



Main effects analysis of graphene grown by chemical vapor deposition using orthogonal arrays

Barış Şimşek*, Ömer Faruk Dilmaç

Department of Chemical Engineering, Çankırı Karatekin University, Çankırı, 18100, Turkey

Highlights:

- Main effect analysis of graphene
- Determination of the parameters
- Optimization of the graphene quality criteria

Keywords:

- Main effect analysis,
- graphene synthesis,
- chemical vapor deposition,
- orthogonal arrays,
- product design

Article Info:

Received: 30.11.2016

Accepted: 29.06.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416373

Acknowledgement:

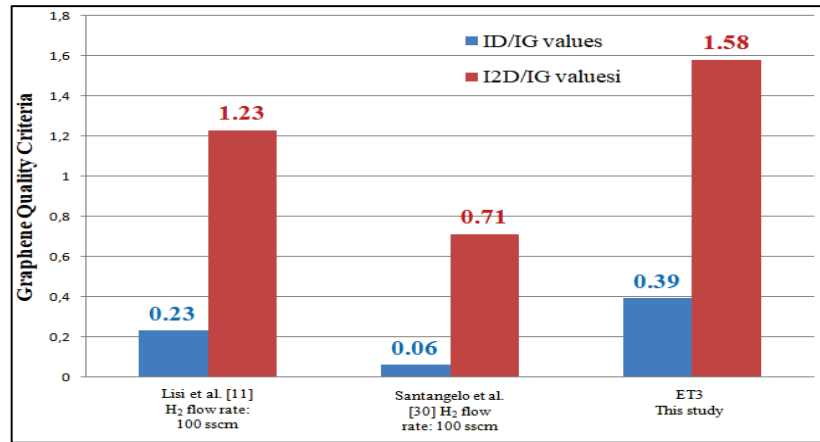
Authors thank to Çankırı Karatekin University, Scientific Research Project Management Unit (MF060515B29)

Correspondence:

Author: Barış Şimşek
e-mail: barissimsek@karatekin.edu.tr
phone: +90 376 215 95 00-8316

Graphical/Tabular Abstract

The optimum graphene sample obtained in this study has a higher defect structure than the literature but with a lower layer thickness.



Purpose: In this study, it was aimed to determine the effective factors on the ID/IG value representing the graphene defectiveness and the I2D/IG value representing graphene number of layers in the chemical vapor deposition processes in which ethanol and acetylene were used as the source material.

Theory and Methods:

Orthogonal arrays have been used to perform main effect analysis of graphene growth by chemical vapor deposition using ethanol and acetylene.

Results:

When the values of ID/IG and I2D/IG are examined, it can be said that the graphene samples synthesized by ethanol had a lower defect ratio and a lesser number of layers.

Conclusion:

Optimum operating parameters were found as 400 mTorr for reactor pressure, 10 minutes for growth time, and low cooling rate (without fan) in the synthesis of graphene by chemical vapor deposition process using ethanol.



Ortogonal dizinler kullanarak kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile büyütülen grafenin ana etkiler analizi

Barış Şimşek*^{ID}, Ömer Faruk Dilmaç^{ID}

Çankırı Karatekin, Üniversitesi, Uluyazı Kampüsü, 18100, Merkez, Çankırı, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile büyütülen grafenin ana etkiler analizi
- ID/IG ve I2D/IG değerleri üzerinde etkili parametrelerin belirlenmesi
- Grafen kalite kriterlerinin optimizasyonu

Makale Bilgileri

Geliş: 30.11.2016

Kabul: 29.06.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416373

Anahtar Kelimeler:

Ana etkiler analizi,
Grafen sentezi,
Kimyasal buhar çöktürme
yöntemi,
Ortogonal dizinler,
Ürün tasarımı

ÖZET

Bu çalışmada, ortogonal dizinler kullanarak kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile büyütülen grafenin ana etkiler analizi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, etanol ve asetilen kullanarak kimyasal buhar çöktürme prosesi ile grafen sentezinde grafen kusurluluğunu temsil eden ID/IG değeri ve grafen kalınlığını temsil eden I2D/IG değeri temel yanıtlar olarak seçilmiştir. Etanol ile grafen sentezi için, ID/IG (antagonistik olarak) ve I2D/IG (sinerjistik olarak) değerleri üzerinde etkili parametreler reaktör basıncı ve soğutma hızı olarak belirlenmiştir. Asetilenin ayrışmasında ise ID/IG (sinerjistik olarak) ve I2D/IG (antagonistik olarak) değerleri üzerinde etkili faktörler tavlama süresi, büyüme prosesi asetilen akış hızı, büyüme prosesi hidrojen akış hızı olarak belirlenmiştir. Optimum işletim parametreleri etanol kullanarak kimyasal buhar çöktürme prosesi ile grafen sentezinde sırası ile reaktör basıncı için 400 mTorr, büyüme süresi için 10 dakika ve düşük soğutma hızı (fan kullanmadan) olarak; asetilen ile grafen sentezinde ise sırası ile tavlama sıcaklığı için 1000°C, tavlama süresi için 10 dakika, büyüme prosesi asetilen akış hızı için 1 sscm ve büyüme prosesi hidrojen akış hızı için 6 sscm olarak belirlenmiştir. ID/IG ve I2D/IG değerleri analiz edildiğinde etanol ile sentezlenen grafen numunelerin daha düşük varyans ile üretilmesi bakımından daha kaliteli grafen üretimine olanak verdiği sonucuna varılmaktadır.

Main effects analysis of graphene grown by chemical vapor deposition using orthogonal arrays

H I G H L I G H T S

- Main effect analysis of graphene grown by chemical vapor deposition
- Determination of the parameters affect on the ID/IG and I2D/IG values
- Optimization of the graphene quality criteria

Article Info

Received: 30.11.2016

Accepted: 29.06.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416373

Keywords:

Main effect analysis,
graphene synthesis,
chemical vapor deposition,
orthogonal arrays,
product design

ABSTRACT

In this study, main effects analysis of graphene grown by chemical vapor deposition methodology was performed using orthogonal arrays. For this purpose, the main responses were selected as the ID/IG value representing graphene defectiveness and I2D/IG value representing graphene thickness in the synthesis of graphene by Chemical Vapor Deposition methodology using ethanol and acetylene. The most effective parameters on ID/IG (antagonistically) and I2D/IG (synergistically) values were determined as reactor pressure and cooling rate for graphene synthesis with the use of ethanol. The most effective factors on the values of ID/IG (synergistically) and I2D/IG (antagonistically) were determined as the annealing time, the growth process acetylene flow rate, and the growth process hydrogen flow rate in the decomposition of acetylene. Optimum operating parameters were found as 400 mTorr for reactor pressure, 10 minutes for growth time, and low cooling rate (without fan) in the synthesis of graphene by chemical vapor deposition process using ethanol; 1000°C for the annealing temperature, 10 minutes for the annealing time, 1 sccm for the growth process acetylene flow rate and 6 sccm for the growth process hydrogen flow rate in the synthesis of graphene by chemical vapor deposition using acetylene, respectively. When the values of ID/IG and I2D/IG were analyzed, it has been concluded that the synthesized graphene samples using ethanol, are produced with lower variance, allow us for better quality of graphene production.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: barissimsek@karatekin.edu.tr/ Tel: +90 376 218 95 00-8316

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Tek tabakalı grafen sentezinin en ünlü yöntemi mekanik pullanma yöntemi ile Novoselov vd. tarafından gerçekleştirilmiştir [1]. Bununla birlikte bu mikro mekanik ayırma yönteminin zaman alıcı olması, tek katmanlı grafen yanı sıra çok katmanlı grafenlerin oluşması ve yöntemin grafit kristallerinin başlangıç büyüklüğü ile sınırlı oluşu sebebi ile araştırmacılar alternatif grafen sentezi yöntemlerine odaklanmışlardır [2]. Grafen sentezi başlıca grafitik olmayan kaynaklardan grafen sentezi ve grafitten grafen sentezi olmak üzere iki şekilde elde edilebilir [3]. Grafitik olmayan kaynaklardan ince grafen üretimi [4]; başlıca silikon karbürün katı-hal ayrışması [5] atmosfer basıncında epitaksiyel büyümesi [6], kimyasal buhar çöktürme yöntemi (KBÇ) [7], grafen şeritlerden sentez yöntemleri [8] olarak sıralanabilir. Son yıllarda, katalitik alt taş olarak bakır, nikel ve platinyum gibi metal levhalar kullanarak kimyasal buhar çöktürme ile yüksek kalite grafen elde etmek mümkün olabilmektedir [9]. Araştırmacılar, kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile grafen kalitesini artırmak için grafen özellikleri üzerinde sentez prosesinde yer alan çeşitli faktörlerin etkilerini incelemişlerdir. Konu ile ilgili yapılan çalışmalarda, birikim hızı ve hidrojen akış hızının [10]; karbon kaynağı olarak etanolün [11]; asetilenin [12], kuru oksitlenmenin [13], kapiler etkinin [14], reaksiyon basıncının [15], yüzey safsızlığının [16], asetilen akış hızı ve süreç sıcaklığının [17], soğutma koşullarının [18], amonyak gazının [19], bakıra uygulanan önışlemin [20], lazer tarama hızının [21], atmosfer basıncındaki plazma hızının [22], deoksidedilmiş bakır mikro yapısının [23], kurutma süreci sıcaklığının [24], çevre koşullarının [25], yüzey yapısındaki farklılığın giderildiği bakır film ve levhanın [26], metan akış hızının [27], yapraklanmış edilmiş bor nitrürün [28], bakır kristal yüzeyinin [29] sentezlenen grafenin kalitesini temsil eden grafen kusurluluk oranı, grafen katman kalınlığı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmaların büyük bölümünde genellikle bir veya iki faktör dikkate alınmış veya herhangi bir sistematik yöntem (örneğin deney tasarımı) izlenmeden deneyler gerçekleştirilmiştir.

Klasik bir KBÇ yöntemi ile grafen büyütme süreci ısıtma, büyütme ve soğutma aşamalarından oluşmaktadır. Grafen büyütme sürecinin tüm bu aşamalarında; kullanılan kaynak gaz tiplerinden işletim koşullarına kadar birçok faktör bir çalışmadan diğerine farklılıklar göstermektedir. Reaktör basıncı, kaynak gaz ve taşıyıcı gaz tipi, kaynak gaz ve taşıyıcı gaz akış hızları, gazların karışım oranları, ısıtma ve soğutma sıcaklıkları, ısıtma, büyütme ve soğutma süreleri gibi grafenin kalitesini temsil eden kusurluluk oranı, katman kalınlığı ve katman sayısını etkileyen faktör bulunmaktadır. Bu faktörlerin etkisinin her birini ayrı değerlendirmek yerine tüm faktörlerin eşanlı analiz edildiği bir metod istenilen özelliklere sahip grafen üretimine olanak verecektir. Bu çalışmada, etanol ve asetilenin kaynak malzemesi olarak kullanıldığı iki ayrı kimyasal buhar çöktürme sürecinde grafen kusurluluğunu temsil eden ID/IG değeri ve grafen inceliğini temsil eden I2D/IG değeri

üzerinde etkili faktörlerin deney tasarımı yöntemi ile belirlenmesi hedeflenmiştir. Ayrıca, yine ana etkiler ve cevap yüzey grafiklerinden yararlanarak etanol ve asetilen kullanarak kimyasal buhar çöktürme süreci ile grafen sentezi için en uygun süreç işletim parametreleri belirlenmiştir. Böylece; deneysel tasarımı yöntemleri ile istenilen özelliklere sahip grafen sentezinin mümkün olabileceği gösterilmektedir.

2. MALZEME VE METOT (MATERIALS AND METHODS)

2.1. Malzeme (Materials)

Etanolün bu çalışmada tercih edilmesinin sebebi nispeten diğer kaynak gazlarına göre daha ucuz [30], güvenli olması [31] ve katı atıklardan geri dönüşüm malzemesi olarak [32] üretilmesidir. Asetilenin kaynak gazı olarak tercih edilmesinin sebebi ise tehlike sınıfında olmasıdır [33] ve grafen üretiminde kullanılmasının yaygınlaşması ile bu atıkların bertaraf edilmesi kolaylaşacaktır. Alt taşı olarak 0,025 mm kalınlığında (%99,8) 30x30 cm yüzey alanına sahip yaklaşık 20 g ağırlığında bakır kullanılmıştır. 1cmx1cm'lik bakır levha, yüzeyindeki oksitli malzemelerin uzaklaştırılması için yaklaşık 15 dakika süre asetona ile temizlenmiştir. İvedilikle KBÇ süreci haznesine yerleştirilen bakır alt taşları üzerine grafen sentezlenmiştir. Deneylerde kullanılan kimyasal buhar çöktürme süreci hizmeti Nanografi-Nanoteknoloji firması tarafından sağlanmıştır. Çalışmada etanol ve asetilen olmak üzere iki farklı kaynak malzemesi için iki farklı KBÇ süreci kullanılmıştır. Grafen sentezi için kullanılan iki cihazın iki farklı kısmı bulunmaktadır. Etanol ile grafen sentezinde kullanılan KBÇ sisteminde; reaktör basıncının el ile kontrol edilmesi nedeni grafen sentezi süresi uzun olmaktadır. Asetilen ile KBÇ sisteminde ise kullanılan gazların akış hızı kontrolü el ile yapılmıştır. Her iki süreçte sentezlenen grafen numunelerin Raman spektroskopisi ile analizleri yine Nanografi-Nanoteknoloji firması tarafından gerçekleştirilmiştir.

2.2. Yöntem (Method)

Genellikle ürün geliştirme çalışmaları çok sayıda faktör içerir [34]. Bu nedenle tam faktöriyel tasarımı ile deneylerin gerçekleştirilmesi çok fazla zaman ve maliyet kaybına neden olmaktadır. Taguchi yöntemi bir tür kesirli faktöriyel tasarımıdır [35] ve deneylerin tüm kombinasyonlarının denenmesi yerine ortogonal dizinleri kullanarak sadece bir kısmının yapılmasıyla, en iyi performans karakteristiği değerini veren faktör seviyelerinin bulunabileceğini ifade eder [36]. Ortogonal dizinler tam faktöriyel tasarımıdan farklı olarak faktör seviyelerini birer birer değiştirmek yerine eş zamanlı olarak değiştirme yaparak deney sayısını azaltır. Ortogonal dizinin sütunlarına atanan faktörlerin her seviyesi eşit sayıda yer alır. Bu da her ikili faktör grubunun kendi aralarında bir faktöriyel tasarımı oluşturmasına ve aralarındaki ilişkinin belirlenebilmesine olanak sağlamaktadır [37]. Bu çalışmada, etanol ve asetilen

kullanarak kimyasal buhar çöktürme prosesi ile büyütülen grafenin ana etkiler analizi ve büyütme proseslerinin karşılaştırılması için 7 adımdan oluşan bir yöntem bilgisi izlendi (Şekil 1).

3. DENEYSEL KOŞULLARIN TANIMLANMASI (IDENTIFYING OF THE EXPERIMENTAL CONDITIONS)

3.1. Etanol Kullanarak Grafen Sentezi (Graphene Synthesis Using Ethanol)

Etanol kullanarak kimyasal buhar çöktürme prosesi ile grafen sentezinde grafen kusurluluğunu temsil eden ID/IG değeri ve grafen kalınlığını temsil eden I2D/IG değeri temel yanıtlar olarak seçilmiştir. Bu yanıtlar üzerinde etkili parametreler sırası ile reaktör basıncı, büyütme süresi ve

soğutma tipi olarak belirlenmiştir. Yapılan ön deneyler dikkate alınarak her biri iki seviyeli 3 faktör Tablo 1'e aktarılmıştır. Deney tasarım matrisi olarak L₄ ortogonal dizini seçilmiştir ve deney tasarım matrisi Tablo 2'ye aktarılmıştır. İlk deney koşumu için deney şöyle gerçekleştirilmiştir. Bakır folyolar kuvars tekne içinde reaktöre yerleştirildikten sonra 15 dakika 500 sscm Argon, 500 sscm Hidrojen gazı ve 5800 mTorr basınçta reaktöre beslenmiştir. Bakır folyoların yüzey temizliği aşaması tamamlandıktan sonra tavlama işlemi başlatılmıştır. 5 dakika boyunca 100 sscm H₂ gazı 670 mTorr basınçta prosese beslenmiştir. Proses sıcaklığı 930°C'ye ısıtılmış (1-2 dakikada bu sıcaklığa proses ulaşmıştır) ve 5 dakika da H₂: 100 sscm (sabit sıcaklık ve basınçta standart cm³/min) olmak üzere 653 mTorr basınç altına tavlama işlemine tabi



Şekil 1. Etanol ve asetilen kullanarak KBÇ prosesi ile grafen sentezi ana etkiler analizi için önerilen akış diyagramı
(Proposed flow diagram to analyze main effects of graphene synthesis with Chemical vapor deposition process using ethanol and acetylene)

Tablo 1. Etanol ile grafen sentezi için faktör ve seviyeleri (Factors and their levels for graphene synthesis with ethanol)

Sembol	Faktör	Seviyeler	
		1	2
A	Reaktör basıncı (mTorr)	200	400
B	Büyütme süresi (min)	5	10
C	Soğutma tipi	Fan kullanarak	Fan kullanmayarak

tutulmuştur. Daha sonra kaynak gazı olan etanol 200 mTorr reaktör basıncında (faktör A) 5 dakika boyunca (faktör B) proses haznesine gönderilmiştir. Bu aşamada reaktör basıncı el ile 200 mTorr'da sabit tutulmuştur. Daha sonra örnek fan yardımı (faktör C) ile hızla ani soğutulmuş (yaklaşık 10 dakika) ve 15 dakika oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Ani soğutma esnasında 100 sscm H₂ reaktöre beslenmiştir.

Son olarak 5 ila 10 dakika sistem 100 sscm Argon beslenmiştir. Daha sonra %4'lük Polymethyl methacrylate (PMMA) anisol çözeltisi ile grafen yüzey kaplanmıştır. Numune kurutulduktan sonra 1 molar Demir 3 klorür çözeltisi içerisine konulmuştur. Tamamen bakır çözüldükten sonra (1 saat) numune petri kabına koyulmuş ve deiyonize su ile 5-6 defa yıkanmıştır. Saf su içerisindeki numuneyi silikon alt taşı ile kaldırılmıştır. 60°C derecede etüvde 10-15 dakika kurutulmuş olan numune 30-35 derecedeki asetonun içerisine konulmuş ve 30 dakika PMMA'nın çözülmesi sağlanmıştır. Böylelikle silikon üzerine grafen aktarılması sağlanmıştır.

3.2. Asetilen Kullanarak Grafen Sentezi (Graphene Synthesis Using Acetylene)

Asetilen kullanarak kimyasal buhar çöktürme prosesi ile grafen sentezinde grafen kusurluluğunu temsil eden ID/IG değeri ve grafen kalınlığını temsil eden I2D/IG değeri temel yanıtlar olarak seçilmiştir. Bu yanıtlar üzerinde etkili parametreler sırası ile tavlama sıcaklığı, tavlama süresi, büyütme prosesi asetilen akış hızı, büyütme prosesi hidrojen akış hızı, büyütme prosesi süresi, büyütme sıcaklığı ve soğutma tipi olarak belirlenmiştir. Yapılan ön deneyler dikkate alınarak her biri iki seviyeli 7 faktör Tablo 3'e aktarılmıştır. Deney tasarımı matrisi olarak L₈ ortogonal dizini seçilmiştir ve deney tasarımı matrisi Tablo 4'e aktarılmıştır. İlk deney koşumu için deney şöyle gerçekleştirilmiştir. Bakır folyolar kuvars tekne içinde reaktöre yerleştirildikten sonra 15 dakika 500 sscm Argon, 500 sscm Hidrojen gazı 5800 mTorr basınçta reaktöre beslenmiştir. Bakır folyoların yüzey temizliği aşaması tamamlandıktan sonra tavlama işlemi başlatılmıştır. 5 dakika boyunca 100 sscm H₂ gazı 670 mTorr basınçta

Tablo 2. Etanol için L₄ Taguchi tasarımı (L₄ Taguchi design for ethanol)

Deney No.	Kodlanmış seviyeler			Kodlanmamış seviyeler		
	A	B	C	A (mTorr)	B (min)	C (Soğutma tipi)
ET1	1	1	1	200	5	Fan kullanarak
ET2	1	2	2	200	10	Fan kullanılmayarak
ET3	2	1	2	400	5	Fan kullanılmayarak
ET4	2	2	1	400	10	Fan kullanarak

Tablo 3. Asetilen ile grafen sentezi için faktör ve seviyeleri (Factor and their levels for graphene synthesis with acetylene)

Sembol	Faktör	Seviyeler	
		1	2
X ₁	Tavlama sıcaklığı (°C)	1000	1050
X ₂	Tavlama süresi (min)	10	30
X ₃	Büyütme prosesi asetilen gazı akış hızı (sscm)	1	5
X ₄	Büyütme prosesi hidrojen gazı akış hızı (sscm)	6	12
X ₅	Büyütme prosesi süresi (min)	10	20
X ₆	Büyütme prosesi sıcaklığı (°C)	950	1000
X ₇	Soğutma tipi	Fan kullanarak	Fan kullanılmayarak

Tablo 4. Asetilen için L₈ Taguchi tasarımı (L₈ Taguchi design for acetylene)

Deney sırası	Tavlama Sıcaklığı (°C), X ₁	Tavlama süresi (min), X ₂	Büyütme prosesi asetilen gazı akış hızı (sscm), X ₃	Büyütme prosesi hidrojen gazı akış hızı (sscm), X ₄	Büyütme prosesi süresi (min), X ₅	Büyütme Sıcaklığı (°C), X ₆	Soğutma tipi, X ₇
AT1	1000	10	1	6	10	950	Fanlı
AT2	1000	10	1	12	20	1000	Fansız
AT3	1000	30	5	6	10	1000	Fansız
AT4	1000	30	5	12	20	950	Fanlı
AT5	1050	10	5	6	20	950	Fansız
AT6	1050	10	5	12	10	1000	Fanlı
AT7	1050	30	1	6	20	1000	Fanlı
AT8	1050	30	1	12	10	950	Fansız

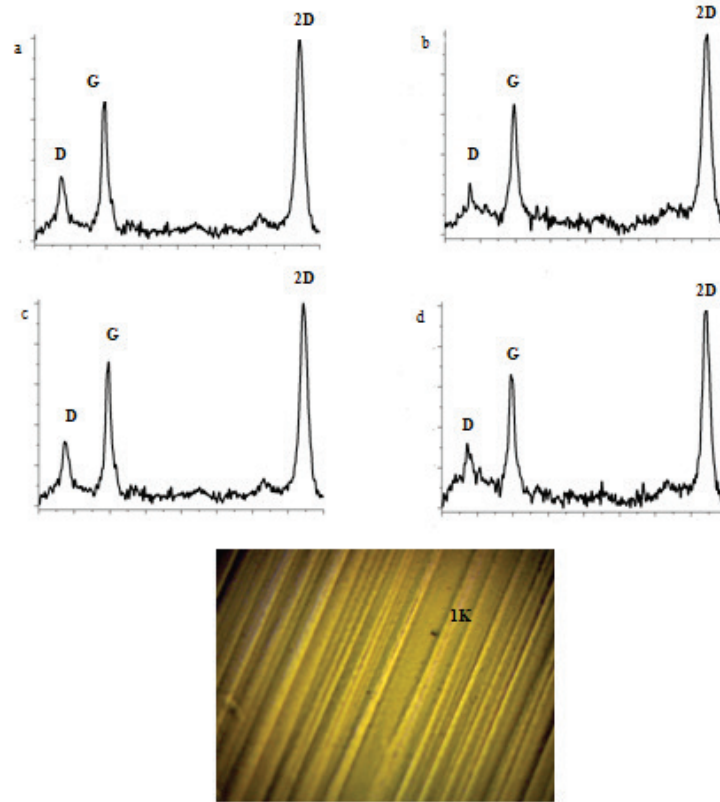
prosesine beslenmiştir. Proses sıcaklığı 1000°C 'ye (X_1) ısıtılmış (yaklaşık 5-7 dakikada bu sıcaklığa ulaşmıştır) ve 5 dakika (X_2) da H_2 : 100 sscm (sabit sıcaklık ve basınçta standart cm^3/dk) olmak üzere 653 mTorr basınç altına tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra kaynak gazı olan asetilen 1 sscm akış hızı (X_3), hidrojen ise 6 sscm akış hızı (X_3) ile 200mTorr reaktör basıncında ile 10 dakika boyunca (X_5) proses haznesine gönderilmiştir. Bu aşamada reaktör sıcaklığı 950°C 'de (X_6) tutulmuştur. Daha sonra örnek fan yardımı (X_7) ile hızla ani soğutulmuş (yaklaşık 10 dakika) ve 15 dakika oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Ani soğutma esnasında 100 sscm H_2 reaktöre beslenmiştir. Son olarak 5 ila 10 dakika sisteme 100 sscm Argon beslenmiştir. Sentezlenen grafen daha öncede belirtildiği üzere silikon plaka üzerine alınmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

4.1. Raman Desenleri ve Optik Mikroskop Görüntüleri (Raman Pattern and Optical Microscopy Images)

Etanol için her deney koşumu için silikon üzerine aktarılan grafen numuneleri Raman spektroskopisi ile analizleri edilmiş ve deney sonuçları Şekil 2a-d'ye aktarılmıştır. Grafenin karakteristik G bandı (genellikle $1579\text{-}1590\text{cm}^{-1}$ arasında yer almaktadır) sp^2 bölgelerinin germe-titreşim moduna atfedilir. 2D bandı ise $2688\text{-}2699\text{cm}^{-1}$ arasında yer

alır ve çift-rezonans prosesinin bir sonucu oluşur. Zayıf D bandı ise düşük kusurlu grafene işaret eder. Sonuçlar, literatür ile örtüştüğü üzere sentezlenen grafen Raman deseninde 1350cm^{-1} 'de D piki, 1590cm^{-1} 'de G piki, 2690cm^{-1} 'de ise 2D piki göstermiştir (532nm). Yine Raman desenleri analiz edildiğinde 2D piki yoğunluğunun G piki yoğunluğundan yüksek olması etanol ile yapılan tüm deneylerde elde edilen grafen tek tabakalı olduğunu işaret etmektedir. Ayrıca, bir numaralı koşum ile elde edilen bakır üzerindeki grafen numunesinin optik mikroskobu analiz edildiğinde oldukça açık renkli yapı görülmektedir [38] ve tek katmanlı grafen yapısının oluştuğuna işaret eder (Şekil 2e). Asetilen için her deney koşumu için silikon üzerine aktarılan grafen numuneleri Raman spektroskopisi ile analizleri edilmiş ve deney sonuçları Şekil 3a-h'ye aktarılmıştır. Dördüncü ve beşinci deney koşumlarına ait optik mikroskop görüntüsü Şekil 3j ve 3k'de yer almaktadır. Yine Raman desenleri analiz edildiğinde; 2D piki yoğunluğunun G piki yoğunluğundan yüksek olan sadece iki numaralı deney koşumudur. Bu nedenle sadece iki numaralı deney koşumunda elde edilen grafenin tek tabakalı, diğer asetilen ile yapılan tüm deneylerde elde edilen grafenin çok tabakalı olduğu söylenebilir. Ayrıca, dört ve beş numaralı koşum ile elde edilen bakır üzerindeki grafen numunesinin optik mikroskobu analiz edildiğinde hem açık hem de daha koyu renkli yapı görülmektedir [38] ve bu resimler sentezlenen grafenin çok katmanlı grafen yapısının oluştuğuna işaret eder (Şekil 3j ve 3k).



Şekil 2. Etanol kullanarak KBC prosesinden büyütülen grafenin a) ET1 Raman deseni b) ET2 Raman deseni c) ET3 Raman deseni d) ET4 Raman deseni e) ET1 koşumu için bakır üzerindeki grafenin optik mikroskop görüntüsü (1K: 1 Katman) $10\mu\text{m}$ (Graphene growth by CVD process using ethanol a) ET1 Raman pattern b) ET2 Raman pattern c) ET3 Raman pattern d) ET4 Raman pattern e) Optical microscopy image of graphene on Cu foil for first experiment (1L: 1 layer) $10\mu\text{m}$)

4.2. Sentezlenen Grafenin ID/IG ve I2D/IG Değerlerinin Belirlenmesi

(Determining of Synthesized Graphene's ID/IG and I2D/IG Values)

Etanol kullanarak sentezlenen grafen için ID/IG ve I2D/IG değerleri Tablo 5'e, asetilen kullanarak sentezlenen grafen için ID/IG ve I2D/IG değerleri Tablo 6'ya aktarılmıştır.

4.3. ID/IG ve I2D/IG Değerleri İçin Ana Etkiler Analizi

(Main Effect Analysis for Id/Ig and I2d/Ig Values)

Etanol kullanarak büyütülen grafenlerin ID/IG için ana etkiler grafiği analiz edildiğinde reaktör basıncının ve soğutma prosesi tipinin grafen kusurluluğunu temsil eden ID/IG değerini önemli ölçüde etkilediği görülmektedir (Şekil 4). Yüksek reaktör basıncının ve düşük soğutma hızının daha düşük ID/IG değerine sebep olduğu, bu nedenle etanol'dan kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile grafen sentezinde yüksek reaktör basıncının ve düşük soğutma hızının tercih edilmesinin gerektiği görülmektedir (Şekil 4).

Etanol kullanılarak büyütülen grafenlerin I2D/IG değeri için ana etkiler grafiği analiz edildiğinde reaktör basıncının ve soğutma prosesi tipinin I2D/IG değerini önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. Yüksek reaktör basıncının ve yüksek soğutma hızının daha yüksek I2D/IG değerine sebep olduğu, bu nedenle etanol'dan kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile grafen sentezinde yüksek reaktör basıncının ve

yüksek soğutma hızının tercih edilmesinin gerektiği görülmektedir (Şekil 5).

Asetilen kullanılarak büyütülen grafenlerin ID/IG için ana etkiler grafiği analiz edildiğinde tavlama sıcaklığı, tavlama süresi, büyütme prosesi asetilen akış hızı, büyütme prosesi hidrojen akış hızı ve büyütme sıcaklığı ID/IG değerini önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. Düşük tavlama sıcaklığı, tavlama süresi, büyütme prosesi asetilen akış hızı ve büyütme prosesi hidrojen akış hızının daha düşük ID/IG değerine sebep olduğu, bu nedenle asetilen'den kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile grafen sentezinde düşük tavlama sıcaklığının, tavlama süresinin, büyütme prosesi asetilen akış hızının ve büyütme prosesi hidrojen akış hızının tercih edilmesinin gerektiği görülmektedir (Şekil 6). Düşük tavlama sıcaklığının, tavlama süresinin, büyütme prosesi asetilen akış hızının ve büyütme prosesi hidrojen akış hızının yüksek I2D/IG değerine sebep olduğu görülmektedir (Şekil 7). Benzer şekilde, yüksek büyütme prosesi süresi, büyütme sıcaklığı ve fansız soğutma tipinin yine yüksek I2D/IG değerine sebep olduğu, bu nedenle asetilen'den kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile grafen sentezinde düşük tavlama sıcaklığının, tavlama süresinin, büyütme prosesi asetilen akış hızının ve büyütme prosesi hidrojen akış hızının tercih edilmesinin gerektiği görülmektedir. Ayrıca, asetilen ile grafen sentezinde yüksek I2D/IG değeri elde etmek için yüksek büyütme prosesi süresi, büyütme sıcaklığı ve fansız soğutma tipinin seçilmesi gerektiği görülmektedir (Şekil 7).

Tablo 5. Etanol ile sentezlenen grafenin ID/IG ve I2D/IG değerleri (ID/IG and I2D/IG values of graphene synthesis by ethanol)

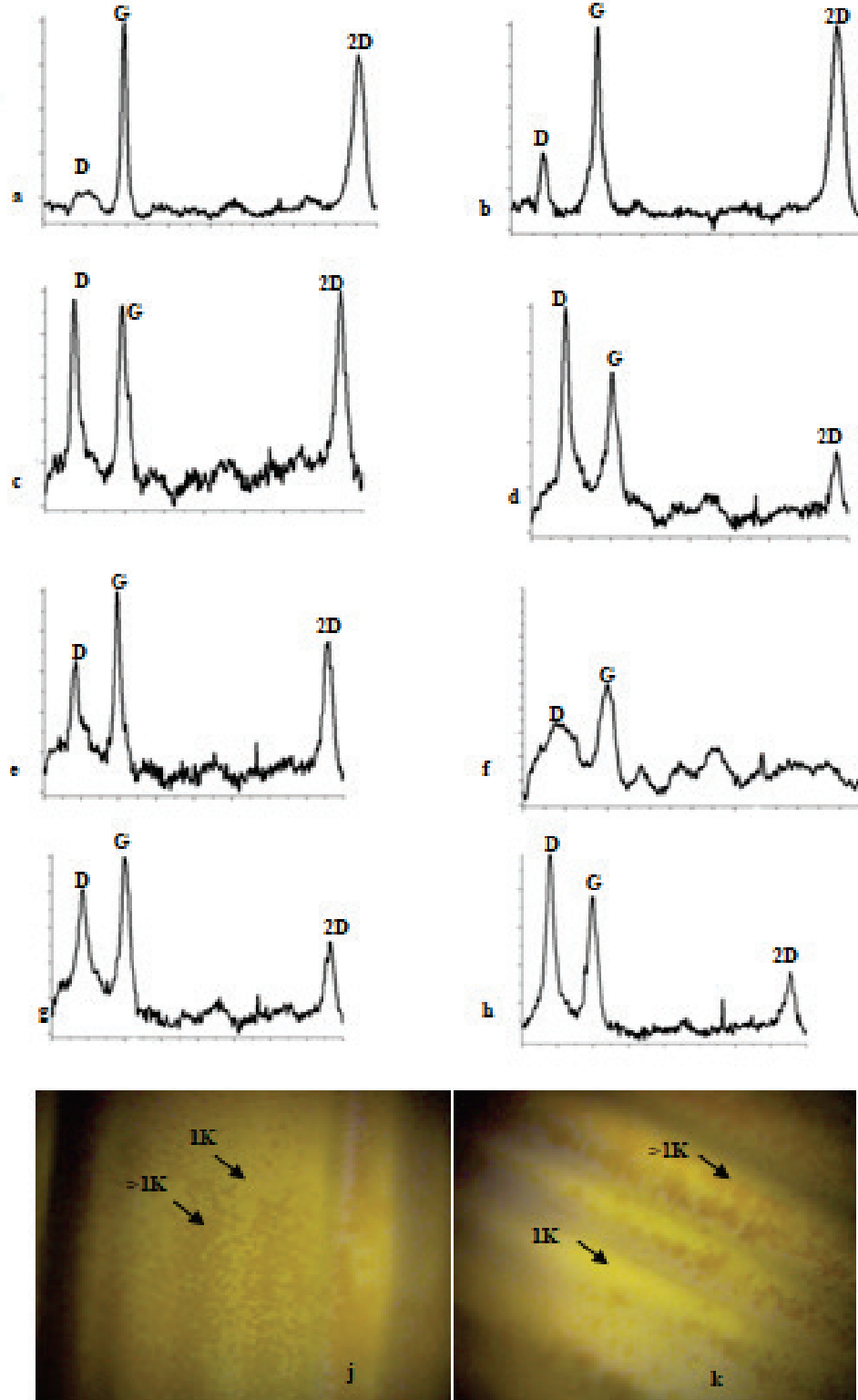
Deney No.	Kodlanmamış seviyeler			ID/IG	I2D/IG	Ortalama katman sayısı*
	A (mTorr)	B (min)	C (N/A)			
ET1	200	5	Fan kullanarak	0,51	1,22	1
ET2	200	10	Fan kullanmayarak	0,44	1,39	1
ET3	400	5	Fan kullanmayarak	0,39	1,58	1
ET4	400	10	Fan kullanmayarak	0,45	1,47	1

*Ortalama katman sayısı Ferreri vd. (2006) dikkate alınarak tahmin edilmiştir [39].

Tablo 6. Asetilen ile sentezlenen grafenin ID/IG ve I2D/IG değerleri (ID/IG and I2D/IG values of graphene synthesis by acetylene)

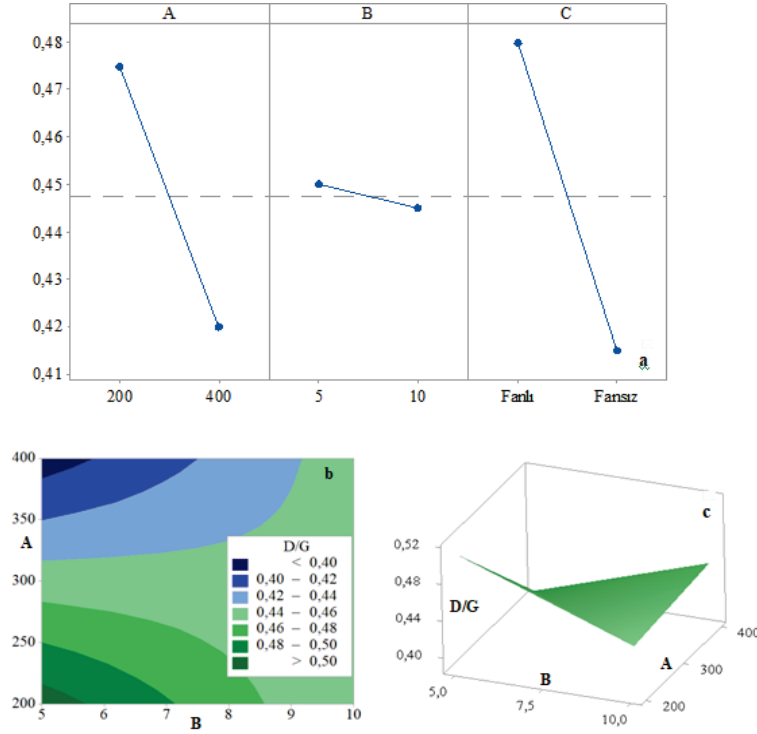
Deney sırası	ID/IG	I2D/IG	Ortalama katman sayısı*
AT1	0,22	0,85	>1
AT2	0,38	1,0	1
AT3	1,02	0,95	>1
AT4	1,38	0,51	>1
AT5	0,65	0,78	>1
AT6	0,70	0,40	>1
AT7	0,80	0,58	>1
AT8	1,28	0,51	>1

*Ortalama katman sayısı Ferreri vd. (2006) dikkate alınarak tahmin edilmiştir [39].

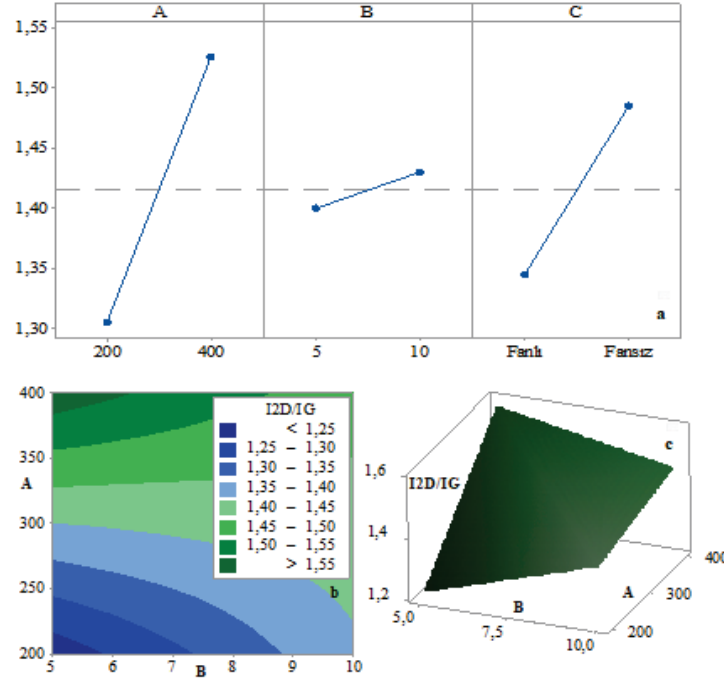


Şekil 3. Asetilen kullanarak KBC prosesinden büyütülen grafenin a) AT1 b) AT2 c) AT3 d) AT4 e) AT5 f) AT6 g) AT7 h) AT8 Raman deseni; j) AT4 koşumu için k) AT5 koşumu için bakır üzerindeki grafenin optik mikroskop görüntüsü (1K: 1 Katman >1K: 1 katmandan fazla) 10µm

(Graphene growth by CVD process using acetylene a) AT1 b) AT2 c) AT3 d) AT4 e) AT5 f) AT6 g) AT7 h) AT8 Raman pattern; j) Optical microscopy image of graphene on Cu foil for AT4 k) for AT5 (1L: 1 layer >1K: 1 more than one layer) 10µm)



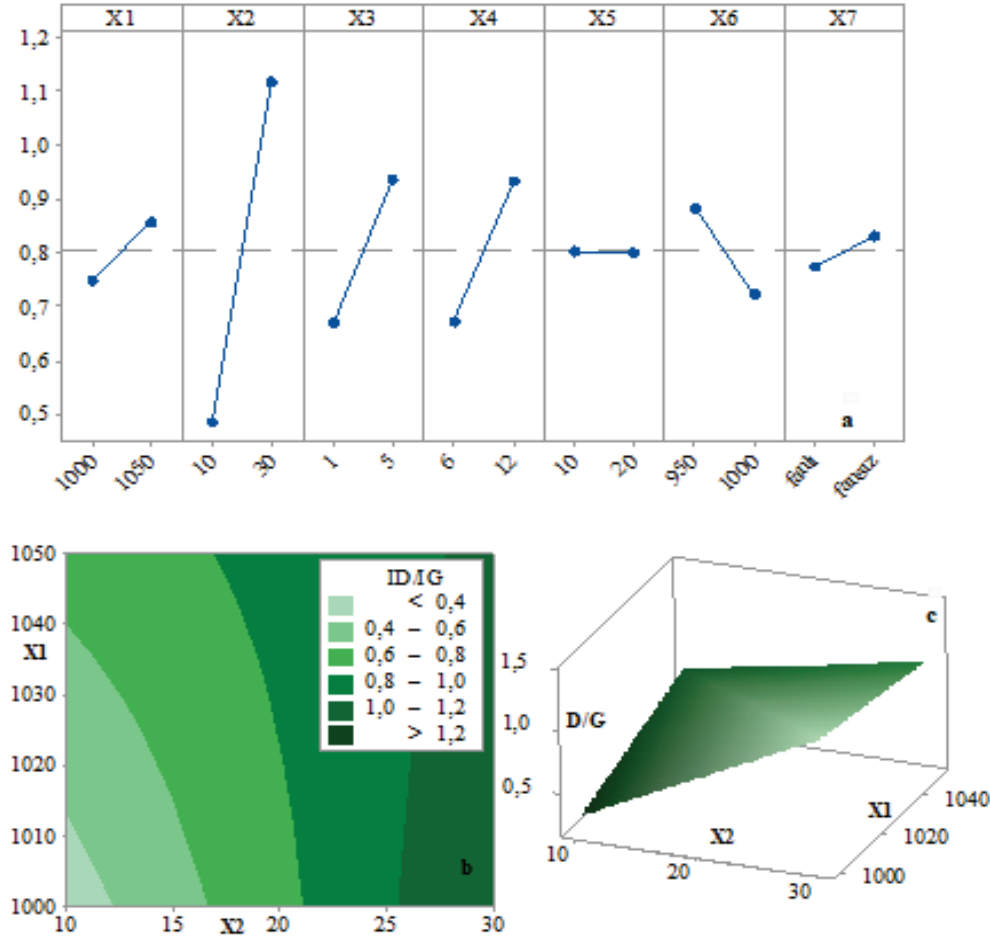
Şekil 4. Etanol kullanarak KBC prosesinden büyütülen grafenin ID/IG değeri a) Ana etkiler grafiği b) kontur grafiği c) cevap yüzey grafiği
(ID/IG value of graphene growth by CVD process using ethanol a) Main effect plots b) contour plot and c) response surface plot)



Şekil 5. Etanol kullanarak KBC prosesinden büyütülen grafenin I2D/IG değeri a) Ana etkiler grafiği b) kontur grafiği c) cevap yüzey grafiği
(I2D/IG value of graphene growth by CVD process using ethanol a) Main effect plots b) contour plot and c) response surface plot)

Asetilen kullanılarak büyütülen grafenlerin I2D/IG için ana etkiler grafiği analiz edildiğinde tavlama sıcaklığı, tavlama süresi, büyütme süreci asetilen akış hızı, büyütme süreci

hidrojen akış hızı, büyütme süreci süresi, büyütme sıcaklığı ve soğutma tipinin I2D/IG değerini önemli ölçüde etkilediği görülmektedir.



Şekil 6. Asetilen kullanarak KBC prosesinden büyütülen grafenin ID/IG değeri a) Ana etkiler grafiği b) kontur grafiği c) cevap yüzey grafiği

(ID/IG value of graphene growth by CVD process using acetylene a) Main effect plots b) contour plot and c) response surface plot)

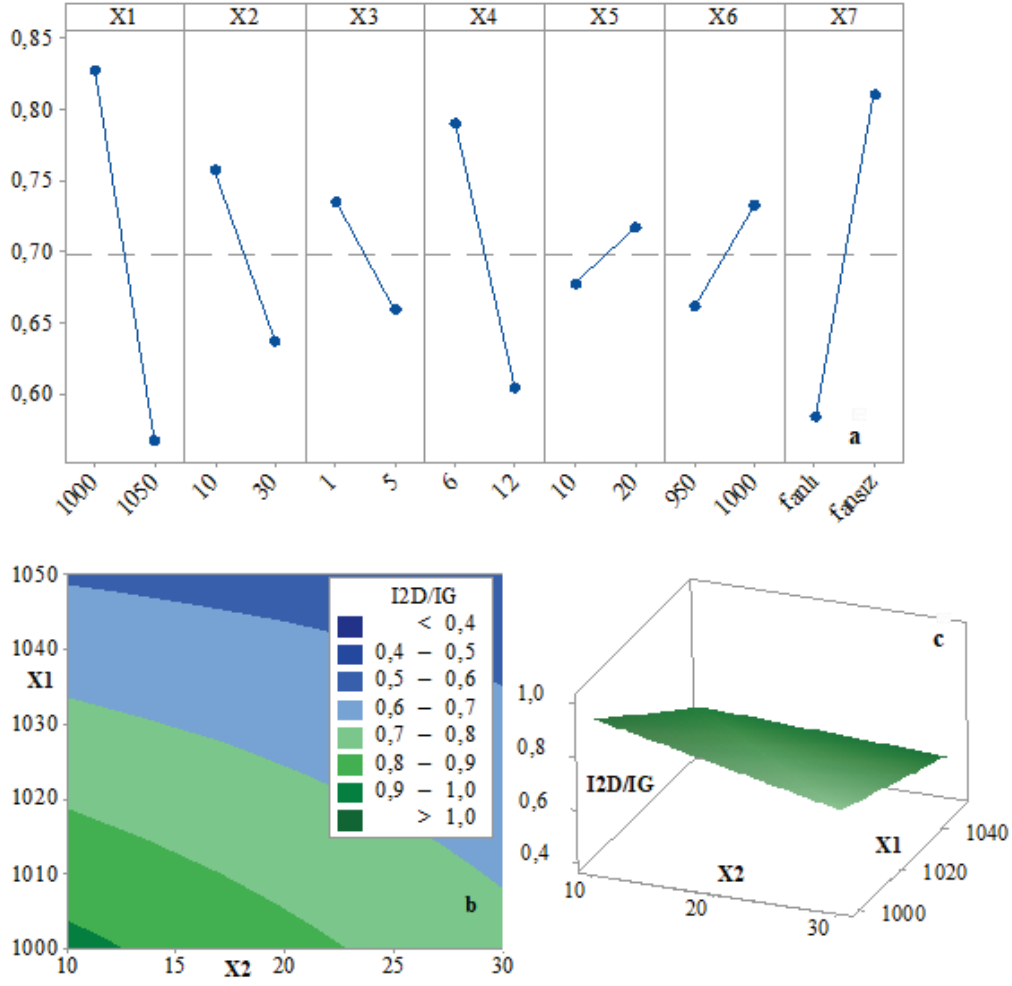
4.4. İki Sentez Prosesinin Karşılaştırılması (Comparison of The two synthesis Method)

İki sentez prosesinin karşılaştırılması için iki ortalama için t testi kullanarak ID/IG ve I2D/IG değerleri istatistikî olarak karşılaştırılmıştır. İki yöntemin ortalamaları kıyaslandığında etanol kullanarak KBC prosesi ile elde edilen grafen özellikleri ile asetilen kullanarak KBC prosesleri ile elde edilen grafen özellikleri arasında grafen kusurluluk oranı (0,045 p-değeri ile) ve grafen inceliği (0,000 p-değeri ile) bakımından istatistikî olarak anlamlı bir fark olduğu görülmektedir. ID/IG ve I2D/IG değerlerine bakıldığında etanol ile sentezlenen grafen numunelerin daha az kusurluluk oranına (0,804 değerine karşın 0,4475 ID/IG değeri ile) ve daha az katmanlı yapıya sahip olduğu (0,698 değerine karşın 1,415 I2D/IG değeri ile) söylenebilir (Tablo 7). Yine iki KBC prosesinden elde edilen ID/IG ve I2D/IG değerleri arasında Bonett ve Levene testleri ile keskinlik testi yapılmıştır (Şekil 8). İki yöntemin keskinliği kıyaslandığında etanol kullanarak KBC prosesi ile elde edilen grafen özellikleri ile asetilen kullanarak KBC prosesleri ile elde edilen grafen özellikleri arasında anlamlı

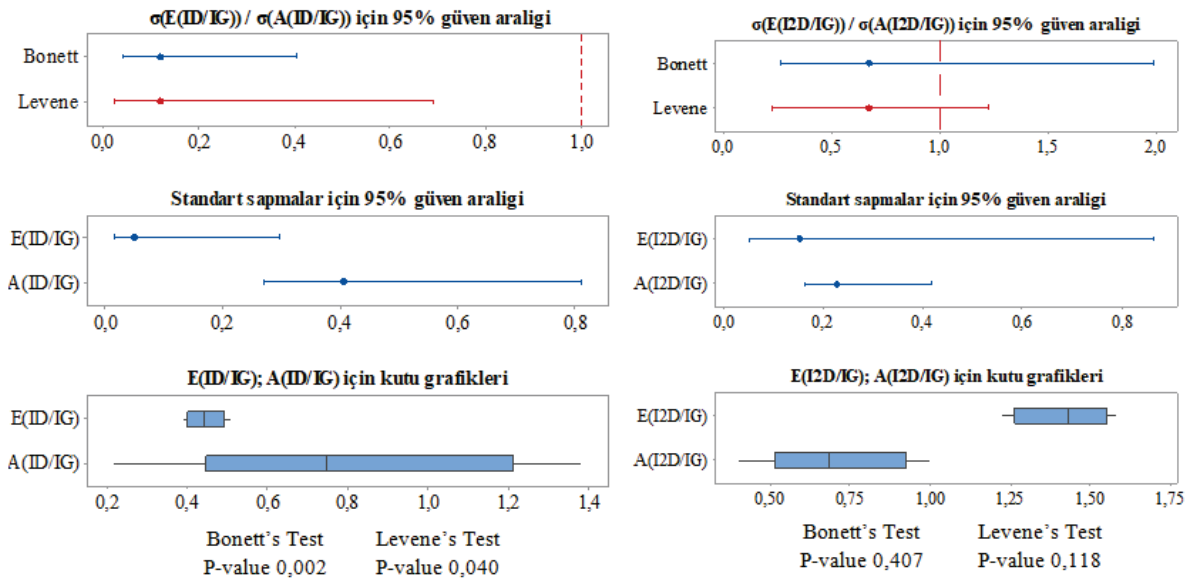
bir fark vardır. Grafen kusurluluğunu temsil eden ID/IG değerleri arasında istatistikî olarak anlamlı bir fark olduğu görülmekteyken (0,002 p-değeri ile Bonett, 0,04 p-değeri ile Levene test değeri < 0,05 olduğu için), grafen inceliğini temsil eden I2D/IG değerleri arasında (0,407 p-değeri ile Bonett, 0,118 p-değeri ile Levene test değeri > 0,05 olduğu için) istatistikî olarak anlamlı bir fark olduğu gözlemlenmemektedir (Şekil 8).

4.5. Deney Tasarım Yaklaşımının Etkinliği (Effectiveness of the Experimental Design approach)

Lisi vd. [11], herhangi bir deney tasarım yöntemi kullanmadan etanol kullanarak KBC yöntemi ile grafen sentezlemişlerdir. 100 sscm H₂ akış hızı ve 1070°C proses sıcaklığı için optimum ID/IG değerini 0,23; I2D/IG değerini ise 1,23 olarak belirlemişlerdir. Santangelo vd. [30] ise Taguchi yöntemi kullanarak proses sıcaklığının, grafen büyüme süresinin ve büyüme sıcaklığının grafen kalitesinin temsil eden ID/IG ve I2D/IG değerleri üzerindeki etkisini analiz etmişler ve optimum ID/IG ve I2D/IG değerlerini sırası ile 0,06 ve 0,71 olarak belirlemişlerdir.



Şekil 7. Asetilen kullanarak KBCÇ prosesinden büyütülen grafenin I2D/IG değeri a) Ana etkiler grafiği b) kontur grafiği c) Cevap yüzey grafiği
(I2D/IG value of graphene growth by CVD process using acetylene a) Main effect plot b) contour plot and c) response surface plot)



Şekil 8. ID/IG değerleri için Bonett ve Levene testi (Bonett and Levene test for ID/IG values)

Bu çalışmada elde edilen optimum grafen numunesi (ET3 nolu deney koşumu), Santangelo vd. [30]'nin yaptığı çalışmaya göre daha yüksek kusurlu yapıya ancak daha düşük katman kalınlığına sahiptir (Şekil 9). Chen ve Hsieh [17]; asetilen akış hızının ve proses sıcaklığının grafen kalitesi üzerindeki etkisini herhangi bir deneysel tasarım uygulaması kullanmadan analiz etmişlerdir. Çalışmada kullandıkları en düşük 6 sscm'lik asetilen akış hızı için ID/IG değerini 0,28; I2D/IG değerini ise 0,38 olarak belirlemişlerdir. Chen ve Hsieh [17] çalışmada kullandıkları en düşük proses sıcaklığı için (500°C) ID/IG değerini 0,03, I2D/IG değerini ise 0,25 olarak belirlerken; en yüksek proses sıcaklığı için (900°C) ID/IG değerini 0,55, I2D/IG değerini ise 1,44 olarak belirlemişlerdir.

Bu çalışmada elde edilen tek katmanlı grafen numunesi AT2 (ID/IG>1), Chen ve Hsieh [17]'in 900°C proses sıcaklığı için elde ettiği grafene göre daha az kusur içermektedir (Şekil 10). Bu çalışmalar incelendiğinde en uygun işletim parametrelerinin belirlenmesinde deneysel tasarım yaklaşımlarının oldukça etkili olduğu görülmektedir. Her KBÇ prosesi kaynak gaz tipi, kaynak gaz akış hızı, indirgen akış hızı, büyüme sıcaklığı ve süresi gibi kendine özgü kontrol edilebilir işletim parametreleri içermektedir. Bu nedenle KBÇ proseslerinin daha çok kontrol edilebilir faktör içerecek şekilde tasarlanması ve deney tasarım tabanlı optimizasyon çalışmalarının tüm KBÇ proseslerine uygulanması istenilen özelliklere sahip grafen sentezi için önem taşımaktadır.

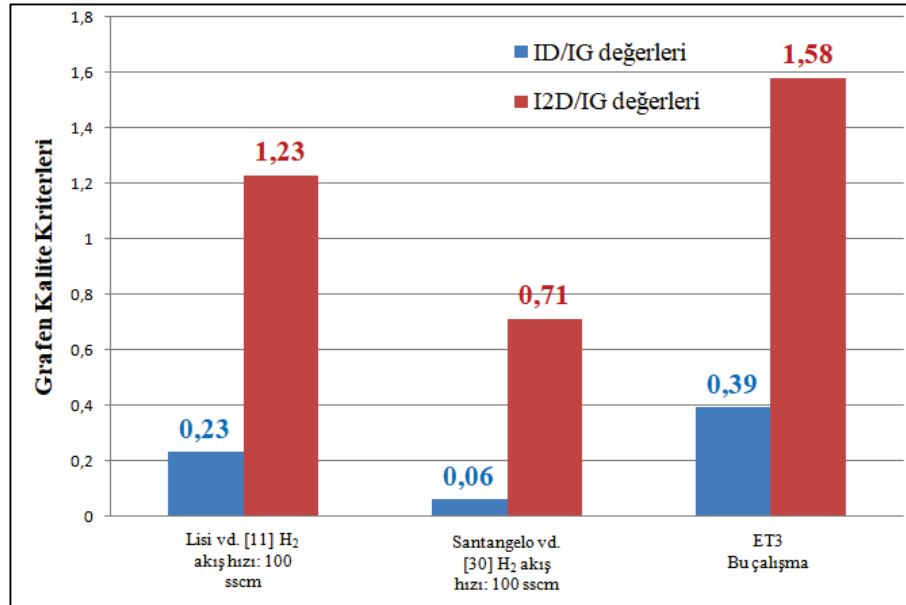
Tablo 7. İki yöntemin ortalamalarının kıyaslanması için t- testi sonuçları
(T-test results for comparison of the mean of two methods)

Deney numarası	Yanıtlar ID/IG değeri y_1		Yanıtlar I2D/IG değeri y_2		p değeri ³	
	Etanol	Asetilen	Etanol	Asetilen	y_1	y_2
1	0,51	0,22	1,22	0,85	0,045	0,000
2	0,44	0,38	1,39	1,00		
3	0,39	1,02	1,58	0,95		
4	0,45	1,38	1,47	0,51		
5	N/A	0,65	N/A	0,78		
6	N/A	0,70	N/A	0,40		
7	N/A	0,80	N/A	0,58		
8	N/A	1,28	N/A	0,51		
ortalama ¹	0,4475	0,804	1,415	0,698		
Std.sapma ²	0,0492	0,4070	0,152	0,226		
Veri sayısı	4	8	4	8		

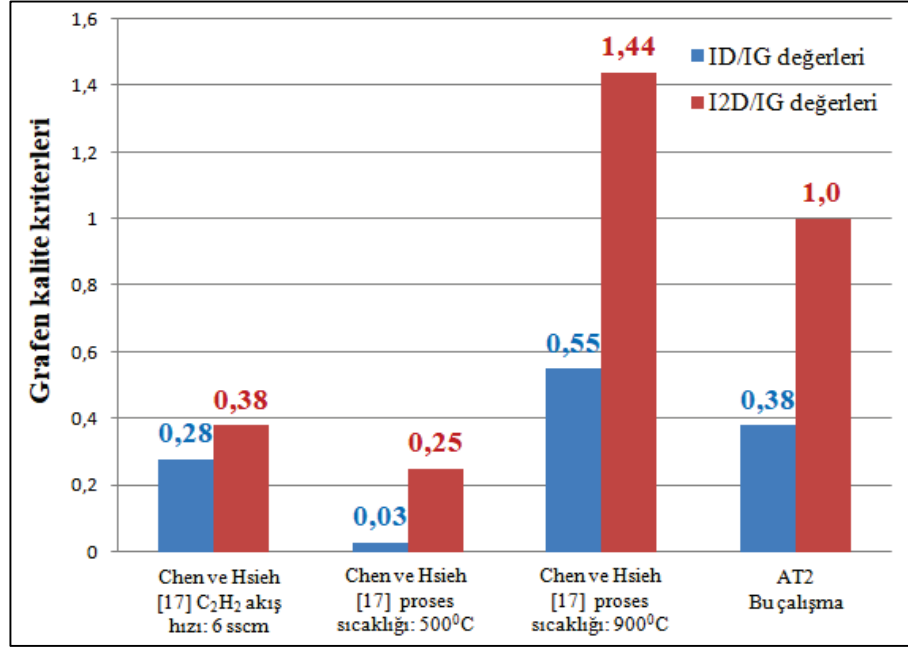
¹Veri setinin ortalamasını simgelemektedir.

²Std. Sapma: Veri setinin standart sapmasını temsil etmektedir.

³Sıfır varsayımı H_0 = Kullanılan KBÇ proseslerinden edilen değerler arasında anlamlı bir fark yoktur. p değeri 0,045 ve 0,000<0,05. sıfır varsayımı ret edilir. H_1 = Kullanılan KBÇ proseslerinden edilen ID/IG ve I2D/IG değerleri arasında anlamlı bir fark vardır alternatif hipotezi kabul edilir (Minitab programı ile hesaplanmıştır)



Şekil 9. Etanol kullanarak KBÇ yöntemi ile sentezlenen grafen kalite kriterleri
(Graphene quality criteria synthesized by KBÇ method using ethanol)



Şekil 10. Asetilen kullanarak KBÇ yöntemi ile sentezlenen grafen kalite kriterleri
(Graphene quality criteria synthesized by KBÇ method using ethanol)

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Literatür ile örtüştüğü üzere etanol ve asetilen kullanılarak kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile sentezlenen tüm numunelerin Raman deseninde 1350 cm⁻¹'de D piki, 1590 cm⁻¹'de G piki, 2690 cm⁻¹'de ise 2D piki (532nm) göstermesi tüm koşullarda grafen sentezi işleminin başarı ile tamamlandığının göstergesidir. Ortogonal dizinler kullanarak etanol ve asetilen kullanılarak kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile büyütülen grafenin ana etkiler analizinin gerçekleştirildiği bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Etanol kullanarak kimyasal buhar çöktürme prosesi ile grafen sentezinde; grafen kusurluluk oranını temsil eden ID/IG (antagonistik olarak) ve grafen inceliğini temsil eden I2D/IG değerleri üzerinde (sinerjistik olarak) en etkili parametreler reaktör basıncı ve soğutma olarak belirlenmiştir. Tüm deneylerde, tek katmanlı grafen elde edilmiştir. Ana etkiler, kontur ve cevap yüzey grafikleri değerlendirildiğinde tüm deneylerde tek katmanlı grafen elde edildiği için daha az kusurluluk oranı içeren grafen için optimum işletim parametreleri etanol kullanarak kimyasal buhar çöktürme prosesi ile grafen sentezinde; reaktör basıncı için 400 mTorr, büyütme süresi için 10 dakika ve düşük soğutma hızı (fan kullanmadan) olarak belirlenmiştir. Asetilen kullanarak kimyasal buhar çöktürme prosesi ile grafen sentezinde; grafen kusurluluk oranını temsil eden ID/IG (sinerjistik olarak) ve grafen inceliğini temsil eden I2D/IG değerleri üzerinde (antagonistik olarak) en etkili parametreler tavlama sıcaklığı, tavlama süresi, büyütme prosesi asetilen akış hızı ve büyütme prosesi hidrojen akış hızı belirlenmiştir. Deneylerde, farklı katman kalınlıklarında grafen elde edilmiştir. Ana etkiler, kontur ve cevap yüzey grafikleri değerlendirildiğinde daha az kusurluluk oranı

içeren grafen için optimum işletim parametreleri asetilen kullanarak kimyasal buhar çöktürme prosesi ile grafen sentezinde; tavlama sıcaklığı için 1000°C, tavlama süresi için 10 dakika, büyütme prosesi asetilen akış hızı için 1 sscm ve büyütme prosesi hidrojen akış hızı için 6 sscm olarak belirlenmiştir. Gerek etanol gerekte asetilen ile az kusurlu yapıda tek katmanlı grafen sentezi mümkün olmuştur. Ancak, iki yöntemin ortalamaları kıyaslandığında etanol kullanarak KBÇ prosesi ile elde edilen grafen ile asetilen kullanarak KBÇ prosesi ile elde edilen grafen kusurluluk oranı ve grafen inceliği arasında istatistikî olarak anlamlı bir fark olduğu görülmektedir.

ID/IG ve I2D/IG değerlerine bakıldığında etanol ile sentezlenen grafen numunelerin daha az kusurluluk oranına ve daha az katmanlı yapıya sahip olması bakımından daha başarılı bir sentez prosesine sahip olduğu söylenebilir. Bunun sebebi, (başta kontrol edilebilir akış kontrolöre sahip olması) etanol ile KBÇ prosesinde gaz akış hızlarının kontrol edilebilir olmasıdır. İki yöntemin keskinlikleri kıyaslandığında etanol kullanarak KBÇ prosesi ile elde edilen grafen ile asetilen kullanarak KBÇ prosesi ile elde edilen grafen kusurluluk oranı ve grafen inceliği arasında istatistikî olarak anlamlı bir fark olduğu görülmektedir. ID/IG ve I2D/IG değerlerine bakıldığında etanol ile sentezlenen grafen numunelerin daha düşük varyans ile üretilmesi bakımından daha kaliteli grafen üretimine olanak verdiği sonucuna varılabilmektedir. yöntemi ile grafen sentezinde etkili parametrelerin belirlenmesinde deneysel tasarım tekniklerinin etkin olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Faktörler; iki sentez prosesinde de grafen kusurluluğunu temsil eden ID/IG değerini sinerjistik olarak ve grafen inceliğini temsil eden I2D/IG değerlerini ise antagonistik olarak etkilemektedir. Birbiri ile çatışan

kriterlerin olduğu KBC proseslerinde, optimum işletim parametrelerinin belirlenmesi için çok yanıtli optimizasyon uygulamaları yapılmalıdır.

6. SİMGELER (SYMBOLS)

CVD	: Chemical vapor deposition
ID	: D piki yoğunluğu
IG	: G piki yoğunluğu
I2D	: 2D piki yoğunluğu
KBC	: Kimyasal buhar çöktürme
Sscm	: Dakika başına standart santimetre küp
A	: Anlamlılık derecesi
σ	: Standart sapma

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar ve Proje Yönetimi Birimi tarafından desteklenmiştir (MF060515B29). Yazarlar Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar ve Proje Yönetimi Birimine teşekkür eder.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A., Electric field in atomically thin carbon films, *Science*, 306 (5696), 666-669, 2004.
- Whitener Jr K.E., Sheehan P.E., Graphene synthesis, *Diamond and Related Materials*, 46, 25-34, 2014.
- Charrier A., Coati A., Argunova T., Thibaudau F., Garreau Y., Pinchaux R., Forbeaux I., Debever J.M., Sauvage-Simkin M., Themlin J.M., Solid-state decomposition of silicon carbide for growing ultra-thin heteroepitaxial graphite films, *Journal of Applied Physics*, 92 (5), 2479-2484, 2002.
- Berger C., Song Z., Li T., Li X., Ogbazghi A.Y., Feng R., Dai Z., Marchenkov A.N., Conrad E.H., First P.N., de Heer W.A., Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (52), 19912-19916, 2004.
- Li X., Cai W., An J., Kim S., Nah J., Yang D., Piner R., Velamakanni A., Jung I., Tutuc E., Banerjee S.K., Colombo L., Ruoff R.S., Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, *Science*, 324, 1312-1314, 2009.
- Emtsev K.V., Bostwick A., Horn K., Jobst J., Kellogg G.L., Ley L., McChesney J.L., Ohta T., Reshanov S.A., Rohrl J., Rotenberg E., Schmid A.K., Waldmann D., Weber H.B., Seyller T., Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide, *Nature Materials*, 8 (3), 203-207, 2009.
- Yan Z., Peng Z., Tour J.M., Chemical Vapor Deposition of Graphene Single Crystals, *Accounts of Chemical Research*, 47 (4), 1327-1337, 2014.
- Vo T.H., Shekhirev M., Kunkel D.A., Morton M.D., Berglund E., Kong L., Wilson P.M., Dowben P.A., Enders A., Sinitskii A., Large-scale solution synthesis of narrow graphene nanoribbons, *Nature Communications*, 5, 2014.
- Chen C.Y., Dai D., Chen G.X., Yu J.H., Nishimura K., Lin C.T., Jiang N., Zhan Z.L., Rapid growth of single-layer graphene on the insulating substrates by thermal CVD, *Applied Surface Science*, 346, 41-45, 2015.
- Syed Muhammad H., Chong S.K., Huang N.M., Abdul Rahman S., Fabrication of high-quality graphene by hot-filament thermal chemical vapor deposition, *Carbon*, 86, 1-11, 2015.
- Lisi N., Buonocore F., Dikonimos T., Leoni E., Faggio G., Messina G., Morandi V., Ortolani L., Capasso A., Rapid and highly efficient growth of graphene on copper by chemical vapor deposition of ethanol, *Thin Solid Films*, 571 (1), 139-144, 2014.
- An H., Lee W.J., Jung J., Graphene synthesis on Fe foil using thermal CVD, *Current Applied Physics*, 11(4), 81-85, 2011.
- Aria A.I., Gani A.W., Gharib M., Effect of dry oxidation on the energy gap and chemical composition of CVD graphene on nickel, *Applied Surface Science*, 293, 1-11, 2014.
- Aydin O.I., Hallam T., Thomassin J.L., Mouis M., Duesberg G.S., Interface and strain effects on the fabrication of suspended CVD graphene devices, *Solid-State Electronics*, 108, 75-83, 2015.
- Bhaviripudi S., Jia X., Dresselhaus M.S., Kong J., Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst, *Nano Letters*, 10 (10), 4128-4133, 2010.
- del Campo V., Henríquez R., Häberle P., Effects of surface impurities on epitaxial graphene growth, *Applied Surface Science*, 264, 727-731, 2013.
- Chen C.S., Hsieh C.K., Effects of acetylene flow rate and processing temperature on graphene films grown by thermal chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 584, 265-269, 2015.
- Choi D.S., Kim K.S., Kim H., Kim T., Rhy S.H., Yang C.M., Yoon D.H., Yang W.S., Effect of cooling condition on chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper catalyst, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (22), 19574-19578, 2014.
- Gautam M., Jayatissa A.H., Ammonia gas sensing behavior of graphene surface decorated with gold nanoparticles, *Solid-State Electronics*, 78, 159-165, 2012.
- Gnanaprakasa T.J., Gu Y., Eddy S.K., Han Z., Beck W.J., Muralidharan K., Raghavan S., The role of copper pretreatment on the morphology of graphene grown by chemical vapor deposition, *Microelectronic Engineering*, 131, 1-7, 2015.
- Jiang J., Lin Z., Ye X., Zhong M., Huang T., Zhu H., Graphene synthesis by laser-assisted chemical vapor deposition on Ni plate and the effect of process parameters on uniform graphene growth, *Thin Solid Films*, 556, 206-210, 2014.
- Lee B.J., Cho S.C., Jeong G.H., Atmospheric pressure plasma treatment on graphene grown by chemical

- vapor deposition, *Current Applied Physics*, 15 (5), 563-568, 2015.
23. Li Z., Zhou F., Parobek D., Shenoy G.J., Muldoon P., Liu H., Copper substrate as a catalyst for the oxidation of chemical vapor deposition-grown graphene, *Journal of Solid State Chemistry*, 224, 14-20, 2015.
 24. Mahmood A., Yang C.S., Dayen J.F., Park S., Kamalakar M.V., Metten, D., Berciaud S., Lee J.O., Doudin B., Room temperature dry processing of patterned CVD graphene devices, *Carbon*, 86, 256-263, 2015.
 25. Si F.T., Zhang X.W., Liu X., Yin Z.G., Zhang S.G., Gao H.L., Dong J.J., Effects of ambient conditions on the quality of graphene synthesized by chemical vapor deposition, *Vacuum*, 86 (12), 1867-1870, 2012.
 26. Tian J., Hu B., Wei Z., Jin Y., Luo Z., Xia M., Pan Q., Liu Y., Surface structure deduced differences of copper foil and film for graphene CVD growth, *Applied Surface Science*, 300, 73-79, 2014.
 27. Wang Z.G., Chen Y.F., Li P.J., Hao X., Fu Y., Chen K., Huang L.X., Liu D., Effects of methane flux on structural and transport properties of CVD-grown graphene films, *Vacuum*, 86 (7), 895-898, 2012.
 28. Wang M., Jang S.K., Song Y.J., Lee S., CVD growth of graphene under exfoliated hexagonal boron nitride for vertical hybrid structures, *Materials Research Bulletin*, 61, 226-230, 2015.
 29. Zhou H., Yu W.J., Liu L., Cheng R., Chen Y., Huang X., Liu Y., Wang Y., Huang Y., Duan X., Chemical vapour deposition growth of large single crystals of monolayer and bilayer graphene, *Nature Communications*, 4, 2013.
 30. Santangelo S., Messina G., Malara A., Lisi N., Dikonimos T., Capasso A., Ortolani L., Morandi V., Faggio G., Taguchi optimized synthesis of graphene films by copper catalyzed ethanol decomposition, *Diamond and Related Materials*, 41, 73-78, 2014.
 31. Khraishah M., Li A., Bio-ethanol from municipal solid waste (MSW): the environmental impact assessment, *Proceedings of the 2nd Annual Gas Processing Symposium*, 69-76, 2010.
 32. Huang H., Qureshi N., Chen M.H., Liu W., Singh V., Ethanol production from food waste at high solids content with vacuum recovery technology, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63 (10), 2760-2766, 2015.
 33. Martin W.F., Lippitt J.M., Prothero T.G., *Hazardous waste handbook for health and safety*, Butterworth-Heinemann, 2013.
 34. Balcı A., Yurdakul M., İç Y.T., Development of a decision support system to select materials for pressure vessels, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33 (1), 115-125, 2018.
 35. Korucu H., Şimşek B., Yartaşı A., A TOPSIS based Taguchi design to investigate optimum mixture proportions of graphene oxide powder synthesized by hummers method, *Arabian Journal for Science and Engineering*, <https://doi.org/10.1007/s13369-018-3184-4>, In Press.
 36. Şanyılmaz M., *Deney tasarımı ve kalite geliştirme faaliyetlerinde Taguchi yöntemi ile bir uygulama*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 2006.
 37. Şimşek B., *Hazır betonun optimal karışım oranlarının belirlenmesi için birçok yanıtı modelleme ve en iyileme uygulaması: TOPSIS tabanlı Taguchi yaklaşımı ile cevap yüzey yöntemi*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2014.
 38. Prasad N., Kumari A., Bhatnagar P.K., Mathur P.C., Bhatia C.S., Current induced annealing and electrical characterization of single layer graphene grown by chemical vapor deposition for future interconnects in VLSI circuits, *Applied Physics Letters*, 105, 113513, 2014.
 39. 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, *Physical Review Letters*, 97 (18), 187401, 2006.

