenmiştir. Karbon kaynağı, karbon büyütme süresi, plazma gücü ve taşıyıcı/reaksiyon gazlarının akış miktarları gibi proses parametreleri PDKBÇ ile düşük sıcaklıkta Cu yüzeyinde grafen sentez optimizasyonuna yönelik çalışmalarda belirlenmiştir. Bakır yüzeyinde oluşan yapı, oksitleme deneyleri ve Raman Spektroskopi çalışmalarıyla incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda sürekli (oksitlenmenin az olduğu) ve kaliteli grafen (I_D/I_G oranının düşük, I_{2D}/I_G oranının yüksek olduğu) oluşumuna yönelik optimize edilmiş parametreler belirlenmiştir: Sentez sıcaklığı: 400 °C, plazma gücü: 200 W, büyütme süresi: 60 dk, CH₄: Ar: H₂ oranı: 20:20:15.
- Belirlenen parametreler, iki farklı Cu toz yüzeyinde grafen oluşumu için kullanılmıştır. Enkapsüle edilmiş tozların karakterizasyonu, ince grafitik yapılı karbon yapının Cu yüzeyinde oluştuğunu doğrulamıştır.
- İki farklı tozun grafensiz ve grafenli durumlarından presleme (400 MPa) ve sinterleme (1000 °C, 60 dk) ile yığın yapılar oluşturulmuştur. Yığın yapıların yapısal karakterizasyonu, grafen varlığında tane boyutlarının daha küçük olduğunu göstermiştir. Ayrıca, grafen varlığında yapıdaki gözenek miktarının daha az ve küçük boyutta olduğu raporlanmıştır. Bu durum, presleme sırasında yüzeydeki grafit yapısının kalıp içerisinde kayganlaştırıcı etki yaratması ile ilişkilendirildiğini göstermektedir.
- Oluşturulan yapıların mekanik özellikleri basma ve çekme deneyleri ile belirlenmiştir. Basma testi için 25°C'de, 1S tozlardan elde edilen numuneler için, grafenin akma dayanımını %203, elastik özellikleri %110 oranında artırdığı görülmüştür. Benzer şekilde, 44D tozlarından elde edilen numuneler için de grafenin

akma dayanımını %190, elastik özellikleri %23 oranında artırdığı belirlenmiştir. Çekme testi için 25°C’de, 1S tozlardan elde edilen numuneler için, grafenin akma dayanımını %200, elastik modülü %370 ve çekme dayanımını %369 oranında artırdığı görülmüştür. Benzer şekilde, 44D tozlarından elde edilen numuneler için de grafenin akma dayanımını %62, elastik modülü %111 ve çekme dayanımını %13 oranında artırdığı belirlenmiştir. Bu farklılıklar, farklı boyutlarda toz kullanımının yapıdaki hacimsel grafen yüzdesindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Grafenin daha küçük tane yapısına neden olduğu ve bazı tane sınırlarında güçlü grafitik yapının dislokasyon hareketini zorlaştırdığı açıklanmıştır.

- Termal test bulguları, 1S tozlar için 25 – 200 °C sıcaklıkları arasında termal difüzyon hızları değerlerinde %150’lik bir artış göstermiştir. 44D için ise değişimler hata payı içinde kalmıştır. Küçük tozlardaki termal difüzyon hızlarındaki artış, grafenin yapıda bulunması, grafen ve Cu arayüz etkileşimlerinin iyi olması ve grafen kalitesi ile açıklanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Kumar, H. G. P.; Xavior, M. A.** Graphene Reinforced Metal Matrix Composites (GRMMC): A Review. *Procedia Eng* 2014, 97.
- [2] **Hu, Z.; Tong, G.; Lin, D.; Chen, C.; Guo, H.; Xu, J.; Zhou, L.** Graphene Reinforced Metal Matrix Nanocomposites—a Review. *Mater Sci Technol* 2016, 32.
- [3] **Lee, C.; Wei, X. D.; Kysar, J. W.; Hone, J.** Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* 2008, 321.
- [4] **Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N.** Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett* 2008, 8.
- [5] **Du, X.; Skachko, I.; Barker, A.; Andrei, E. Y.** Approaching Ballistic Transport in Suspended Graphene. *Nat. Nanotechnol.* 2008, 3 (8), 491–495. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.199>.
- [6] **Lewis, A. M.; Derby, B.; Kinloch, I. A.** Influence of Gas Phase Equilibria on the Chemical Vapor Deposition of Graphene. *ACS Nano* 2013, 7.
- [7] **Xiao, Q.; Yi, X.; Jiang, B.; Qin, Z. H.; Hu, J.; Jiang, Y.; Liu, H. Q.; Wang, B.; Yi, D. Q.** In-Situ Synthesis of Graphene on Surface of Copper Powder by Rotary CVD and Its Application in Fabrication of Reinforced Cu-Matrix Composites. *Adv Mater Sci* 2017, 2.
- [8] **Chen, Y.; Zhang, X.; Liu, E.; He, C.; Han, Y.; Li, Q.; Nash, P.; Zhao, N.** Fabrication of Three-Dimensional Graphene/Cu Composites by in Situ CVD and Its Strengthening Mechanism. *J Alloys Compd* 2016, 688.
- [9] **Wang, Y. Y.; Ni, Z. H.; Yu, T.; Shen, Z. X.; Wang, H. M.; Wu, Y. H.; Chen, W.; Shen Wee, A. T.** Raman Studies of Monolayer Graphene: The Substrate Effect. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112 (29), 10637–10640. <https://doi.org/10.1021/jp8008404>.
- [10] **Mahmoudi, T.; Wang, Y.; Hahn, Y.-B.** Graphene and Its Derivatives for Solar Cells Application. *Nano Energy* 2018, 47, 51–65. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.02.047>.
- [11] **Mai, Y. J.; Zhou, M. P.; Ling, H. J.; Chen, F. X.; Lian, W. Q.; Jie, X. H.** Surfactant-Free Electrodeposition of Reduced Graphene Oxide/Copper Composite Coatings with Enhanced Wear Resistance. *Appl Surf Sci* 2018, 433.
- [12] **Cao, M.; Xiong, D. B.; Tan, Z.; Ji, G.; Amin-Ahmadi, B.; Guo, Q.; Fan, G.; Guo, C.; Li, Z.; Zhang, D.** Aligning Graphene in Bulk Copper: Nacre-Inspired Nanolaminated Architecture Coupled with in Situ Processing for Enhanced Mechanical Properties and High Electrical Conductivity. *Carbon* 2017, 117.
- [13] **Jagannadham, K.** Electrical Conductivity of Copper–Graphene Composite Films Synthesized by Electrochemical Deposition with Exfoliated Graphene Platelets. *J Vac Sci Technol B* 2012, 30.
- [14] **Cui, Y.; Wang, L.; Li, B.; Cao, G.; Fei, W.** Effect of Ball-Milling on the Defeat

- of Few-Layer Graphene and Properties of Copper Matrix Composites. *Acta Met. Sin Engl Lett* 2014, 27.
- [15] **Yue, H.; Yao, L.; Gao, X.; Zhang, S.; Guo, E.; Zhang, H.; Lin, X.; Wang, B.** Effect of Ball-Milling and Graphene Contents on the Mechanical Properties and Fracture Mechanisms of Graphene Nanosheets Reinforced Copper Matrix Composites. *J Alloys Compd* 2017, 691.
- [16] **Kotov, N. A.** Carbon Sheet Solutions. *Nature* 2006, 442.
- [17] **Zhang, J.; Yang, H.; Shen, G.; Cheng, P.; Zhang, J.; Guo, S.** Reduction of Graphene Oxide via L -Ascorbic Acid. *Chem Commun* 2010, 46 (7), 1112–1114. <https://doi.org/10.1039/B917705A>.
- [18] **Wang, S.; Huang, X.; He, Y.; Huang, H.; Wu, Y.; Hou, L.; Liu, X.; Yang, T.; Zou, J.; Huang, B.** Synthesis, Growth Mechanism and Thermal Stability of Copper Nanoparticles Encapsulated by Multi-Layer Graphene. *Carbon* 2012, 50 [6], 2119–2125. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.12.063>.
- [19] **Hwang, J.; Yoon, T.; Jin, H.; Lee, J.; Kim, T. S.; Hong, S. H.; Jeon, S.** Enhanced Mechanical Properties of Graphene/Copper Nanocomposites Using a Molecular-Level Mixing Process. *Adv Mater* 2013, 25.
- [20] **Zhang, D.; Zhan, Z.** Preparation of Graphene Nanoplatelets-Copper Composites by a Modified Semi-Powder Method and Their Mechanical Properties. *J Alloys Compd* 2016, 658.
- [21] **Janas, D.; Liszka, B.** Copper Matrix Nanocomposites Based on Carbon Nanotubes or Graphene. *Mater. Chem. Front.* 2018, 2 (1), 22–35. <https://doi.org/10.1039/C7QM00316A>.
- [22] **Zhang, Q.; Luo, Q.; Qin, Z.; Liu, L.; Wu, Z.; Shen, B.; Hu, W.** Self-Assembly of Graphene-Encapsulated Cu Composites for Nonenzymatic Glucose Sensing. *ACS Omega* 2018, 3 (3), 3420–3428. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01197>.
- [23] **Song, G.; Fu, Q.; Pan, C.** Copper-Graphene Composite Foils via Electro-Deposition: A Mini Review. *MRS Adv.* 2018, 3 (1–2), 37–44. <https://doi.org/10.1557/adv.2018.28>.
- [24] **Wang, M.; Wang, L.-D.; Sheng, J.; Yang, Z.-Y.; Shi, Z.-D.; Zhu, Y.-P.; Li, J.; Fei, W.-D.** Direct Synthesis of High-Quality Graphene on Cu Powders from Adsorption of Small Aromatic Hydrocarbons: A Route to High Strength and Electrical Conductivity for Graphene/Cu Composite. *J. Alloys Compd.* 2019, 798, 403–413. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.273>.
- [25] **Ghodrati, H.; Ghomashchi, R.** Effect of Graphene Dispersion and Interfacial Bonding on the Mechanical Properties of Metal Matrix Composites: An Overview. *FlatChem* 2019, 16, 100113. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2019.100113>.
- [26] **Liu, J.; Sun, K.; Zeng, L.; Wang, J.; Xiao, X.; Liu, J.; Guo, C.; Ding, Y.** Microstructure and Properties of Copper-Graphite Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering Based on Two-Step Mixing. *Metals* 2020, 10 (11),1506. <https://doi.org/10.3390/met10111506>.
- [27] **Li, T.; Wang, Y.; Yang, M.; Hou, H.; Wu, S.** High Strength and Conductivity Copper/Graphene Composites Prepared by Severe Plastic Deformation of Graphene Coated Copper Powder. *Mater. Sci. Eng. A* 2021, 826, 141983. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141983>.
- [28] **Li, M.; Liu, D.; Wei, D.; Song, X.; Wei, D.; Wee, A. T. S.** Controllable

- Synthesis of Graphene by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition and Its Related Applications. *Adv. Sci.* 2016, 3 (11), 1600003. <https://doi.org/10.1002/advs.201600003>.
- [29] **Kokmat, P.; Donnuea, N.; Nuntawong, N.; Wisitsoraat, A.; Ruammaitree, A.** Effect of Acetic Acid Pre-Treatment on the Growth Temperature of Graphene on Copper by Thermal Chemical Vapor Deposition. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2019, 526 (1), 012008. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/526/1/012008>.
- [30] **Baklanov, M. R.; Shamiryanyan, D. G.; Tökei, Zs.; Beyer, G. P.; Conard, T.; Vanhaelemeersch, S.; Maex, K.** Characterization of Cu Surface Cleaning by Hydrogen Plasma. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* 2001, 19 (4), 1201. <https://doi.org/10.1116/1.1387084>.
- [31] **Aman, Y.; Garnier, V.; Djurado, E.** Pressure-Less Spark Plasma Sintering Effect on Non-Conventional Necking Process during the Initial Stage of Sintering of Copper and Alumina. *J. Mater. Sci.* 2012, 47 (15), 5766–5773. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6469-0>.
- [32] **Al-Hilfi, S. H.; Derby, B.; Martin, P. A.; Whitehead, J. C.** Chemical Vapour Deposition of Graphene on Copper–Nickel Alloys: The Simulation of a Thermodynamic and Kinetic Approach. *Nanoscale* 2020, 12 (28), 15283–15294. <https://doi.org/10.1039/D0NR00302F>.
- [33] **Muñoz, R.; Gómez-Aleixandre, C.** Review of CVD Synthesis of Graphene: Review of CVD Synthesis of Graphene. *Chem. Vap. Depos.* 2013, 19 (10–11–12), 297–322. <https://doi.org/10.1002/cvde.201300051>.
- [34] **Ma, Y.; Kim, D.; Jang, H.; Cho, S. M.; Chae, H.** Characterization of Low Temperature Graphene Synthesis in Inductively Coupled Plasma Chemical Vapor Deposition Process with Optical Emission Spectroscopy. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2014, 14 (12), 9065–9072. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.10098>.
- [35] **Öberg, H.; Nestsiarenka, Y.; Matsuda, A.; Gladh, J.; Hansson, T.; Pettersson, L. G. M.; Öström, H.** Adsorption and Cyclotrimerization Kinetics of C₂H₂ at a Cu(110) Surface. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116 (17), 9550–9560. <https://doi.org/10.1021/jp300514f>.
- [36] **Shah, N.; Panjala, D.; Huffman, G. P.** Hydrogen Production by Catalytic Decomposition of Methane. *Energy Fuels* 2001, 15 (6), 1528–1534. <https://doi.org/10.1021/ef0101964>.
- [37] **Towell, G. D.; Martin, J. J.** Kinetic Data from Nonisothermal Experiments: Thermal Decomposition of Ethane, Ethylene, and Acetylene. *AIChE J.* 1961, 7 (4), 693–698. <https://doi.org/10.1002/aic.690070432>.
- [38] **Yang, M.; Sasaki, S.; Ohnishi, M.; Suzuki, K.; Miura, H.** Electronic Properties and Strain Sensitivity of CVD-Grown Graphene with Acetylene. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2016, 55 (4S), 04EP05. <https://doi.org/10.7567/JJAP.55.04EP05>.
- [39] **Yang, M.; Sasaki, S.; Suzuki, K.; Miura, H.** Control of the Nucleation and Quality of Graphene Grown by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition with Acetylene. *Appl. Surf. Sci.* 2016, 366, 219–226. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.089>.
- [40] **Ullah, Z.; Riaz, S.; Li, Q.; Atiq, S.; Saleem, M.; Azhar, M.; Naseem, S.; Liu,**

- L. A Comparative Study of Graphene Growth by APCVD, LPCVD and PECVD. *Mater. Res. Express* 2018, 5 (3), 035606.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aab7b4>.
- [41] **Lu, C.-H.; Leu, C.-M.; Yeh, N.-C.** Polymer-Compatible Low-Temperature Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Graphene on Electroplated Cu for Flexible Hybrid Electronics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13 (34), 41323–41329.
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c11510>.
- [42] **Woehrl, N.; Ochedowski, O.; Gottlieb, S.; Shibasaki, K.; Schulz, S.** Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Graphene on Copper Substrates. *AIP Adv.* 2014, 4 (4), 047128.
<https://doi.org/10.1063/1.4873157>.
- [43] **Jafari, A.; Ghoranneviss, M.; Hantehzadeh, M. R.; Boochani, A.** Effect of Plasma Power on Growth of Multilayer Graphene on Copper Using Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition. *J. Chem. Res.* 2016, 40 (1), 40–43. <https://doi.org/10.3184/174751916X14497648744542>.
- [44] **Li, N.; Zhen, Z.; Zhang, R.; Xu, Z.; Zheng, Z.; He, L.** Nucleation and Growth Dynamics of Graphene Grown by Radio Frequency Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Sci. Rep.* 2021, 11 (1), 6007.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-85537-3>.
- [45] **Zhang, X.; Wang, L.; Xin, J.; Yakobson, B. I.; Ding, F.** Role of Hydrogen in Graphene Chemical Vapor Deposition Growth on a Copper Surface. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136 (8), 3040–3047.
<https://doi.org/10.1021/ja405499x>.
- [46] **Xie, L.; Jiao, L.; Dai, H.** Selective Etching of Graphene Edges by Hydrogen Plasma. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132 (42), 14751–14753.
<https://doi.org/10.1021/ja107071g>.
- [47] **Kwak, J.; Jo, Y.; Park, S.-D.; Kim, N. Y.; Kim, S.-Y.; Shin, H.-J.; Lee, Z.; Kim, S. Y.; Kwon, S.-Y.** Oxidation Behavior of Graphene-Coated Copper at Intrinsic Graphene Defects of Different Origins. *Nat. Commun.* 2017, 8(1), 1549. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01814-8>.
- [48] **Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K.** Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* 2006, 97 (18), 187401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.
- [49] **Wu, J.-B.; Lin, M.-L.; Cong, X.; Liu, H.-N.; Tan, P.-H.** Raman Spectroscopy of Graphene-Based Materials and Its Applications in Related Devices. *Chem. Soc. Rev.* 2018, 47 (5), 1822–1873.
<https://doi.org/10.1039/C6CS00915H>.
- [50] **Hidalgo-Manrique, P.; Lei, X.; Xu, R.; Zhou, M.; Kinloch, I. A.; Young, R. J.** Copper/Graphene Composites: A Review. *J. Mater. Sci.* 2019, 54 (19), 12236–12289. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03703-5>.
- [51] **Melngailis, J.** Focused Ion Beam Technology and Applications. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Process. Phenom.* 1987, 5 (2), 469–495. <https://doi.org/10.1116/1.583937>.
- [52] **Morrow, W. K.; Pearton, S. J.; Ren, F.** Review of Graphene as a Solid State Diffusion Barrier. *Small* 2016, 12 (1), 120–134.
<https://doi.org/10.1002/sml.201501120>.
- [53] **Ayyappadas, C.; Muthuchamy, A.; Annamalai, A. R.; Agrawal, D. K.** An

Investigation on the Effect of Sintering Mode on Various Properties of Copper–Graphene Metal Matrix Composite. *Adv Powder Technol* 2017, 28.

- [54] **Konakov, V. G.; Kurapova, O. Yu.; Archakov, I. Yu.** Improvement of Copper–Graphene Composites Properties Due to the Lubricating Effect of Graphene in the Powder Metallurgy Fabrication Process. *Met. Mater. Int.* 2020, 26 (12), 1899–1907. <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00456-3>.
- [55] **Wright, W. W.** Materials Science and Engineering. An Introduction 2nd Edition W. D. Callister, Jr John Wiley & Sons, New York, 1991. Pp. Xxi + 791, ISBN 0-471-50488-2. *Polym. Int.* 1993, 30 (2), 282–283. <https://doi.org/10.1002/pi.4990300228>.
- [56] **Ma, K.; Wen, H.; Hu, T.; Topping, T. D.; Isheim, D.; Seidman, D. N.; Lavernia, E. J.; Schoenung, J. M.** Mechanical Behavior and Strengthening Mechanisms in Ultrafine Grain Precipitation-Strengthened Aluminum Alloy. *Acta Mater.* 2014, 62, 141–155. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.09.042>.
- [57] **Abd El-Aty, A.; Xu, Y.; Guo, X.; Zhang, S.-H.; Ma, Y.; Chen, D.** Strengthening Mechanisms, Deformation Behavior, and Anisotropic Mechanical Properties of Al-Li Alloys: A Review. *J. Adv. Res.* 2018, 10, 49–67. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.12.004>.
- [58] **Clarebrough, L. M.; Hargreaves, M. E.; Loretto, M. H.** The Influence of Grain Size on the Stored Energy and Mechanical Properties of Copper. *Acta Metall.* 1958, 6 (12), 725–735. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(58\)90048-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(58)90048-8).
- [59] **Chen, F.; Ying, J.; Wang, Y.; Du, S.; Liu, Z.; Huang, Q.** Effects of Graphene Content on the Microstructure and Properties of Cu Matrix Composites. *Carbon* 2016, 96.
- [60] **Zhang, K.** Fabrication of Copper Nanoparticles/Graphene Oxide Composites for Surface-Enhanced Raman Scattering. *Appl Surf Sci* 2012, 258.
- [61] **Xiong, D. B.; Cao, M.; Guo, Q.; Tan, Z.; Fan, G.; Li, Z.; Zhang, D.** High Content Reduced Graphene Oxide Reinforced Copper with a Bioinspired Nano-Laminated Structure and Large Recoverable Deformation Ability. *Sci Rep* 2016, 6.
- [62] **Jagannadham, K.** Orientation Dependence of Thermal Conductivity in Copper–Graphene Composites. *J Appl Phys* 2011, 110.
- [63] **Chu, K.; Jia, C.** Enhanced Strength in Bulk Graphene-Copper Composites. *Phys Status Solidi A* 2014, 211.
- [64] **Chu, K.; Wang, F.; Wang, X. H.; Huang, D. J.** Anisotropic Mechanical Properties of Graphene/Copper Composites with Aligned Graphene. *Mater Sci Eng A* 2018, 713.
- [65] **Kim, W. J.; Lee, T. J.; Han, S. H.** Multi-Layer Graphene/Copper Composites: Preparation Using High-Ratio Differential Speed Rolling, Microstructure and Mechanical Properties. *Carbon* 2014, 69.
- [66] **Zhao, C.; Wang, J.** Fabrication and Tensile Properties of Graphene/Copper Composites Prepared by Electroless Plating for Structural Applications. *Phys Status Solidi A* 2014, 211.
- [67] **Jagannadham, K.** Thermal Conductivity of Copper–Graphene Composite Films

Synthesized by Electrochemical Deposition with Exfoliated Graphene Platelets. *Met. Mater Trans B* 2012, 43.

- [68] **Zhang, D. D.; Zhan, Z. J.** Experimental Investigation of Interfaces in Graphene Materials/Copper Composites from a New Perspective. *RSC Adv* 2016,6.
- [69] **Hsieh, C. C.; Liu, W. R.** Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets/Copper Composite Film for Thermal Dissipation. *Carbon* 2017, 118.
- [70] **Casalegno, V.; Vavassori, P.; Valle, M.; Ferraris, M.; Salvo, M.; Pintsuk, G.** Measurement of Thermal Properties of a Ceramic/Metal Joint by Laser Flash Method. *J. Nucl. Mater.* 2010, 407 (2), 83–87. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.09.032>.



