

TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LİTYUM-İYON PİLİ UYGULAMALARI İÇİN KARBON ESASLI
ELEKTROD MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emre KAYALI

Mikro ve Nano Teknoloji Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Z. Gökür BÜKE

Nisan, 2016

Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

.....
Prof. Dr. Osman EROĞUL
Müdür

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

.....
Prof. Dr. Turgut BAŞTUĞ
Anabilimdalı Başkanı

TOBB ETÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 131611007 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Emre KAYALI** 'nın ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**LİTYUM-İYON PİLİ UYGULAMALARI İÇİN KARBON ESASLI ELEKTROD MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ**" başlıklı tezi **07/04/2016** tarihinde aşağıda imzaları olan jüri tarafından kabul edilmiştir.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Kadri AYDINOL (Başkan)**
Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Fatih BÜYÜKSERİN
TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

TEZ BİLDİRİMİ

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

Emre KAYALI

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

LİTYUM-İYON PİLİ UYGULAMALARI İÇİN KARBON ESASLI ELEKTROD MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ

Emre KAYALI

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

Danışman: Doç. Dr. Gökür Cambaz Büke

Tarih: Mart 2016

Lityum iyon bataryalar, günümüz taşınabilir elektronik cihazların ve ilerinin elektrikli arabalarının enerji kaynakları olarak büyük ilgi görmektedirler. Hızlı şarj edilebilme, yüksek enerji depolama kapasitesi gibi özellikleri, kullanılan anot malzemesiyle direkt ilintili olup, üstün özellikli anot malzemelerin kolay ve ucuz sentezi, günümüz elektronik cihazların etkinliğini ve elektrikli arabalar gibi bir üst düzey enerji sınıfı araçlarında kullanılabilirliğini arttıracaktır. Anot malzemesi olarak günümüzde en yaygın kullanılan malzeme grafitir. Grafit, uzun kullanım ömrü ve elektriksel iletkenliği ile avantajlı durumda olsa da sınırlı yüzey alanı ve kapasitesinden dolayı istenilen enerji değerini yakalayabilmek ancak birçok sayıdaki pilin seri bağlanması ile elde edilebilmektedir. Maliyetin ve toplam hacmin büyümesini önlemek için yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip, Li tutma kapasitesi yüksek malzemeler tercih edilmektedir. Bu bağlamda grafitin tek katmanı olarak tanımlanan grafen, yüksek yüzey alanı/hacim oranı, mekanik ve kimyasal dayanıklılığı; silisyum ise, yüksek lityum depolama kapasitesi ile oldukça dikkat

çekmektedir. Öte yandan depolama sırasındaki yüksek hacim değişimleri, şarj ve deşarj esnasında anot ile bataryanın diğer elemanları arasındaki bağlantının kopmasına ve bataryanın çalışmamasına yol açmaktadır. Bu çalışmada amaç, tek aşamada, içerisinde homojen olarak dağılmış Si atomları bulunduran grafen yapıları elde etmek için özgün bir metot geliştirmektir. Böylesi yapıları elde etmek için, süreç olarak SiC tozların vakum dekompozisyonu seçilmiştir. Fakat dekompozisyon için gerekli yüksek sıcaklık ve yüksek vakum değerleri toz parçacıkların topaklanmasına yol açmaktadır. Bu yüzden, çalışmada aşılması gereken engellerden biri de dekompozisyon için gerekli yüksek sıcaklık değerini düşürmektir. Bu sebeple, öncelikle SiC tek kristal alttaşları ile dekompozisyon mekanizmasının ayrıntılı olarak incelenebilmesi ve bu teknolojinin SiC tozlarına uygulanması amaçlanmaktadır. Nihai amaç, Li-iyon bataryaların anotlarında kullanılma potansiyeline sahip, Si / grafen yapıları oluşturmaktır. Bu amaçla, SiC tek kristal alttaşları ile farklı hidrojen ve vakum tavlama süreleri sistematik olarak çalışılmış, oluşturulan yapılar incelenmiştir. Daha sonra burada elde edilen bilgiler ışığında SiC tozları ile deneyler gerçekleştirilmiş, oluşturulan yapılar tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Li-iyon pilleri, nano yapı, grafen, silisyum.

ABSTRACT

Master of Science

DEVELOPMENT OF CARBON BASED ELECTRODE MATERIALS FOR LITHIUM ION BATTERY APPLICATIONS

Emre KAYALI

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

Supervisor: Assoc. Prof. Göknur Cambaz Büke

Date: March 2016

Lithium ion batteries are drawing attention as the energy source of today's electronic devices and tomorrow's electric vehicles. Properties like quick charging, high energy storage capacity is directly linked to anode material. Low cost and easy synthesis of anode materials with superior qualities will improve the efficiency of everyday electronic devices and the electric vehicles. Currently, graphite is the most common anode material. Although graphite is advantageous with its durability and electrical conductivity, because of its limited surface area and energy storage capacity, the requested power can only be supplied with the coupling of several batteries in series. To prevent the increase in total cost and volume, materials with high surface area/volume ratio and with higher Li storage capacity should be used. To this end, graphene which is described as a single layer of graphite, with its high surface area/volume ratio, mechanical and chemical resistance and silicon, with its high Li storage capacity catch attention. On the other hand, volume change of silicon that occurs during charging and discharging, breaks the bond within the battery parts and causes to malfunction. The purpose of this study is to develop an authentic,

single-step method to synthesize graphene sheets which have homogeneously distributed Si atoms. To synthesize such structures, vacuum decomposition of SiC powder is selected. However the needed high temperature for the vacuum decomposition of SiC causes particles to agglomerate. Therefore, reducing the temperature for decomposition is one of the challenges of this work. For this reason, first aim of the study is to understand the mechanism of vacuum decomposition of SiC, using single crystal wafers, and then, to apply the technology to SiC powders. The ultimate goal is to synthesize Si / graphene structures with the potential of using as anode material at lithium ion batteries. To understand the mechanism of decomposition and the effects of variables in the system, two sets of experiments are carried out, and the formed structures are characterized. Then, the knowledge gained from the SiC single crystals are applied to SiC powders and the results are discussed.

Keywords: li-ion batteries, nano structure, graphene, silicon.

TEŞEKKÜR

İlk olarak danışman hocam Doç. Dr. Göknur Cambaz Büke'ye, bana hayallerimi gerçekleştirme imkânı verdiği ve bu yolda bana her zaman güvenip, her anlamda desteğini hiç eksik etmediği için çok teşekkür ederim. Bana iyi bir araştırmacı nasıl olunur gösterdiği için her zaman minnettar olacağım.

Hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisansımda da sürekli desteklerini hissettiğim, sayelerinde bu günlere geldiğim sevgili anneme, babama, abim ve ablama her şey için teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca, bana çok güzel bir eğitim ortamı ve bilimsel olanaklar ve burs imkanı sağladığı için TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi'ne,

Tezimi, “2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yüksek Lisans Burs Programı” kapsamında desteklemeye değer bulan ve sentez işlemleri için 213M481 kodlu 1001 projesi kapsamında alınan vakumlu fırın sistemi kullanıldığından, sunduğu imkânlar için TÜBİTAK'a,

Sorularımı hiç karşılıksız bırakmayan ve her zaman ilgili olan tüm bölüm hocalarıma,

Bana laboratuvarımızı evimiz gibi hissettiren, başta Elif Mercan olmak üzere, İlker Kaygusuz ve tüm Nano Materials Group (NMG) üyelerine, sınırsız destek ve mükemmel arkadaşlıkları için,

Yüksek lisansım boyunca Ankara'yı bile mükemmel yapan, kendimi onlarla beraber geliştirdiğimi düşündüğüm ve muhabbetlerini çok özleyeceğim, asistan arkadaşlarım ve arkadaştan öte olan Zahide, Gözde, Gizem ve Ümit'e,

Tezime maddi manevi kefil olan dostlarım, Kaçmaz ailesine, Gizem, Utku, Pınar ve Anıl'a,

Son olarak, Türkiye'nin iki uzak köşesindeki kardeşlerim, destek için mesafe tanımadıkları için, Anıl ve Çağdaş'a,

Çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	IV
ABSTRACT	VI
TEŞEKKÜR	VIII
İÇİNDEKİLER	IX
ŞEKİL LİSTESİ	XI
ÇİZELGE LİSTESİ	XIII
KISALTMALAR	XIV
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Günümüzde Lityum İyon Pillere Genel Bakış	3
2.2. Li-iyon Pillerde Karbonun yeri	5
2.2.1. Grafit	6
2.2.2. Karbon Nanotüp.....	7
2.2.3. Grafen.....	8
2.3. Grafen Sentez Teknikleri.....	10
2.3.1. Mekanik Soyma	10
2.3.2. Kimyasal Soyma	11
2.3.3. Kimyasal Buhardan Çöktürme (KBC)	12
2.3.4. Silisyum Karbür Tabanlı Üretim	12
2.3.4.1. Silisyum Karbür Kristal Yapısı, Çeşitleri ve Özellikleri.....	12
2.3.4.2. Silisyum Karbür Hidrojen Tavlama.....	15
2.3.4.3. Silisyum Karbürün Grafitizasyonu	16
2.4. Si / Grafen Yapıların Oluşturulması	18
2.5. Özet ve Amaç	19
3. MATERYAL VE METOTLAR	21
3.1. Malzemeler	21

3.1.1. SiC Tek Kristal Alttaş	21
3.1.2. SiC Tozu	23
3.2. Deneysel alıřmalar	24
3.2.1. Kimyasal Aşındırma	24
3.2.2. Yüksek Sıcaklık Vakum Fırın	25
3.2.3. Deneysel Parametreler	27
3.2.4. Malzeme Karakterizasyon Yöntemleri	27
3.2.4.1. Raman Spektroskopisi	27
3.2.4.2. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)	28
3.2.4.3. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)	28
3.2.4.4. X-ışını Foto-Elektron Spektroskopisi (XPS)	28
4. SONUÇLAR VE TARTIşMA	29
4.1. SiC Tek Kristali ile Yapılan Deneyler	29
4.1.1. Hidrojen Atmosferinde Isıl İşlem Etkisi	30
4.1.2. Vakum Tavlamanın Etkisi	31
4.1.3. Titreşimin Etkisi	35
4.2. SiC Mikro Tozu ile Yapılan Deneyler	37
5. SONUÇLAR VE GELECEK ALIřMA ÖNERİLERİ	43
5.1. Sonuçlar	43
5.2. Gelecek çalışmalara neriler	45
KAYNAKLAR	47
ZGEMİř	50

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

- Şekil 2.1: Konvansiyonel anot (kırmızı eksen) ve katot malzemelerinin (mavi eksen) lityum iyon kapasitesi ve elektrokimyasal indirgeme potansiyelini gösteren diyagram [4] 4
- Şekil 2.2: Karbon allotropları ([10]'dan modifiye edilmiştir) 6
- Şekil 2.3: Grafitin altıgen kristal yapısı (solda), grafit kristal yapısına yukarıdan bakış (sağda) [13]..... 7
- Şekil 2.4: Farklı karbon malzemeler için grafenin yapı taşı olarak kullanılması [20]. 9
- Şekil 2.5: Grafen üretim tekniklerine örnekler; (a) mekanik soyma, (b) kimyasal soyma, (c) kimyasal buhardan çökertme, (d) silisyum karbür tabanlı üretim, ([27]'den modifiye edilmiştir.)..... 10
- Şekil 2.6: SiC kristal yapısı (a), SiC kristal yapısında Si-yüz ve C-yüz (b) [32]..... 13
- Şekil 2.7: 2H (ABAB), 3C (ABCABC), 4H (ABCB) ve 6H (ABCACB) kristallerinin dizilimleri (Her küre bir Si-C çiftini, A, B, C harfleri ise düzlemdeki farklı konumları simgeliyor.) ([33]'den modifiye edilmiştir.) 14
- Şekil 2.8: Emstev ve diğerlerinin[35] yaptığı çalışmada Hidrojen tavlama sonrası SiC yüzeyinin AFM görüntüsü (basamak yüksekliği 15Å olarak verilmiştir). 16
- Şekil 3.1: İşlem görmemiş SiC yüzeylerinin SEM görüntüleri (alt yüzey (a), üst yüzey (b)) ve AFM görüntüleri (alt yüzey (c), üst yüzey (d))..... 22
- Şekil 3.2: SiC tek kristal alttaşının üst ve alt yüzeylerinden alınan Raman spektrası 22
- Şekil 3.3: Kullanılan SiC tozlarının farklı büyütmelede SEM görüntüleri.....23
- Şekil 3.4: Kullanılan SiC toz tanecikleri üzerinden alınan Raman spektrası.....24
- Şekil 3.5: SiC altlığın HF ile süreci öncesi ve sonrası AFM görüntüleri. (Beyaz çizgi boyunca çiziklerin yükseklik analizi ile birlikte).....25
- Şekil 3.6: TOBB ETU Nanokompozit ve Seramik Laboratuvarı bünyesinde vakum fırın.....26
- Şekil 3.7: Kullanılan deney düzeneğinde SiC altlığın Mo plaka ile pozisyonunun fotoğrafı (a) ve şematik gösterimi (b).....26
- Şekil 4.1: SiC alttaşı üzerinde hidrojen tavlamanın etkisi: (a) ve (b) işlem görmemiş SiC alttaşları, (c) ve (d) yalnızca 30 dakika hidrojen tavllanmış örnekler, (e) ve (f) yalnızca 100 dakika hidrojen tavllanmış örnekler, (g) ve (h) yalnızca

240 dakika vakum tavllanmış örnekler, (i) ve (j) 30 dakika hidrojen tavlamanın üzerine 240 dakika vakum tavllanmış örnekler, (k) ve (l) 100 dakika hidrojen tavlamanın üzerine 240 dakika vakum tavllanmış örnekler (tüm ölçü çubukları 1mm).....	30
Şekil 4.2: SiC alttaşların alt yüzeylerinden alınan Raman sinyalleri: (a) işlem görmemiş SiC, (b) yalnızca 240 dakika vakum tavllanmış SiC, (c) yalnızca 30 dakika hidrojen tavllanmış SiC, (d) yalnızca 100 dakika hidrojen tavllanmış SiC, (e) 30 dakika hidrojen ve 240 dakika vakum tavllanmış SiC, (f) 100 dakika hidrojen ve 240 dakika vakum tavllanmış SiC.....	31
Şekil 4.3: 30 dk H ₂ tavlama ve devamında çeşitli sürelerde (0 dk, 30 dk, 60dk, 240 dk) vakum tavlama uygulanan örneklerin üst yüzeylerinin (a) ve alt yüzeylerinin (b) Raman spektralleri.....	32
Şekil 4.4: 30 dk H ₂ tavlama sonrası uygulanan vakum tavlamanın süresinin etkisi..	33
Şekil 4.5: 2D pikinin çizgi genişlik değerleriyle birlikte çeşitli vakum tavlama sürelerinin SEM görüntüleri (molibden ile temas halindeki alt yüzey)....	34
Şekil 4.6: Süreçte gerçekleştiği düşünülen olayların şematik gösterimi.....	35
Şekil 4.7: 1200C’de 30 dk H ₂ ve sonrasında 240 dk vakum tavlama uygulanan SiC üst ve alt yüzeylerinde oluşan yapılara sistemdeki titreşimin etkisi.....	36
Şekil 4.8: Şekil 3a’da verilen yapının (a) AFM ile üç boyutlu gösterimi, (b) Raman spektroskopisi ve (c) XPS verileri.....	36
Şekil 4.9: İşlem görmemiş SiC tozların (a-c) ve 100 dakika hidrojen tavllanmış tozların (d-j) farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri (T = 1200°C, P = 10 ⁻⁶ Torr).....	37
Şekil 4.10: SiC tozlarından alınan Raman sinyalleri: (a) işlem görmemiş SiC toz, (b) 100 dakika H ₂ tavllanmış SiC tozu, (c) 240 dakika vakum tavllanmış SiC tozu (T = 1200°C, P = 10 ⁻⁶ Torr)	38
Şekil 4.11: 240 dakika vakum tavlama sonrası SiC tozu (T = 1200°C, P = 10 ⁻⁶ Torr)	39
Şekil 4.12: 240 dakika vakum tavlama sonrası farklı SiC toz parçacıklarının yüzeylerine ait SEM görüntüleri: (a,b görüntüleri ve c,d görüntüleri aynı yüzey üzerinden) (T = 1200°C, P = 10 ⁻⁶ Torr)	40
Şekil 4.13: SiC tozlarda hidrojen ve vakum tavlamanın şematik olarak karşılaştırılması.....	41
Şekil 5.1: 30 dakika hidrojen tavlama ve 240 dakika vakum tavlama sonrası SiC alttaşının alt yüzeyinde oluşturulan az katmanlı grafenin AFM görüntüsü	44

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: SiC farklı kristal yapıları ile Si ve GaAs yarıiletkenlerinin özelliklerinin karşılaştırılması.....	15
Çizelge 3.1: SiC alttaşı ile gerçekleştirilen ilk deney seti.....	27
Çizelge 3.2: SiC alttaşı ile gerçekleştirilen ikinci deney seti.....	27

KISALTMALAR

KNT: Karbon Nanotüp

KBÇ: Karbon Buhardan Çöktürme

SEM: Taramalı Elektron Mikroskopi

AFM: Atomik Kuvvet Mikroskopi

XPS: X-ışını Foto-elektron Spektroskopisi

ÇYV: Çok Yüksek Vakum

1. GİRİŞ

Enerji depolama teknolojileri son yıllarda fosil yakıtların yerini doldurması umuduyla büyük önem kazanmıştır. Günümüzde enerji depolama için farklı alternatifler kullanılırken, enerjinin taşınabilirliği ve büyük sistemlere göre düşük maliyetinden dolayı bataryalar öne çıkmaktadır. Yaygın şarj edilebilir batarya teknolojileri arasında, kurşun-asit pillerden, nikel-kadmiyum, nikel-metal ve lityum iyon pillere gidildikçe daha küçük hacimde ve daha küçük kütlede depolanabilen enerji miktarı artmaktadır. Daha yüksek enerji depolayabilme özelliğinden ötürü öne çıkan lityum iyon piller, 1990 yılında Sony tarafından piyasaya sürüldüğünden beri ticari kabul görmektedir. Yüksek enerji depolama özelliğinin yanı sıra daha geniş çalışma sıcaklığı aralığı, daha düşük kendi kendine deşarj olma oranı ve nikel-kadmiyum pillerin bilinen voltaj düşmesi (hafıza etkisi) problemini taşımaması, lityum iyon pillerin çok daha geniş uygulama alanlarına sahip olmasını ve marketteki potansiyelinin daha da artmasını sağlar. 2009 yılının başında ABD Başkanı Barack Obama, ABD Enerji Bakanlığının, pil performansının iyileştirilmesi ve elektrikle çalışan araçların geliştirilmesi amaçlı bilimsel çalışmalar için 2,4 milyar ABD doları ayırdığını açıklamıştır. Türkiye’de de üretilmesi planlanan hibrit otomobiller için kritik bir teknoloji olan lityum iyon pillerin geliştirilmesi hem savunma hem de sivil endüstride büyük önem taşımaktadır. Savunma teknolojilerinde de özellikle orta ve uzun menzilli gezgin füze teknolojisinin geliştirilmesi açısından kritik öneme sahiptir. Lityum iyon pil teknolojisindeki beklenen gelişmeler, günümüzde nano teknolojideki ilerlemelerle daha da artmıştır. Bu konuda, nano teknolojinin ilgi odaklarından olan ‘grafen’ (2010 - Nobel fizik ödülü), enerji depolama alanında da büyük potansiyele sahip bir malzeme olarak düşünülmektedir.

Grafen, karbon atomlarından oluşan ve bir atom kalınlığında 2 boyutlu bir malzemedir. Üstün elektriksel, ısıl iletkenliği, mekanik dayanımı ve esnek yapısı ve optik olarak şeffaf olması bu malzemeyi günümüz teknolojisinde çok önemli bir yere koyar. Öte yandan, grafen tabanlı teknolojilerdeki ilerleme, bu

malzemenin büyük çapta kolay üretimine bağlıdır. Lityum iyon pil teknolojisinin gelişmesi de aynı şekilde grafenin kolay ve ucuz üretim yöntemlerinin geliştirilmesinden faydalanacaktır.

Bu tez kapsamında, grafenin lityum iyon pillerdeki uygulamalarına yönelik yapılan çalışmalar incelenerek, yenilikçi üretim tekniği üzerine çalışmalar yapılmıştır.

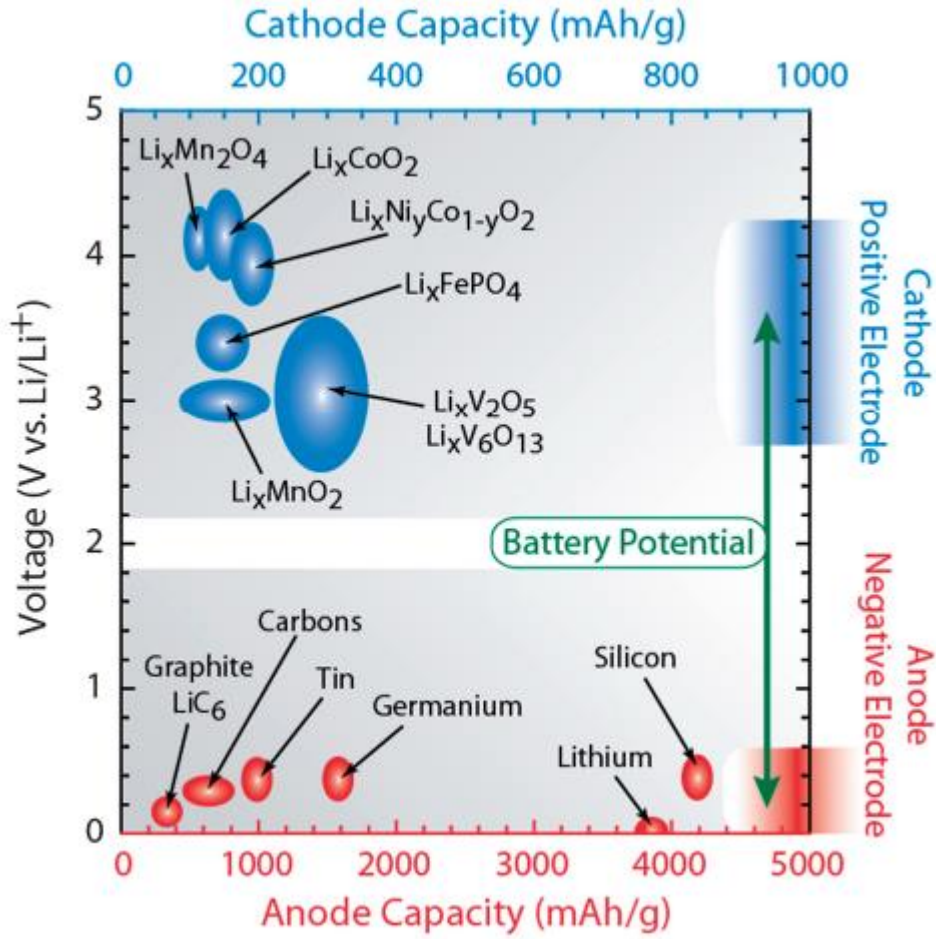


2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Günümüzde Lityum İyon Pillere Genel Bakış

Lityum iyon piller hali hazırda endüstride geniş çaplı olarak kullanılmakta ve araştırma-geliştirilmesi için, şirketlerden tarafından bu teknolojiye çok büyük bütçeler ayrılmaktadır. Lityum iyon pillerin böylesi ilgi ve yatırım çekmesinin sebebi piyasadaki uzun ömürlü ve güvenilir, çok tercih edilen depolama yöntemi olması, dahası geliştirilme yolunda büyük potansiyele sahip olmasıdır. Elektrikli araçların yaygınlaşmasından, tüm mobil elektronik cihazların işlevselliğini artırmasına, uzaya gönderilen uyduların daha verimli olmasına kadar insanlığa faydalı olacak birçok konu lityum iyon pillerin geliştirilmesinden faydalanacaktır. Endüstrinin başlıca isteği son tüketicinin isteklerine görece düşük maliyetli çözümler bulup ürünlerini yaygınlaştırabilmek iken, son tüketicinin bataryalar için istekleri ise ilk olarak kapasite artırımını (tek şarj ile depolanan enerji), hızlı şarj özelliği ve uzun ömürlü olması olarak özetlenebilir. Bunların yanında, kapasite artırımını yapılırken kullanılan hacmin ve kütlelenin düşürülmesi, bataryaların zehirli ve/veya yanıcı kimyasallar içermemesi, esneyebilen elektrotlar üretilmesi gibi özelliklerin de eklenmesi ile lityum iyon pillerin kullanım alanı giderek artacak ve beklenen potansiyeline kavuşmuş olacaktır. Bilimsel çerçevede ise kapasite artırımını, hızlı şarj özelliği, uzun ömürlü olması, esnek olabilmesi ve daha güvenli olması gibi özellikler, anot malzemesi ve yapısı ile ilişkilendirilebilir. Daha güvenli olabilmesi için ısı iletkenliği daha yüksek malzemeler kullanılabilir ve uzun ömürlü olması da sistemin kimyasal kararlılığı ile ilgilidir. Hızlı şarj, lityum iyonlarının anot malzemesi içerisine hızlı difüzyonu, dolayısıyla anot malzemesinin gözenekli yapısı ile bağlantılıdır. En belirgin ihtiyaç olan kapasite artırımını ise, anodun toplam yüzey alanının artırımını ve/veya daha çok lityum iyonu depolayan malzemelerin kullanılması ile mümkündür.

Yüksek kapasiteli anot malzeme geliştirmeleri 1970'den beri çalışılmaktadır [1]. Lityum metal anotları yüksek kapasiteye sahiptir (3860 mAhg^{-1}); ancak elektrolitle reaksiyona girip dentrit oluşturup kısa devreye sebep olduğundan kullanılmamaktadır [2]. Öte yandan, lityum saf elemental bileşiklerle ve yarıiletkenlerle (Sn, Ge, Si) ilgi çekici alaşım özellikleri gösterir. Bu bileşiklerin lityum iyon kapasiteleri oldukça yüksektir: Sn için 994 mAh g^{-1} , Ge için 1600 mAh g^{-1} ve Si için 4000 mAh g^{-1} (şekil 2.1) [1, 3, 4]. Fakat bu bileşiklerin lityum alma ve bırakma sırasında hacimlerinin $\sim\%400$ 'e kadar artması [5], dolayısıyla bu sürekli hacim değişimi sonucunda malzemenin kısa sürede bozunması ve zayıf elektron iletimi gibi sorunları bu bileşiklerin kullanımını kısıtlamaktadır[6].



şekil 2.1: Konvansiyonel anot (kırmızı eksen) ve katot malzemelerinin (mavi eksen) lityum iyon kapasitesi ve elektrokimyasal indirgeme potansiyelini gösteren diyagram [4]

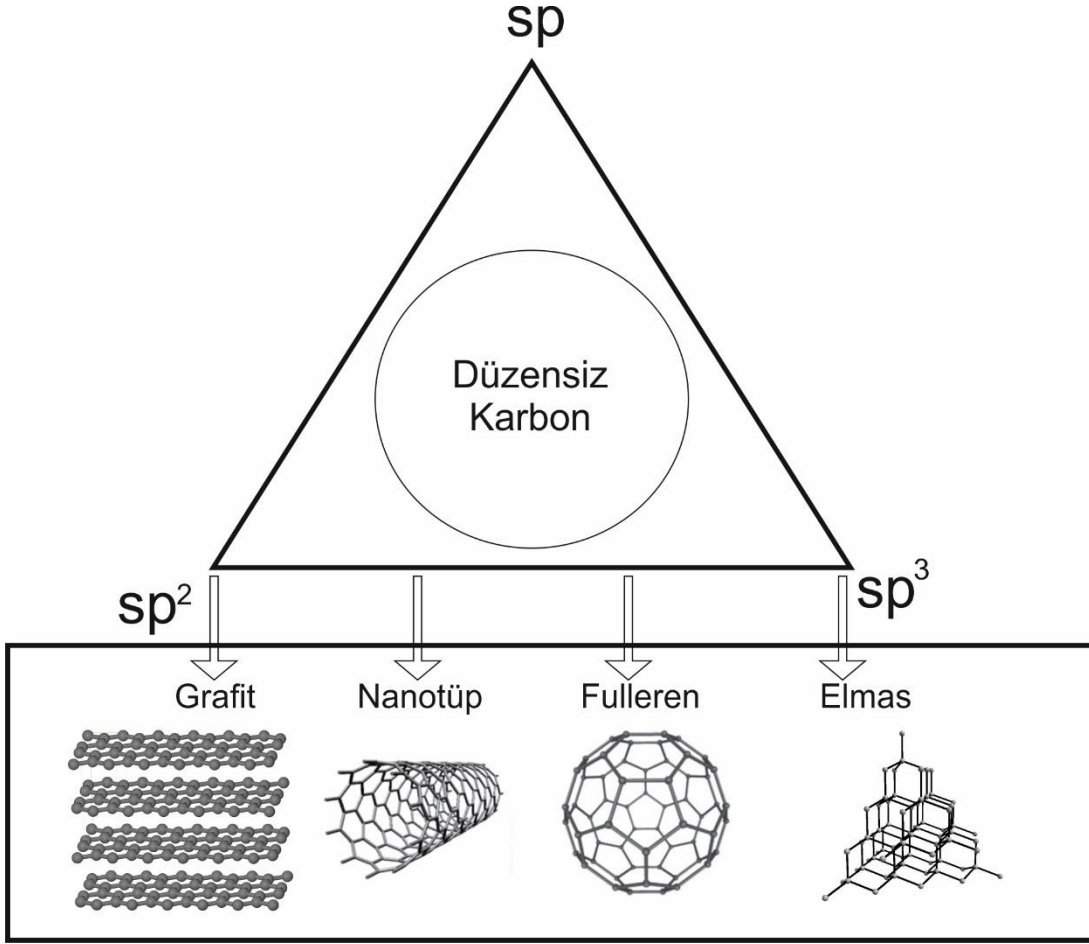
Bu problemin aşılması için yüksek kapasiteli malzemelerin katkı malzemesi olarak, iletkenliği ve yüzey alanı yüksek, hacim değişikliğini karşılayabilecek nano yapılar içerisinde kullanılması düşünülmüştür [7]. Grafen, yüksek yüzey alanı ve esnek yapısı ile hacim değişikliğini karşılayabileceği gibi, üstün iletkenliği ile yapı içerisindeki elektron hareketlerini kolaylaştıracağından bu alanda ilgi kaynağı olmuştur[8]. Yapılan çalışmalarda, anot malzemesi olarak grafen ve lityum depolama kapasitesi yüksek malzemelerin birlikte kullanılmasının nefes alıp veren bir mekanizma gibi çalıştığı ve anodun bir bozulma yaşamadan çalışmasına devam ettiği gözlemlenmiştir. Dahası, bu hareketli mekanizmanın sistem çalıştıkça yeni depolama alanları keşfettiği, dolayısıyla kullanıldıkça artan bir kapasiteye sahip olduğu gözlemlenmiştir [7, 9]. Nano yapıları Si / Grafen karışımı ile umut vadeden sonuçlar alınmaya devam ederken, bu ikilinin endüstriyelleşme aşamasına geçememesinin en büyük sebebi anodun üretim sürecidir. Bu çalışmalarda genelde hazır olarak alınan silisyum nano tozları çok pahalıdır (Sigma-Alrich Silisyum nano tozun güncel fiyatı 10gr için 580 €). Ayrıca grafen üretme için yaygın olarak kullanılan kimyasal soyma yöntemi, toplam sentez süresinin 2 haftadan fazla olduğu ve bir dizi tehlikeli kimyasalların kullanıldığı meşakkatli bir süreçtir. Bu noktada Si / Grafen yapıların kolay ve tek aşamada sentezi, lityum iyon bataryaların geliştirilmesinde büyük bir atılım olma potansiyeline sahiptir.

Bu çalışmada Si katkıları grafen yapıları araştırılacağı için, sonraki bölümde öncelikle karbon nano-yapıları ve Lityum iyon pillerdeki uygulamaları, daha sonra ise grafen yapısı, üretim şekilleri ve uygulamaları üzerine daha detaylı bir inceleme sunulacaktır.

2.2. Li-iyon Pillerde Karbonun yeri

Saf elemental karbon her zaman en önemli inorganik malzemelerden biri olmuştur. Bunun sebeplerinden biri ise karbonun, çok farklı özelliklere sahip allotropları olması ve bunun sonucunda çok geniş bir yelpazede uygulaması bulunmasıdır. Karbon allotroplarını kimyasal bağlarına göre sınıflandıran bir şema şekil 2.2’de verilmiştir. Elemental karbon, atomik orbitallerinin sp^3 , sp^2 ve sp hibritleşmeleri ile kimyasal bağ yaparak farklı allotroplarını (sırasıyla elmas, grafit ve karbin) oluşturur [10]. Bu karbon yapıları arasında Li iyon pillerde hali

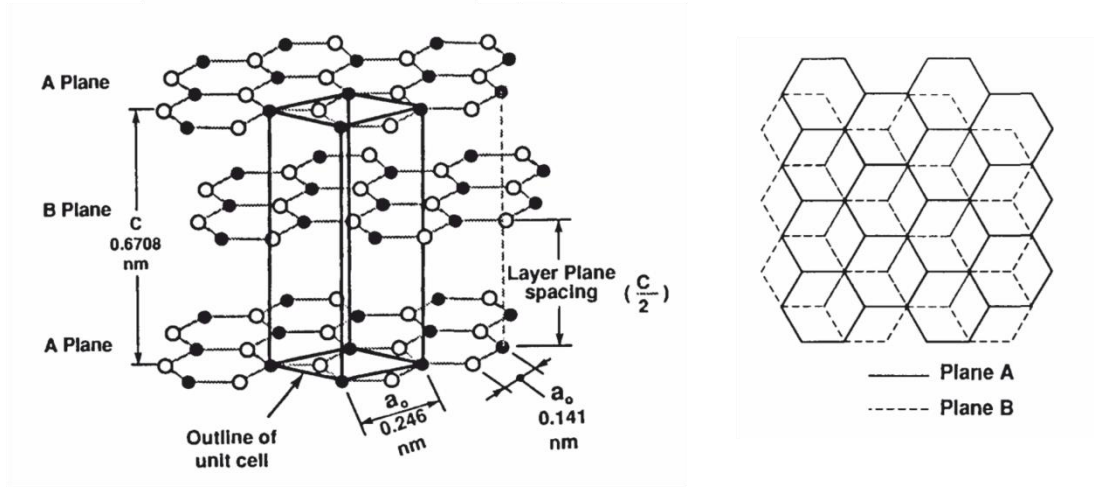
hazırda kullanılan en yaygın malzeme grafitir. Bunun en önemli sebebi grafitin katmanlı yapısıdır.



Şekil 2.2: Karbon allotropları ([10]'dan modifiye edilmiştir)

2.2.1. Grafit

Grafit, grafen katmanlarının birbiri üzerine zayıf (7kJ/mol) van der Waals bağları (π bağları) ile bağlanması ile oluşmuştur. Birbirine paralel katmanlar arasında elektron çiftlerinin oluşmasıyla gerçekleşen bağlar, görece uzun bağ uzaklığına sahiptir ($c/2 = 3.347 \text{ \AA}$). Grafitin en yaygın kristal yapısı, grafen katmanlarının – ABABAB– örgüsüyle istif edildiği altıgen şeklindeki yapıdır. Burada birim hücre ölçüleri; $a = b = 2,456 \text{ \AA}$, $c = 6,708 \text{ \AA}$ şeklindedir (şekil 2.3). Grafitik karbonlarda lityum iyonları grafitin katmanlarına arasına eklenir ve maksimum yapılandırmada, 1 lityum iyonu interkalasyonu 6 karbon atomu gerektirir. Bu yapı (LiC_6) ile elde edilen teorik kapasite 372 mAh g^{-1} 'dir [11, 12].



Şekil 2.3: Grafitin altıgen kristal yapısı (solda), grafit kristal yapısına yukarıdan bakış (sağda) [13]

2.2.2. Karbon nanotüp (KNT)

Nano teknoloji ile geliştirilen ve büyük ilgi toplayan malzemeler arasında olan karbon nanotüplerin lityum iyon bataryalara uygulanması da çok vakit almamıştır. KNT'lerin keşfinden birkaç yıl sonra, Nalimova ve diğerleri [14] çok duvarlı KNT'lerin lityum buharıyla etkileşimini çalışmış, hemen sonrasında Che ve diğerleri [15] ve Frackowiak ve diğerleri [16] ise elektrokimyasal özelliklerini çalışmıştır. O zamandan bu yana, KNT'lerin lityum iyon pillerinde kullanımını değerlendiren çok sayıda rapor ortaya konmuştur [4]. KNT'lerdeki lityum iyon kapasitesi, lityum iyonlarının KNT'lerin dış yüzeyindeki kararlı konumlara difüzyonu ile ilişkilidir. Buna ek olarak lityum iyonları KNT'lerin iç kısımlarında ve Çok Duvarlı KNT'lerde katmanlar arasında da depolanabilmektedir. Lityum iyonları KNT'lerin iç yüzeylerine uç açıklıkları ve yan duvarlardaki hatalardan ulaşabilmektedir. Teorik çalışmalar Tek Duvarlı KNT'ler için tersinir kapasitenin LiC_2 stokiyometri ile 1116 mAh g^{-1} 'ye kadar ulaşabileceğini göstermiştir ki bu bilinen/kullanılan grafitinin kapasite sınırlarının çok üzerindedir [17, 18]. KNT anot lityum iyon kapasitesini artırmada kullanıldığı gibi kompozit elektrotlarda iletkenliği artırıcı katkı maddesi olarak ve yüksek kapasiteli yarı iletken malzemeler için fiziksel destek olarak da yarar sağlamaktadır.

KNT'lerin anot veya katoda katkı maddesi olarak kullanımı, karbon karası (carbon black) ve asetilen karası gibi diğer karbon katkı maddelerine göre birçok avantaja sahiptir [19]. KNT'ler yüksek teorik elektriksel iletkenliğe sahiptir (oda

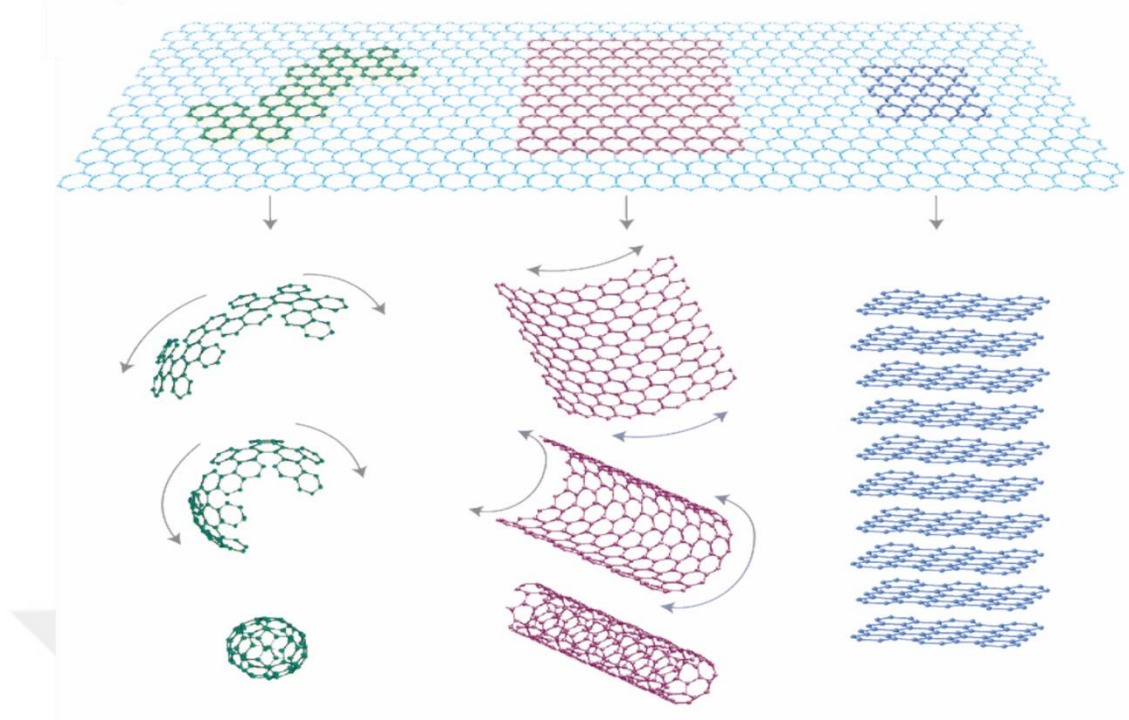
sıcaklığı ölçümleri saf malzemeler için $5 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$ olarak geçmekte). KNT'lerin yüksek boy / en oranı (>10 000) toplam ağırlığı düşürürken, elektronlara geçiş yolları sağlamaktadır. Literatürde KNT'lerin hem anot, hem de katoda eklenmesiyle elde edilen sonuçlarda, KNT kullanımının elektrot kapasitesini arttırdığı görülmektedir [4].

2.2.3. Grafen

Son yıllarda nano malzemeler kapsamında en çok dikkat çeken malzeme şüphesiz grafen olmuştur. Grafen, karbon atomlarının iki boyutta bal peteği düzeninde paketlenmesiyle oluşan düz ve tek katman yapısıdır. Grafen, diğer boyuttaki tüm grafitik yapılar için yapı taşıdır (şekil 2.4); sıfır boyutlu (0D) fulleren şeklinde paketlenabilir, bir boyutlu (1D) nano tüp şekline yuvarlanabilir ve ya 3 boyutlu (3D) grafit yapısı grafenlerin üst üste dizilmesi ile oluşturulabilir [20].

Teorik olarak, grafen (ya da “2 boyutlu grafit”) 1940’lerden itibaren çalışılmış ve karbon esaslı malzemelerin özelliklerinin açıklanabilmesi için geniş alanda kullanılmıştır. Diğer yandan, 3 boyutlu yapıların yapı taşı olarak düşünülmesine rağmen, grafenin serbest halde bulunamayacağı [21], bu yapının kararlı olamayıp diğer boyuttaki yapılara dönüşeceği öngörülmüştür. Buna rağmen, 2004’te Novoselov ve diğerleri [22] grafitin tek katman halinde görülebileceğini keşfetmiştir. Grafenin üstün özelliklerini gösteren çalışmalar ile de ‘grafen avı’ başlamıştır [23, 24].

Grafende, her karbon atomu etrafındaki 3 karbon atomuyla kısa (1.418 Å) ve güçlü (524kJ/mole) sigma bağlarıyla kovalent olarak bağlanmış ve bir bal peteği yapısı oluşturmuştur. Bu grafene kendi katmanı içerisinde çok üstün bir mukavemet kazandırmıştır. Her karbon atomunun bağ yapmak için 4 elektronunun olması sonucu her atomdan yapıya bir serbest elektron katkısı olur ve kristal boyunca serbestçe dolaşabilen bu elektronlar grafene karakteristik olan üstün iletkenlik özelliğini verir. Grafenin elektron mobilitesi, günümüzde elektronik uygulamalarda kullanılan ticari silisyum alttaşlardan yaklaşık 10 kat daha yüksektir.

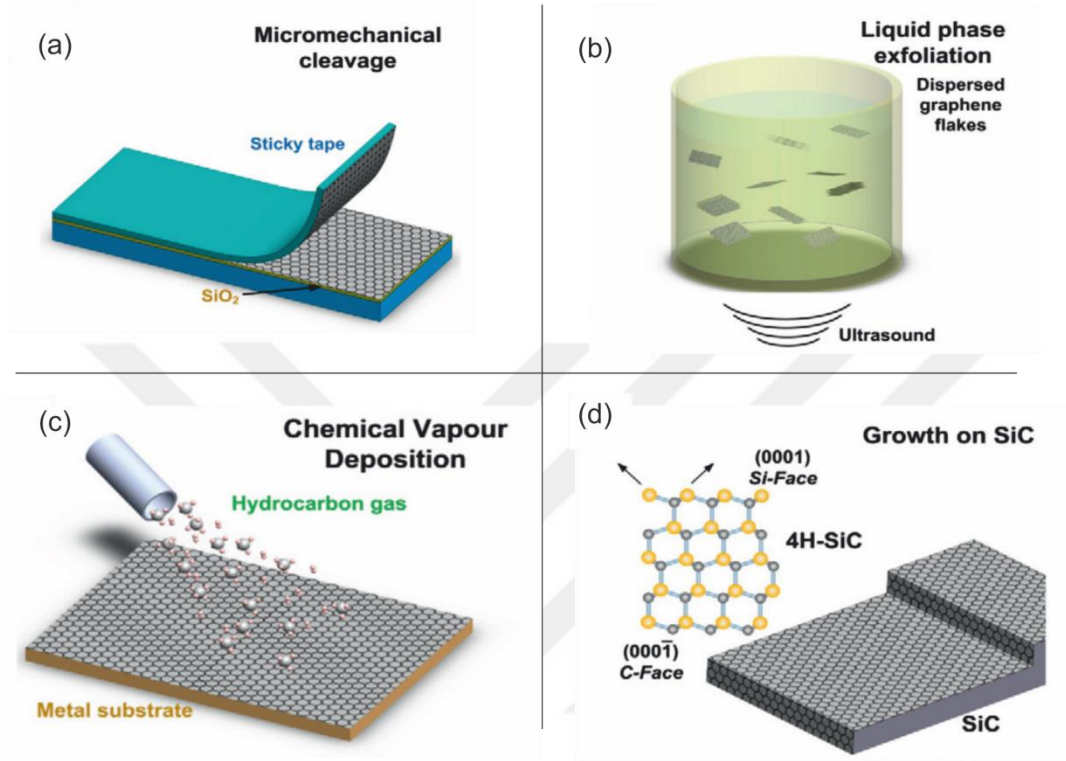


Şekil 2.4: Farklı karbon malzemeler için grafenin yapı taşı olarak kullanılması [20]

Çalışmalar, grafenin elektronik özelliklerinin katman sayısı ile direkt ilintili olduğunu, katman sayısının 10'a yaklaşmasıyla grafitin 3 boyutlu limitlerine yaklaşıldığını göstermiştir [25]. Dahası, tek katmanlı ve iki katmanlı grafen basit bir elektronik spektruma sahiptir: her ikisi de sıfır bant boşluklu yarı iletkenlerdir. 3 ve ya daha fazla katmana gittikçe spektrum karmaşık hale gelir; valans ve iletim bantları üst üste binmeye başlar [22, 26]. Bu ayrıca 2 boyutlu karbon kristallerin bir, iki, ve birkaç (3 ila 10 arası) katmanlı grafen olarak ayırt edilebilmesini de sağlar. 10 katmandan fazla yapılar ise grafit ince film olarak düşünülmelidir. Deneysel açıdan da böyle bir tanım mümkün olmuştur [20]. Grafen, nano elektronik ve birçok alanında büyük umut vaat eden bir malzemedir; fakat bunu endüstriyel ölçüde başarmak sentez ve işlenişinde bilimsel alandaki atılımlara bağlıdır. Bu sebeple de, bir sonraki bölümde grafen üretim teknikleri detaylandırılacaktır.

2.3. Grafen Sentez Teknikleri

Grafen üretim teknikleri kabaca 5 başlık altında toplanabilir. Bunlar; mekanik soyma, kimyasal soyma, grafen oksit ile kimyasal soyma, kimyasal buhar çökertme ve silisyum karbür tabanlı üretim olarak özetlenebilir (şekil 2.5).



Şekil 2.5: Grafen üretim tekniklerine örnekler; (a) mekanik soyma, (b) kimyasal soyma, (c) kimyasal buhardan çökertme, (d) silisyum karbür tabanlı üretim, ([27]'den modifiye edilmiştir.)

2.3.1. Mekanik soyma

Bu yöntemde, grafit bir blok üzerine yapışkan bir bant yerleştirilir ve bant grafitin üzerinden ince bir katman sökecek şekilde geri çekilir. Bu işlem yapışkan bant ile birkaç kez daha tekrar edilir. Son olarak, yapışkan bant üzerindeki tek katmanlı olduğu düşünülen karbon yapı, bir silisyum altsaş üzerine yine yapıştırma yöntemiyle aktarılabilir. Bu yöntem ile ortalama 1 mm boyutlarında grafen yapılar elde edilirken, elde edilen örnekleri endüstriyel alanda kullanmak mümkün değildir. Fakat araştırma alanında, grafen özelliklerini araştırmak için etkin bir metot olarak düşünülebilir [22].

2.3.2. Kimyasal soyma

Kimyasal soyma metodunda, grafit tozu bir çözücüye maruz bırakılarak, ultrasonik dalgaların yardımıyla, yapı içerisindeki her bir tek-katmanın ayrışması amaçlanır. Daha uzun süren işlemler ile tüm yapının tek katmanlı parçalara ayrılması hedeflenir [28]. Santrifüj ile oluşturulan yapılan zenginleştirilebilir. Bu yöntem ile istenilen miktarda, ortalama 1 µm tabaka genişliğine sahip, üst üste binmiş grafen tabakaları elde edilebilir. Fakat buradaki verim (ağırlık bazında grafitten grafen eldesi) genelde %1'den daha düşüktür [27]. Verimi artırmak adına, grafit katmanları arasına girebilen daha farklı çözücüler kullanılıp, bir ısı işlem uygulanır. Buradaki amaç, ısı işlem ile çözücülerin grafit katmanları arasında genişmesi ve tek-katman ayrışmasının daha kolay ve verimli olmasıdır. Bu işlem verimi artırmasına rağmen oluşturulan grafen kalitesini oldukça düşürür. Genel olarak, bu yöntem ile elde edilen grafen tabakaları, kompozit amaçlı kullanılıp, kaplama, boya, mürekkep, enerji depolama veya biyomalzeme alanlarında uygulama bulur.

Grafit oksit ile kimyasal soyma

Bir önceki metotla süreç olarak benzerliğini korurken, tek fark bu metotta ilk olarak grafit parçalarının oksitlenmesi ve işlemlere öyle devam edilmesidir. Sonuç olarak da grafen oksit tek-katmanları elde edilir [29]. Grafitin işlem önce oksitlenmesi, verimi ve grafen oksit tabakalarının kalitesini artırsa da, oluşturulan grafen oksit tabakalarının ısı ve elektriksel iletkenlik özellikleri grafene göre çok düşüktür. Elde edilen tabaka parçaları, bir alttaş üzerine aktarılıp ve (kimyasal ya da ısı olarak) indirgenebilir. Oluşturulan tabaka boyutları kimyasal soyma metoduna göre daha büyüktür fakat indirgenme işlemi oluşan grafen katmanlarının kalitesini düşürür. Kimyasal metotlar, düşük maliyetlerle yapılabilmesi konusunda avantajlıdır. Fakat verimin düşük olması, sentez sürelerinin uzun olması (~2 Hafta) ve çok fazla tehlikeli kimyasal içermesi bu yöntemlerin dezavantajlarıdır. Üretilen malzemeler, kimyasal soyma metoduyla aynı uygulama alanlarında kullanılabilir.

2.3.3. Kimyasal buhardan çöktürme (KBC)

Bu yöntemde, bir alttaş, atmosfer kontrollü bir fırında (genelde düşük basınçta) tavllanır ve tavlama süresince alttaş üzerinden karbon içeren gazlar (ihtiyaç

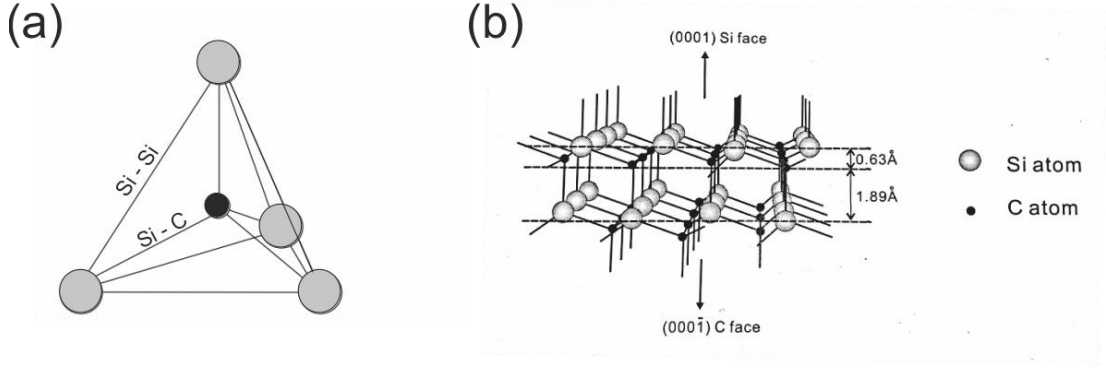
halinde diğer gazlar ile birlikte) geçirilir ve karbon içeren gazın alttaş üzerinde parçalanması amaçlanır. Parçalanmış gazdaki karbon atomları, yüzeyde biriktirilir ve gerekli yüzey difüzyonu sağlanarak grafen tabakaları oluşturulur. Alttaş boyutu kadar tabakalar oluşturulabilir, oluşturulan tabakaların kalitesi ve tanecik boyutları sürecin gerçekleştiği sıcaklık, basınç, alttaş malzemesi ve gaz miktarları gibi birçok parametreye bağlıdır [30]. Bu yöntem ile seçilen alttaş üzerine tek katman grafen sentezi amaçlanır ve daha çok nano-elektronik alanına yönelik çalışmalarda kullanılır.

2.3.4. Silisyum karbür tabanlı üretim

Bu yöntemde ise Silisyum Karbür (SiC) tek kristali kullanılır. Uygun boyutlardaki tek kristal alttaş, vakumlu fırına alınır. Atmosfer kontrol edilerek, düşük basınçta (10^{-6} - 10^{-11} Torr) ve yüksek sıcaklıkta ($>1300^{\circ}$ C) tavlansak, tek kristal yüzeyi üzerinden Silisyum atomları buharlaştırılarak uzaklaştırılır. Bu seçici ayrıştırma tekniği ile silisyum atomları uzaklaştırıldıktan sonra, yüzeyde kalan karbon atomları yüksek sıcaklıktaki yüzey difüzyonu ile grafeni oluştururlar. Bu yöntem ile yüksek kalitede grafen elde edilebilir [31]. Elde edilen grafen yapıları, transistör ve elektronik alet uygulamalarında kullanılabilir. Tez kapsamında bu yöntem kullanılacağından, yöntemi daha iyi anlayabilmek adına, silisyum karbür malzemesi ve süreçteki önemli noktalar daha ayrıntılı olarak incelenmiştir.

2.3.4.1. Silisyum karbür kristal yapısı, çeşitleri ve özellikleri

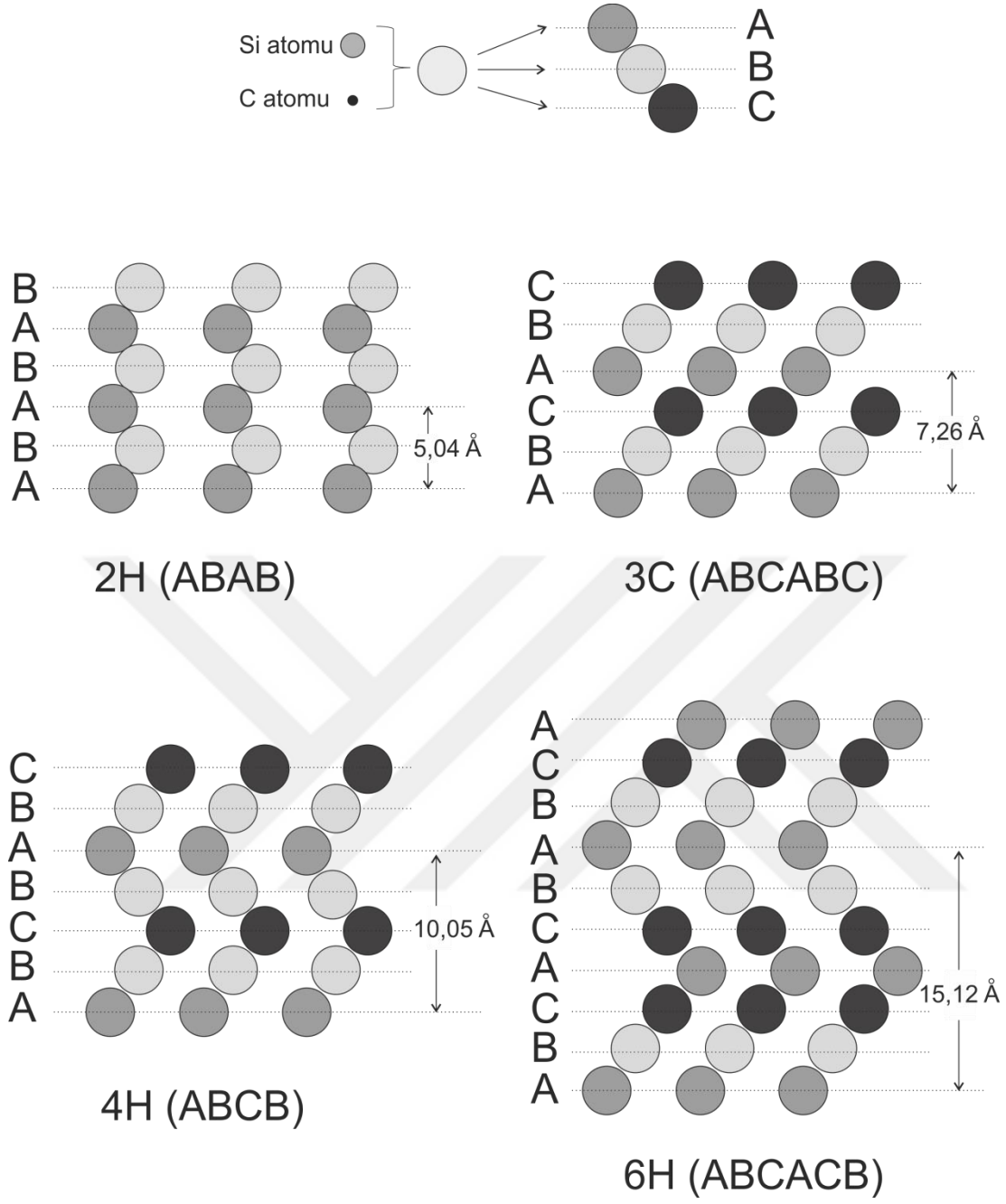
SiC malzemesi eşit sayıda Si ve C atomundan oluşmuştur. Sp^3 hibritleşmesi ile her bir silisyum atomu 4 karbon atomuyla ve her bir karbon atomu 4 silisyum atomu ile çevrilidir. Her bir Si-C uzaklığı 1,89 Å ve her bir Si-Si uzaklığı 3,08 Å'dır (Şekil 2.6.a.). Si-C bağı doğrultusunda bir c eksenini tanımlanırsa, kristal yapının Si-C çifti katmanlarının c eksenini boyunca üst üste dizilmesiyle oluştuğu düşünülebilir. Si-C çifti katmanları arasındaki uzaklık 2,5 Å'dır. SiC kristali c eksenine dik (Si-C çifti katmanlarına paralel) bir kesme işlemine tabi tutulursa iki farklı yüzey oluşur: Si atomları ile sonlandırılmış yüzey (0001) (Si-yüz) ve karbon atomları ile sonlandırılmış yüzey ($000\bar{1}$)(C-yüz) (şekil 2.6.b).



Şekil 2.6: SiC kristal yapısı (a), SiC kristal yapısında Si-yüz ve C-yüz (b) [32]

SiC, 170'den çok, farklı kristal yapısına sahiptir. Farklı kristal yapıları Si-C çifti katmanlarının c eksenini boyunca farklı oryantasyonda dizilmesiyle oluşur. Her bir Si-C atom çifti bir küre ile gösterilecek olursa, aynı katmandaki küre dizilimlerinin farklı pozisyonları A, B ve C indisleri ile gösterilebilir (şekil 2.7) [33]. Şekil 2.7'de en yaygın kristal çeşitlerinden 4'ü (2H, 3C, 4H ve 6H) gösterilmiştir. Diğer kristal çeşitlerinin, bu temel çeşitlerin farklı kombinasyonda birleşmeleriyle oluştuğu düşünülebilir.

SiC kristal yapısındaki değişiklikler malzemenin özelliklerini de değiştirmektedir. Farklı kristal yapıları arasında, 3C-SiC, 4H-SiC ve 6H-SiC yapıları en yaygın kullanılan kristal çeşitleridir. Çizelge 1'de bu yapıların, en önemli diğer yarı iletkenler ile karşılaştırılması verilmiştir. Genel olarak, SiC, geniş bant aralığı, yüksek termal iletkenlik, yüksek elektrik alanına dayanım ve yüksek doymuş elektron hızı gibi özellikleri ile ön plana çıkar.



Şekil 2.7: 2H (ABAB), 3C (ABCABC), 4H (ABCB) ve 6H (ABCACB) kristallerinin dizimleri (Her küre bir Si-C çiftini, A, B, C harfleri ise düzlemdeki farklı konumları simgeliyor.) ([33]'den modifiye edilmiştir.)

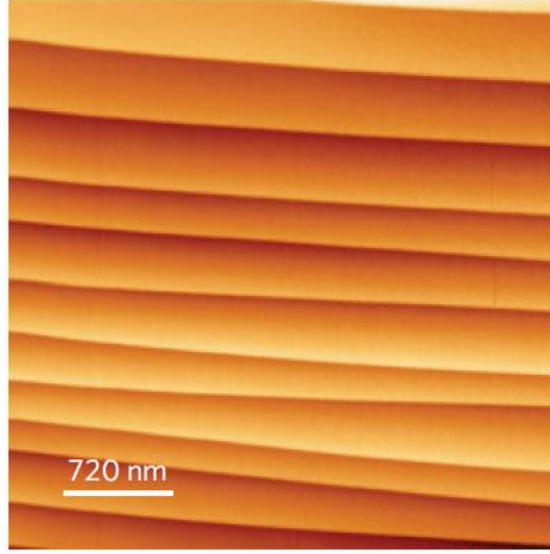
Çizelge 1: SiC farklı kristal yapıları ile Si ve GaAs yarıiletkenlerinin özelliklerinin karşılaştırılması [34]

	Si	GaAs	3C-SiC	6H-SiC	4H-SiC	GaN
E_g (eV)	1.1	1.4	2.4	3.0	3.26	3.4
E_c (MV/cm)	0.3	0.4	1.2	2.5	2.2	3.3
v_{sat} (10^7 cm/s)	1	2.0	2.0	2	2	2.5
μ_n (cm^2/Vs)	1350	8500	900	370	720	1000
μ_p (cm^2/Vs)	480	400	40	80	120	30
ϵ_r	11.8	12.8	9.7	10	10	8.9
λ (W/cmK)	1.5	0.5	5	5	5	1.3
lattice constant (Å)	a=5.43	5.65	4.36	a=3.08 c=15.12	a=3.08 c=10.08	a=3.19 c=5.19
ρ (g/cm ³)	2.3	5.3	3.2	3.2	3.2	6.1

2.3.4.2. Silisyum karbür hidrojen tavlama

Hidrojen ile aşındırma SiC tek kristal alttaşlarının yüzeyini pürüzsüzleştirmek için uzun süredir kullanılan bir metottür. Düzleştirilmiş bir SiC yüzeyi, üzerinde büyütülecek yapı için şablon görevi de göreceğinden önemlidir. Hidrojen ile aşındırmadan sonra, hem 4H-SiC'in hem 6H-SiC'in Si-yüz ve C-yüzleri atomik derecede düz hale getirilebilir.

SiC alttaş yüzeyi üzerinde, üretim ve parlatma esnasında oluşan mikro çizikler bulunabilir ve bunlar hidrojen tavlama ile giderilerek, birim hücre yüksekliğinde pürüzsüz basamaklar oluşturulur (şekil 2.8)[35]. 6H-SiC üzerinde hidrojen tavlama ile pürüzsüz yüzey eldesi ilk kez Chu ve Campbell [36] tarafından rapor edilmiştir. Geçtiğimiz yıllarda ise birçok grup SiC üzerinde H₂ aşındırmasını çalışmıştır [37-42]. Genel olarak, tavlama sıcaklığı 1400°C ile 1700°C arasında, tavlama süresi birkaç dakikadan birkaç saate kadar değişmiştir. Aşındırma hızının artan sıcaklık ve geçirilen gaz miktarı ile doğru orantılı olduğu ve saatte 0,3-2 µm arasında değiştiği gözlemlenmiştir.



Şekil 2.8: Emstev ve diğerlerinin[35] yaptığı çalışmada Hidrojen tavlama sonrası SiC yüzeyinin AFM görüntüsü (basamak yüksekliği 15Å olarak verilmiştir).

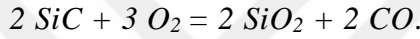
SiC'ün hidrojen ile kimyasal reaksiyonları CH_4 , C_2H_2 gibi hidrokarbon gazları ile sonuçlanır ve yan ürün olarak elemental halde Si oluşturur [42]. Hidrokarbonların buhar basıncı silisyumunkinden yüksek olduğundan dolayı, hidrokarbonlar daha hızlı buharlaşır ve kalan Si atomları yüzeyde birikip Si damlacıklarını oluşturabilirler [37]. Bu Si damlacıkları, tercihen yapı hatalarında ve basamak uçlarında olmak üzere yüzeyde homojen olarak dağılırlar. Burada yüzeydeki bu Si damlacıklanmasını önlemek için, ya hidrokarbonların kısmi basıncı düşürülmeli/baskılanmalı ya da Si buharlaşma hızı artırılmalıdır. Hidrokarbonların buharlaşma hızını baskılamak adına, hidrojen gazı ile beraber hidrokarbon gazlarından gönderilebilir [43]. Bir başka yöntem olarak hidrojen gazı ile HCl gazının da yollanmasıdır, klor ve silisyumlu gazlar ile fazla Si ortamdan uzaklaştırılabilir [44]. Ancak iki yöntem de yüzey morfolojisini fazlasıyla etkiler [45]. Si buharlaşma hızını artırmanın bir diğer yolu ise ortam basıncını düşürmektir [37]. Yeterli hızda Si buharlaşması sağlandığında temiz ve pürüzsüz bir yüzey elde edilebilir.

2.3.4.3. Silisyum karbürün grafitizasyonu

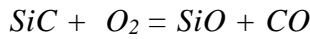
SiC grafitizasyonu ilk olarak, SiC'in tek kristal büyütülmesi sırasında karşılaşılmış ve büyük bir problem olarak lanse edilmiştir. Daha sonraları bilim adamları, çok yüksek vakum değerlerinde (10^{-10} Torr) gerçekleşen bu olayı

araştırmışlar ve yüzeydeki tekrar oluşum mekanizmalarını incelemişlerdir. Mekanizma üzerine çalışmalar ilerledikçe grafitizasyonun kontrollü olarak gerçekleştirilmesi ve gerekli vakum ve yüksek sıcaklık değerlerinin (>1500°C), bu çalışma kapsamında da olduğu gibi, düşürülmesi amaçlanmaktadır.

Çok yüksek vakum (ÇYV) değerleri SiC'in oksitlenmesini engellemek için gereklidir. H₂ ile aşındırılmış SiC örnekleri ÇYV ortamına alınmadan havaya çıkarılırsa, yüzey üzerinde tekrar yüksek düzenimli silisyum dioksit katmanı oluşur [46]. SiC'ün farklı kısmi basınçlardaki oksijen ile farklı sıcaklıklarda kimyasal etkileşimi birçok grup tarafından araştırılmıştır [47-53]. Yüksek O₂ kısmi basıncı ve yüksek sıcaklık olduğunda SiC yüzeyi üzerinde SiO₂ katmanı oluşur, SiC örneğinin ağırlığının artması söz konusudur; bu sürece pasif oksitlenme denir. Burada dominant tepkime şu şekildedir [53]:



SiO₂ katmanı zamanla SiC ile O₂ arasında tepkimeye izin vermeyecek bir tabaka haline dönüşür. Aktif oksitlenme ise daha düşük O₂ kısmi basıncı ve daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir; silisyum ve oksijen ortamdan SiO ve CO gazlarıyla uzaklaşır, örnek ağırlığının azalması söz konusudur. Burada ise tepkime;



şeklinde [53]. Bu çalışmalarda, oksijenin SiC üzerinde bir oksit tabakası oluşturabileceği gibi, kısmi basıncına bağlı olarak yüzeyde SiC aşınmasına da yol açabileceği gösterilmiştir. Eğer SiC yüzeyi aktif oksitlenmeden korunabilirse daha düşük vakum değerlerinde de grafitizasyon işlemi gerçekleştirilebilir.

SiC üzerinde ilk grafen katmanının oluşma mekanizması hala birçok grup tarafından araştırılmaktadır. Bu işlem basitçe şu şekilde özetlenebilir: üst yüzeylerden Si atomları buharlaştırıldığında, en üstteki 3 karbon katmanı bal peteği yapısını oluşturacak şekilde yeniden organize olurlar, böylece bir grafen katmanı oluşur. Tavlama sıcaklığının ve süresinin artışıyla beraber daha fazla Si atomu buharlaşır ve daha fazla grafen katmanı; grafitizasyon meydana gelir. Si-yüz ile C-yüz arasındaki yapısal farklılıklar nedeniyle grafen katmanları oluşma mekanizmaları arasında da bir farklılık beklenir. Bu süreçler, farklı çalışmalarda farklı şekillerde açıklansa da, genelde, aynı koşullarda, C ile sonlandırılmış yüzeyde oluşan yapılar daha çok katmanlı iken, Si ile sonlandırılmış yüzeyde

süreç daha yavaş işlediğinden bu yüzeyde daha az katmanlı grafen elde edilebildiği rapor edilmiştir [54]. Grafen katmanlarının Si-yüzde daha kontrollü elde edilmesinden dolayı, genel tercih bu yüzey üzerinde grafen elde etmek yönündedir.

Yukarıda anlatıldığı üzere SiC üzerinde grafen sentezi, kullanılan sistemin birçok değişkenine bağlıdır ve farklı yapılar elde etmek mümkündür. Sistemin ve deney parametrelerin iyi tanımlanması, elde edilmesi istenen yapı için anahtar rolündedir.

Sonraki bölümlerde, lityum iyon pillerinde anot uygulaması için amaçlanan yapıların literatürde şimdiye kadar nasıl elde edildiği ve bu çalışmada nasıl elde edilmesi amaçlandığı incelenecektir.

2.4. Si / Grafen Yapıların Oluşturulması

Günümüze kadar olan çalışmalarda, lityum iyon pillerinde anot uygulamalarına yönelik Si / Grafen yapıları farklı şekillerde elde edilmiş ve hep umut vadeden sonuçlar elde edilmiştir. Farklı yaklaşımlar aşağıda daha ayrıntılı şekilde incelenmiştir.

Canliang Ma ve diğerlerinin [55] Carbon dergisinde yayımlanan çalışmalarında grafit nano tabakaları ve Si karışımı kullanılmış, 902 mAh g⁻¹'lik bir kapasite yakalanmıştır. Bununla beraber %98,4 kapasite tutulumu sağlanmıştır. Anotta kullanılan Si nano parçacıkları ticari olarak alınmış ve grafit nano tabakaları için kimyasal soyma metodu denenmiştir. Bu kimyasal soyma metodunda, yoğunlaştırılmış nitrik asit ve perklorik asit kullanılmış ve 900°C'deki genişletme işleminden sonra soyma işlemi gerçekleştirilmiştir. Fakat oluşturulan grafit tabakaları, fazla katmanlıdır ve sentez metodundan ileri gelen yapısal hataları içermektedir. Buna rağmen, anot yapısının testleri yapılan 40 devir boyunca sağlamlığını koruduğu rapor edilmiştir.

Jeong. K. Lee ve diğerlerinin [5] ve Shu-Lei Chou ve diğerlerinin [56] yüksek sayıda atıf alan çalışmalarında Si / grafen karışımı kullanılmış, her iki çalışmada da 2000 mAh g⁻¹'in üzerinde ilk kapasite gözlemlenmiştir. Fakat her iki çalışmada da devir başına %0,5-%1 kapasite düşümü ölçülmüş ve bu düşüş Si nano parçacıkların yapı içerisinde, grafen ile iyi karışmamış olmasına

bağlanmıştır. Chou ve diğerleri grafen ile Si nano parçacıkların karışımının önemli olduğuna ve bunun geliştirilmesi gerektiğine dikkat çekmiştir. Öte yandan, Lee ve diğerleri grafen sentezi için grafen oksit ile kimyasal soyma metodunu kullanırken, Chou ve diğerleri ise Nature Nanotechnology dergisinde yayınlanan kendi aşağıdan-yukarıya yöntemlerini kullanmışlardır. Her iki yöntemde de ticari Si nano parçacıkları kullanılırken, farklı metotlarla toz formda oluşturulan grafenin, ideal grafene göre çok fazla yapısal hatalara sahip olduğu rapor edilmiştir.

Farklı bir yaklaşım, Krivchenko ve diğerlerinin [57] yaptığı çalışma ile ortaya konulmuştur. Titanyum folyo alttaş olarak kullanılarak, üzerine Plazma Destekli KBC yöntemi ile 1 µm genişliğinde karbon duvarları büyütülmüş, ikinci aşamada ise bu yapılar saçtırma ("sputter") yöntemi ile 60-70 nm Si kaplanmıştır. Bu yapılar ile 2000 mAh g⁻¹ değerinde bir kapasite sağlanmış ve %100'e yakın Kulombik verim elde edilmiştir. Silisyum kaplamanın karbon duvarlarına iyi tutunumu ise kaplama esnasındaki plazmik enerji ile ara yüzeyde silisyum karbür oluşumu olarak belirtilmiştir. Bu öneri XPS verileri ile de desteklenmiştir.

Bir başka çalışmada, Kumari ve diğerleri [58], ticari Si nano parçacıklarla başlamış, KBC yöntemi ile her biri üzerine, yapı içerisindeki iletkenliği artırabilmek ve hacim değişikliğini kontrol edebilmek için, nano seviyede karbon kaplamayı planlamışlardır. Si nano parçacıkların üzerinden KBC yöntemi ile karbonlu gaz geçirmeleri sonucu oluşan yapıyı inceleyen grup, karbon kaplı 3C-SiC nano toz elde ettiklerini fark etmiştir. Bu yapıları anot malzemesi olarak kullandıklarında ise 1200 mAh g⁻¹ değerinde bir kapasiteye ulaşılmış ve 200 devir sonrası yapılan testlerde, SiC yapının lityum depolama öncesi ve sonrası çok fazla değişmediği, böylece uzun ömürlü anotlar için ideal bir yapı oluşturulduğu öne sürülmüştür.

2.5. Özet ve Amaç

Yukarıda bahsedilen ve benzeri [8] çalışmalar göz önünde bulundurularak, Si / grafen yapılar lityum iyon pillerde anot uygulamaları için büyük öneme sahiptir. Silisyum kapasiteyi artırırken, meydana gelen hacimsel değişikliklerden kaynaklanan problem grafen ile çözülebilir. Grafen, Si parçacıklar arasında elektriksel iletkenliği sağlar ve yüksek kapasite, hızlı şarj-deşarj gibi özellikler

için gerekli alt yapıyı hazırlar. Fakat böylesi bir sistemde, Si nano parçacıkları grafen yaprakları arasında homojen dağılmaz ise kapasitede sürekli bir düşüşe sebep olabilir. Öte yandan, bu sistemlerdeki toz formdaki grafeni oluşturma zorlu ve uzun bir süreç iken, hazır alınan ticari silisyum nano parçacıkların yüksek maliyeti bu sistemi endüstriyellemekten uzaklaştırmaktadır. Bu ikilinin olası tek aşamalı, basit sentezi anot uygulamalarında büyük bir potansiyele sahiptir. Bunların yanında, SiC'ün, lityum iyon batarya anot uygulamalarında, tersinir lityum eklenmesi için aktif bir malzeme olduğu ve olası C / Si anot yapısına kimyasal ve fiziksel dayanıklılık sağlayacağı kanıtlanmıştır.

Bu çalışmada amaç, tek aşamada, içerisinde homojen olarak dağılmış Si atomları bulunduran grafen yapıları elde etmek için özgün bir metot geliştirmektir. Böylesi yapıları elde etmek için, süreç olarak SiC tozların vakum dekompozisyonu seçilmiştir. Fakat dekompozisyon için gerekli yüksek sıcaklık ve yüksek vakum değerleri toz parçacıkların topaklanmasına yol açmaktadır. Bu yüzden, çalışmada aşılması gereken engellerden biri de dekompozisyon için gerekli yüksek sıcaklık değerini düşürmektir. Bu sebeple, öncelikle SiC tek kristal alttaşları ile dekompozisyon mekanizmasının ayrıntılı olarak incelenebilmesi ve bu teknolojinin SiC tozlarına uygulanması amaçlanmaktadır. Nihai amaç, Li-iyon bataryaların anotlarında kullanılma potansiyeline sahip, Si / grafen yapıları oluşturmaktır.

SiC üzerinde grafen üretme amacıyla, SiC tek kristal alttaşları ile farklı hidrojen ve vakum tavlama süreleri sistematik olarak çalışılmış, oluşturulan yapılar incelenmiştir. Daha sonra burada elde edilen bilgiler ışığında SiC tozları ile deneyler gerçekleştirilmiş, oluşturulan yapılar tartışılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

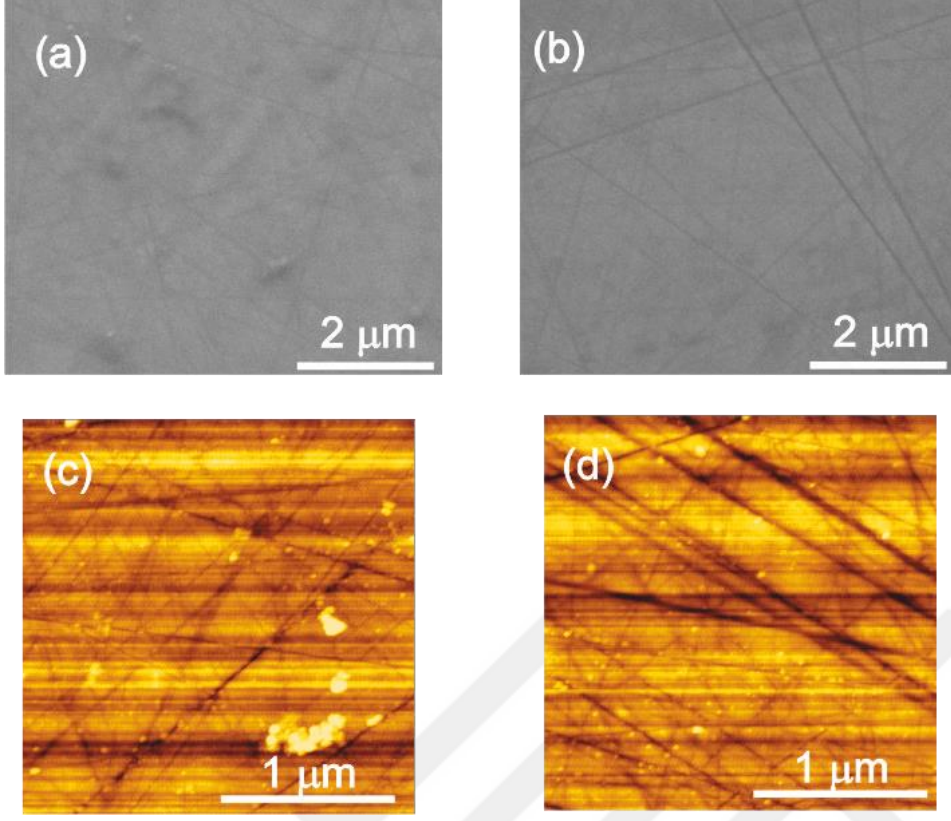
3.1. Malzemeler

Çalışmaların büyük bölümü, sistemi ve süreçleri daha net inceleyebilmek için 6H-SiC tek kristal alıttaşı ile gerçekleştirilmiştir. Alıttaş yüzeyi üzerindeki karbon yapıların oluşumu araştırılmış, bunlar literatür ile karşılaştırılarak da süreç açıklanmıştır.

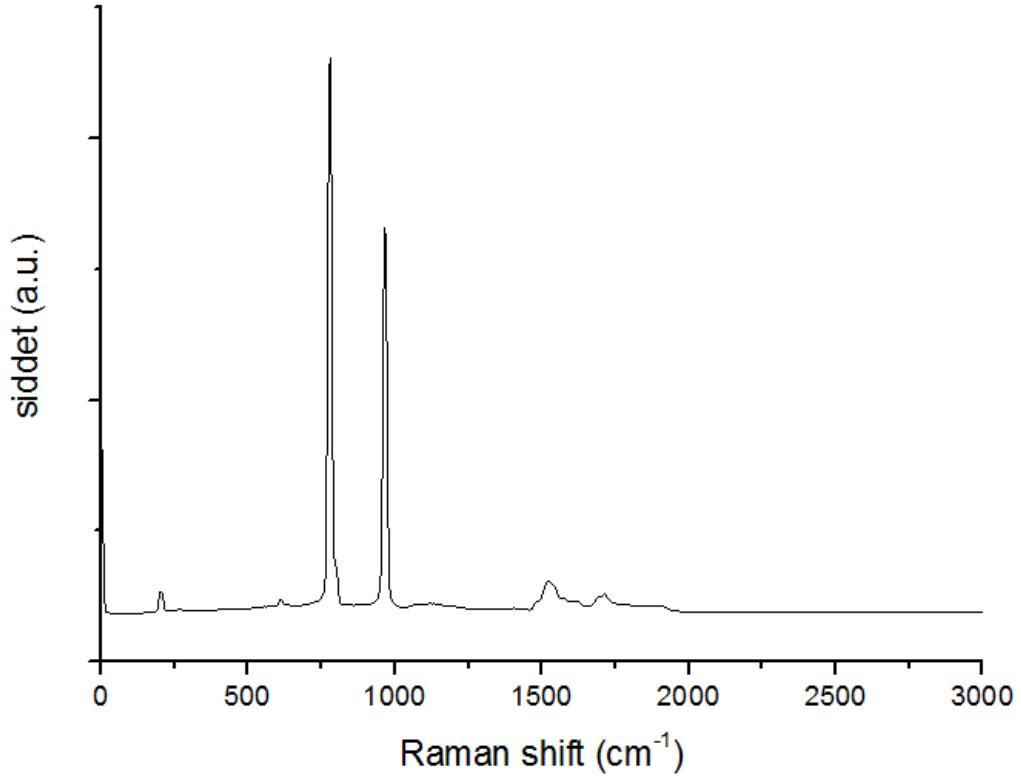
Daha sonra, geliştirilen deneysel süreçler SiC tozuna uygulanmış ve oluşturulan yapılar incelenmiştir.

3.1.1. SiC Tek kristal alıttaş

0,37 mm kalınlıktaki, optik olarak parlatılmış 6H-SiC tek kristal alıttaşları (CREE Inc.) satın alınmıştır. Kullanılan alıttaşların karakterizasyonu AFM, SEM ve Raman spektroskopisi incelenerek yapılmıştır. SEM ve AFM görüntüleri alıttaşın üst ve alt yüzeylerinde parlatmaya bağılı mikro çiziklerin varlığını göstermiştir (şekil 3.1). Raman spektroskopisi incelemesi ile alıttaşın 6H-altıgen kristal yapısı doğrulanmıştır (şekil 3.2).



Şekil 3.1: İşlem görmemiş SiC yüzeylerinin SEM görüntüleri (alt yüzey (a), üst yüzey (b)) ve AFM görüntüleri (alt yüzey (c), üst yüzey (d))

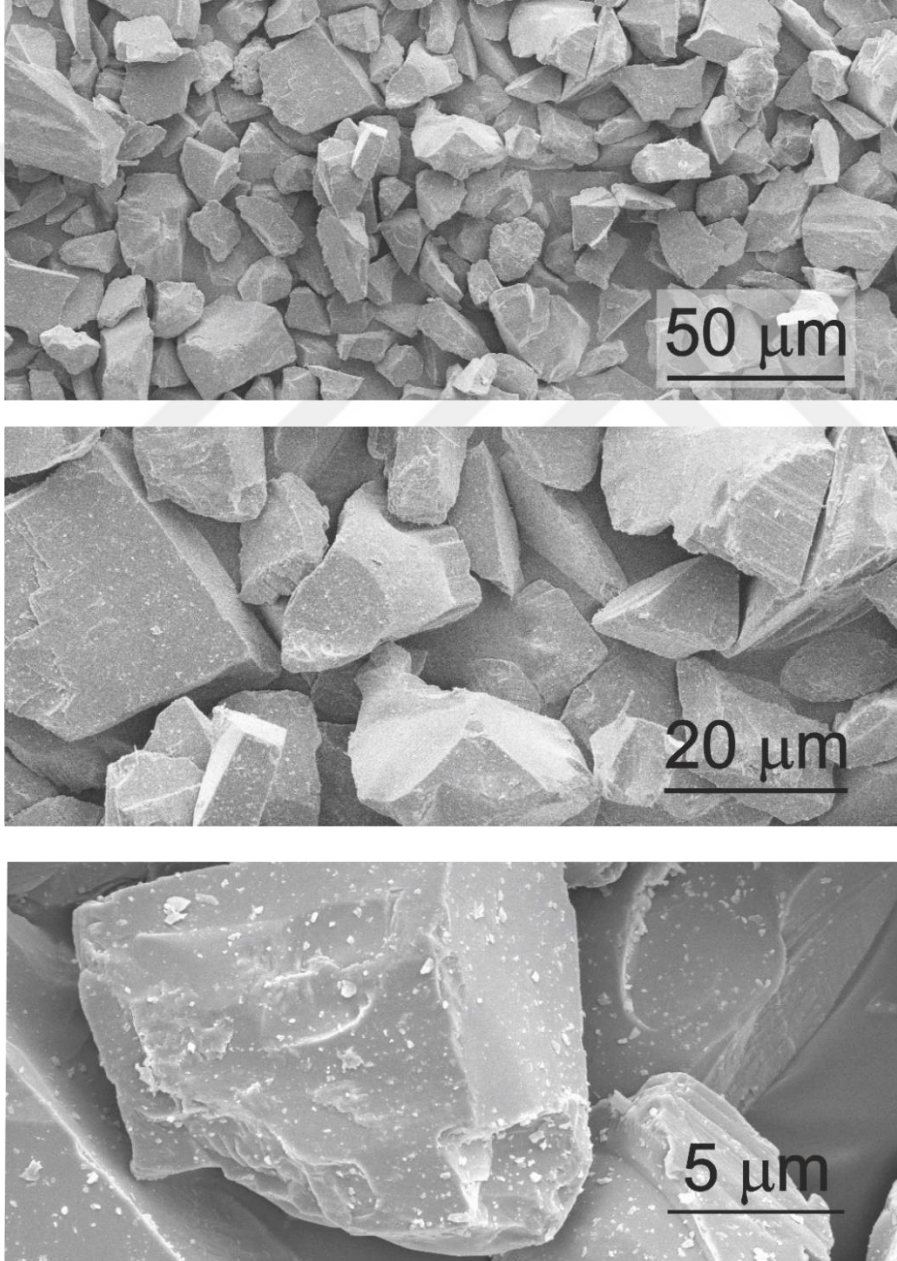


Şekil 3.2: SiC tek kristal alttaşının üst ve alt yüzeylerinden alınan Raman spektrası

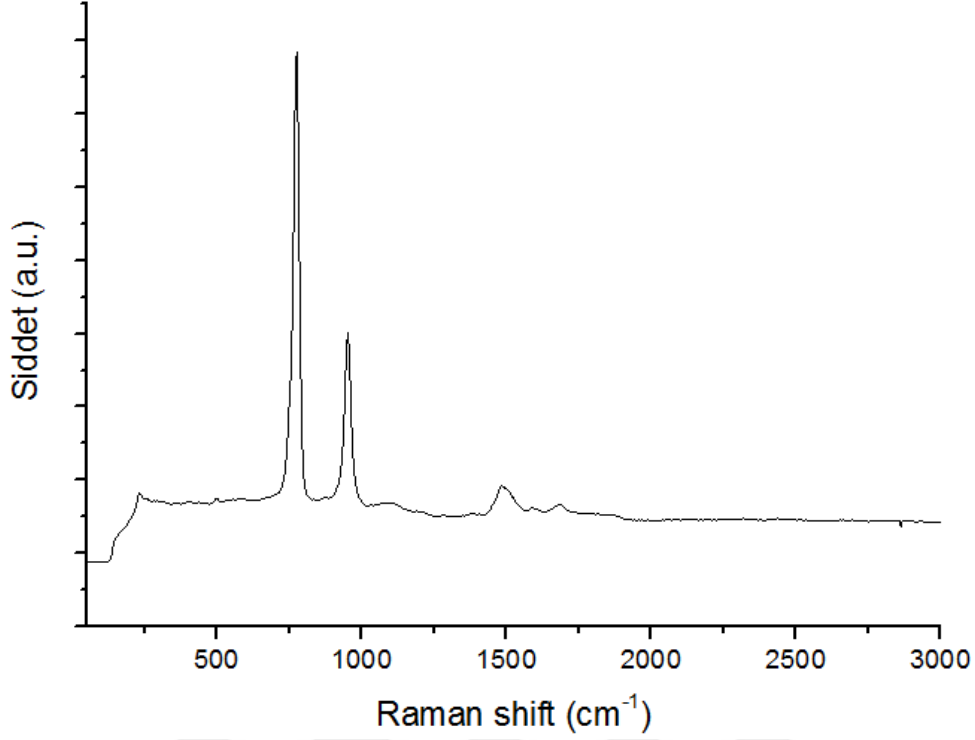
3.1.2. SiC Tozu

SiC tozları Sigma-Alrich şirketinden satın alınmıştır. ~400 Elek boyutundan geçirilmiş parçacıklar ortalama 30 μm parçacık boyutuna sahiptir. Beta (3C-Kübik) fazdaki SiC parçacıklarının oda koşullarında özkütlesi 3.22 g/mL'dir.

Tozların yapısal karakterizasyonu, SEM görüntülenmesi (şekil 3.3) ve Raman spektroskopisi (şekil 3.4) ile yapılmıştır.



Şekil 3.3: Kullanılan SiC tozlarının farklı büyütmelede SEM görüntüleri



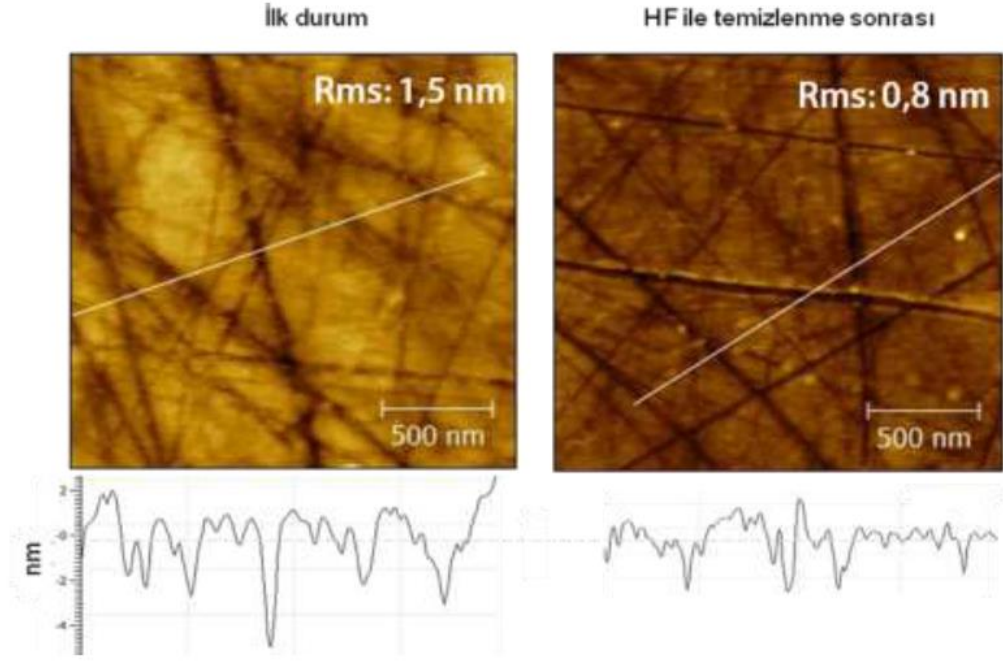
Şekil 3.4: Kullanılan SiC toz tanecikleri üzerinden alınan Raman spektrası

3.2. Deneysel Çalışmalar

SiC üzerinde karbon yapı sentezleri termal dekompozisyon yöntemi ile tez çerçevesinde geliştirilen vakum fırınında yapılmıştır. SiC tek kristal alttaşları deneyler öncesinde kimyasal aşındırma işleminden geçmiş, SiC tozları ise herhangi bir ön işleme tâbi tutulmadan vakum fırına yerleştirilmiştir.

3.2.1. Kimyasal aşındırma

SiC alttaşlarının yüzey temizlenmesi ve kalın oksit tabakasından kurtulmak için, örnekler önce Pirana Solüsyonu ($H_2SO_4:H_2O_2$, 3:1) içerisinde 10 dakika bekletilmiş ve de-iyonize su ile durulanmış, daha sonra 1 dakika hidroflorik asit içerisinde bekletilip tekrar de-iyonize su ile durulanmış ve kurutulmuştur. Hidroflorik asit ile oksit tabakası aşındırılmış fakat tekrar havaya çıktığında daha ince bir oksit tabakası tekrar oluşmuştur (şekil 3.5). Kimyasal temizleme sonrası örnekler vakum fırın sistemine yerleştirilmiştir.



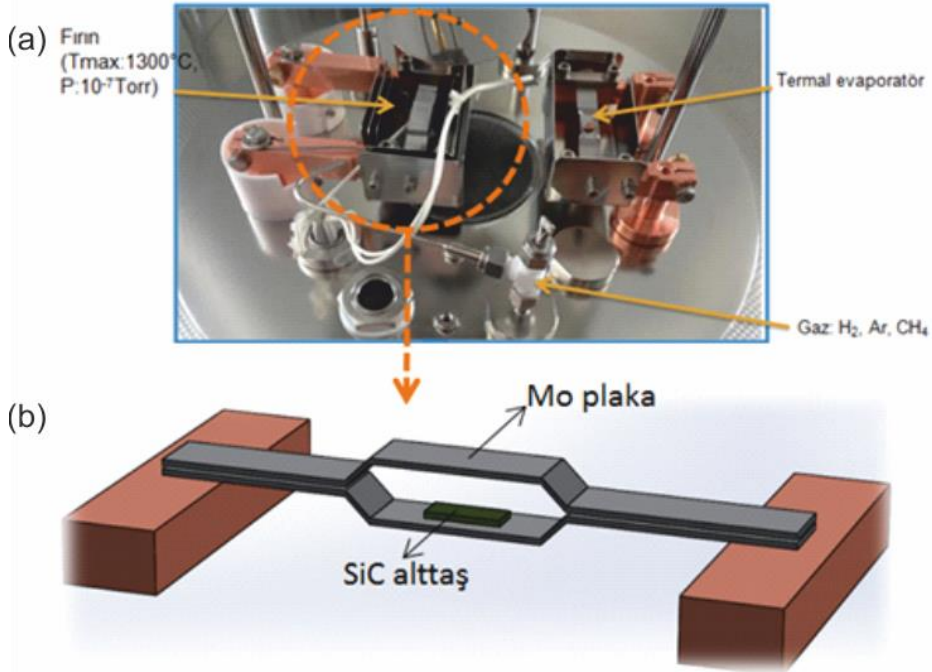
Şekil 3.5: SiC altlığın HF ile süreci öncesi ve sonrası AFM görüntüleri. (Beyaz çizgi boyunca çiziklerin yükseklik analizi ile birlikte)

3.2.2. Yüksek sıcaklık vakum fırın

SiC alttaşları ve tozları üzerindeki termal dekompozisyon işlemi yüksek vakumlu fırın kullanılarak gerçekleştirilmiştir (şekil 3.6). Yüksek vakumlu fırının tasarımı Nanovak Şirketi ile beraber planlanmıştır. Sistem bir mekanik pompa ve turbomoleküler pompa ile 10^{-6} Torr basınçta vakum tutabilmektedir. Temiz SiC alttaş parçaları ve tozları şekil 3.7’te görülebilen molibden ısıtıcı plaka üzerine yerleştirilmiştir. Sistemde molibden plakalar üzerinden akım geçirilerek (yaklaşık 100 A) Mo plakaların ısınması sağlanmıştır. Örneklerin sıcaklığı ise örneklerin hemen üzerine yerleştirilen bir ısı çift yardımıyla ölçülmektedir. Sistemde ayrıca argon, hidrojen ve metan gazları için ayrı ayrı kütle-akış kontrolcüsü bulunmaktadır. Bu kontroller yardımıyla sisteme yaklaşık 0,1 sccm hassasiyetinde istenilen gaz veya gaz karışımı akışı sağlanabilmektedir. Bu çalışmada hidrojen tavlamanın etkisini inceleyebilmek adına, hidrojen kullanılan deneylerde 5 sccm miktarında akış gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6: TOBB ETU Nanokompozit ve Seramik Laboratuvarı bünyesinde vakum fırın



Şekil 3.7: Kullanılan deney düzeneğinde SiC altlığın Mo plaka ile pozisyonunun fotoğrafı (a) ve şematik gösterimi (b)

3.2.3. Deneysel parametreler

Tek kristal alttaş ile gerçekleştirilen deneylerde hidrojen tavlama ve vakum tavlamanın etkilerinin iyi anlaşılabilmesi için bir set deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler çizelge 3.1’de özetlenmiştir. Daha sonra, istenilen hidrojen tavlama süresi sabit tutulmuş ve vakum tavlama süreleri değiştirilerek 2. set deney grubu gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler de tablo 2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1: SiC alttaşı ile gerçekleştirilen ilk deney seti

Hidrojen tavlama süresi \ Vakum tavlama süresi	0 dakika	30 dakika	240 dakika
0 dakika	İşlem görmemiş SiC	yapıldı	yapıldı
240 dakika	yapıldı	yapıldı	yapıldı

Çizelge 3.2: SiC alttaşı ile gerçekleştirilen ikinci deney seti

Vakum tavlama süresi \ Hidrojen tavlama süresi	0 dakika	30 dakika	60 dakika	240 dakika
30 dakika	yapıldı	yapıldı	yapıldı	yapıldı

Toz ile yapılan deneylerde ise, yalnızca 100 dakika hidrojen tavlama ve yalnızca 240 dakika vakum tavlama deneyleri yapılmıştır.

3.2.4. Malzeme karakterizasyon yöntemleri

Hazırlanan örnekler ek bir işleme tabi tutulmadan direkt olarak karakterizasyon cihazlarına uygun metotlarla yerleştirilmiş ve ölçümler alınmıştır.

3.2.4.1. Raman Spektroskopisi

Oluşturulan karbon yapıları analiz etmek amacıyla kullanılan Raman spektroskopisi analizleri için UNAM bünyesindeki WITec alpha 300 S cihazı kullanılmıştır. Ölçümler 1-2 µm spot çapına sahip, Ar iyon lazeri (514 nm) ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Origin Pro 9.0 programı ile düzenlenmiştir.

3.2.4.2. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Örneklerin morfolojisini inceleyebilmek için, UNAM bünyesindeki Nova NanoSEM 430, FEI ve Nova NanoSEM 640, FEI SEM cihazları kullanılmıştır.

3.2.4.3. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)

Topografi ölçümleri NanoMagnetics Instruments şirketinin HP AFM cihazı ile yapılmış, 2-9 nm çap ucuna sahip, Si tipler kullanılmıştır.

3.2.4.4. X-ışını Foto-Elektron Spektroskopisi (XPS)

SiC altaş yüzeyindeki elemental analizler için UNAM bünyesindeki K-alfa x-ışınına sahip Thermo Scientific XPS cihazı kullanılmıştır.



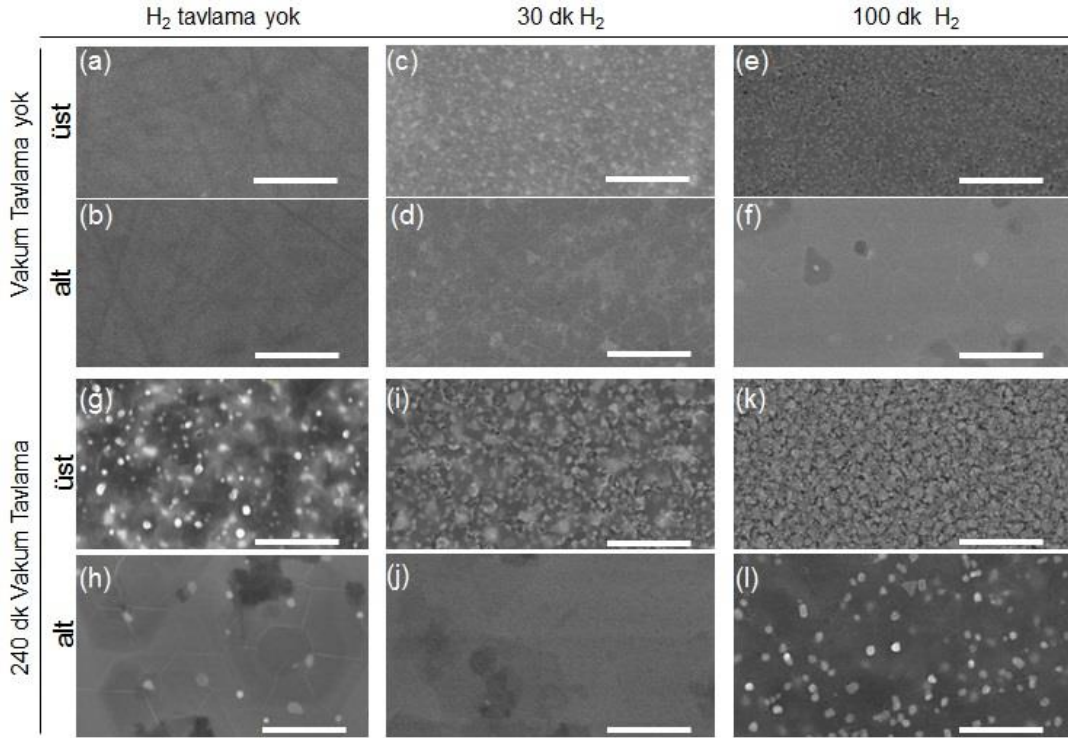
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. SiC Tek Kristali ile Yapılan Deneyler

Alınan SiC tek kristallerinin iki yüzeyinin de (üst ve alt) yüzey morfolojisi şekil 4.1.a ve şekil 4.1.b'de gösterilmiştir. Parlatma işlemi esnasında oluşan mikro çizikler her iki yüzeyde de gözükmemektedir. Tüm deneylerde tek kristaller, karbon ile sonlandırılmış yüzeyi alt tarafta ve dolayısıyla silisyum ile sonlandırılmış yüzeyi üst tarafta kalacak şekilde sisteme yerleştirilmiştir. SEM ve Raman spektroskopisi sonuçları ile işlemler sonrasında her iki yüzeyde farklı yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir. Üst yüzeylerde adacık benzeri yapılar görülürken, alt yüzeylerde grafen benzeri yapılar görülmüştür. Morfolojideki farklılık sebebinin anlamak adına Si ile sonlandırılmış yüzeyler de alt yüzey olarak kullanılmış fakat aynı şekilde üst yüzeylerde adacıklı yapılar, alt yüzeylerde grafen benzeri yapılar gözlemlenmiştir. Bu sebeple, yüzey morfolojisindeki fark SiC tek kristali ile Mo plaka konumlarına bağlanmıştır. Şekil 3.7.b'de gösterildiği gibi, SiC üst yüzeyi ile Mo plaka arasında mesafe varken, alt yüzeyler Mo plaka ile direkt temas halindedir. Deneylerde, daha önce Jin ve Diğerlerinin [59] yaptığı çalışmada olduğu gibi SiC, Mo plaka ile temas halinde olduğunda, Mo plakanın SiC üzerinden buharlaşan Si atomlarını kendine kattığı, yüzeyde kalan karbon atomlarının ise grafen yapılarını oluşturacak şekilde organize olduğu gösterilmiştir. Dahası, SiC ile Mo plaka arasında bir boşluk olduğunda, molibdenin buharlaşıp SiC üzerine depolandığı, bunun da bir adacık benzeri yapıların oluşmasını sağladığı gösterilmiştir.

4.1.1. Hidrojen atmosferinde ısıl işlem etkisi

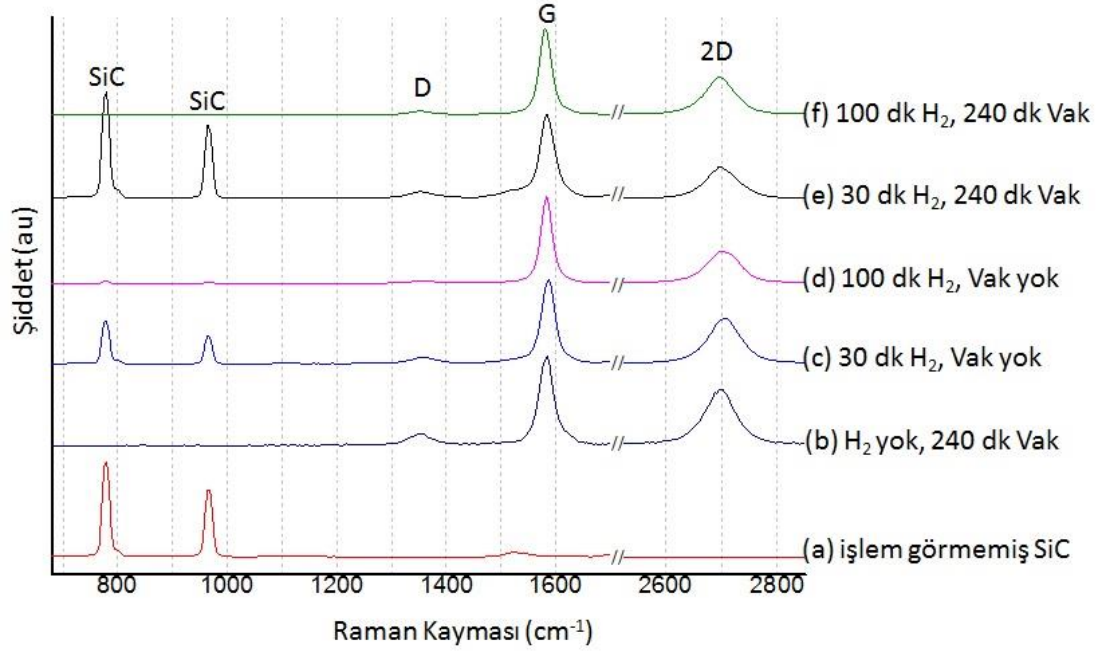
Hidrojen tavlamanın etkisini incelemek için iki set numune hazırlanmıştır. Birinci sette numuneler iki farklı hidrojen tavlama süresine (30 dk ve 100 dk) tabi tutularak hazırlanmıştır. İkinci sette ise (30 dk ve 100 dk) hidrojen tavlama sonrasında 240 dk vakum tavlama uygulanmıştır (Şekil 4.1.).



Şekil 4.1: SiC alttaşı üzerinde hidrojen tavlamanın etkisi: (a) ve (b) işlem görmemiş SiC alttaşları, (c) ve (d) yalnızca 30 dakika hidrojen tavllanmış örnekler, (e) ve (f) yalnızca 100 dakika hidrojen tavllanmış örnekler, (g) ve (h) yalnızca 240 dakika vakum tavllanmış örnekler, (i) ve (j) 30 dakika hidrojen tavlamanın üzerine 240 dakika vakum tavllanmış örnekler, (k) ve (l) 100 dakika hidrojen tavlamanın üzerine 240 dakika vakum tavllanmış örnekler (tüm ölçü çubukları 1mm).

240 dk vakum uygulanmış örnek (Şekil 4.1.b) ile 30 dk H₂ ve 240 dk vakum tavlama (Şekil 4.1.e) uygulanmış örnek karşılaştırıldığında, (SiC Raman sinyallerinin şiddetinden) hidrojen tavlama uygulanan örnekte oluşan grafen katmanının daha ince olduğu anlaşılmaktadır. Öte yandan, hidrojen tavlama süresinin optimize edilmesi gerekmektedir. Raman spektra SiC pik şiddetine göre, 30 dk hidrojen uygulanan numunedeki grafen tabakası (Şekil 4.1.c) 100 dk

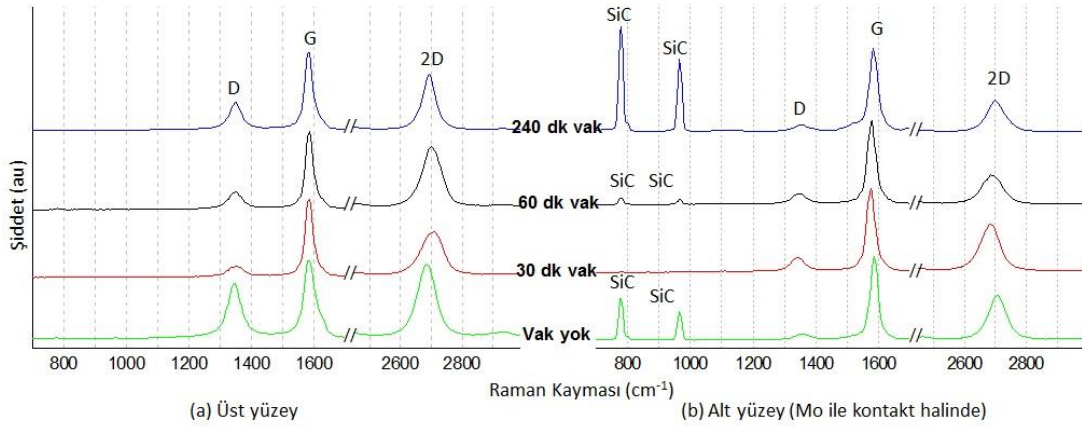
hidrojen tavlama (Şekil 4.1.d) ile elde edilen grafenden daha incedir. Benzer sonuçlar hidrojen tavlama sonrasında 240 dk vakum tavlama uygulanan numune için de geçerlidir. 30 dk hidrojen ve 240 dk vakum tavlama (Şekil 4.1.e) ile elde edilen grafen tabakası, 100 dk hidrojen ve 240 dk vakum tavlama (Şekil 4.1.f) ile elde edilenden daha incedir. En iyi sonuçların (en ince grafen) 30 dk H₂ tavlama süresi ile elde edildiğinden ilerleyen çalışmalarda bu süre uygulanmıştır.



Şekil 4.2: SiC alttaşların alt yüzeylerinden alınan Raman sinyalleri: (a) işlem görmemiş SiC, (b) yalnızca 240 dakika vakum tavllanmış SiC, (c) yalnızca 30 dakika hidrojen tavllanmış SiC, (d) yalnızca 100 dakika hidrojen tavllanmış SiC, (e) 30 dakika hidrojen ve 240 dakika vakum tavllanmış SiC, (f) 100 dakika hidrojen ve 240 dakika vakum tavllanmış SiC.

4.1.2. Vakum tavlamanın etkisi

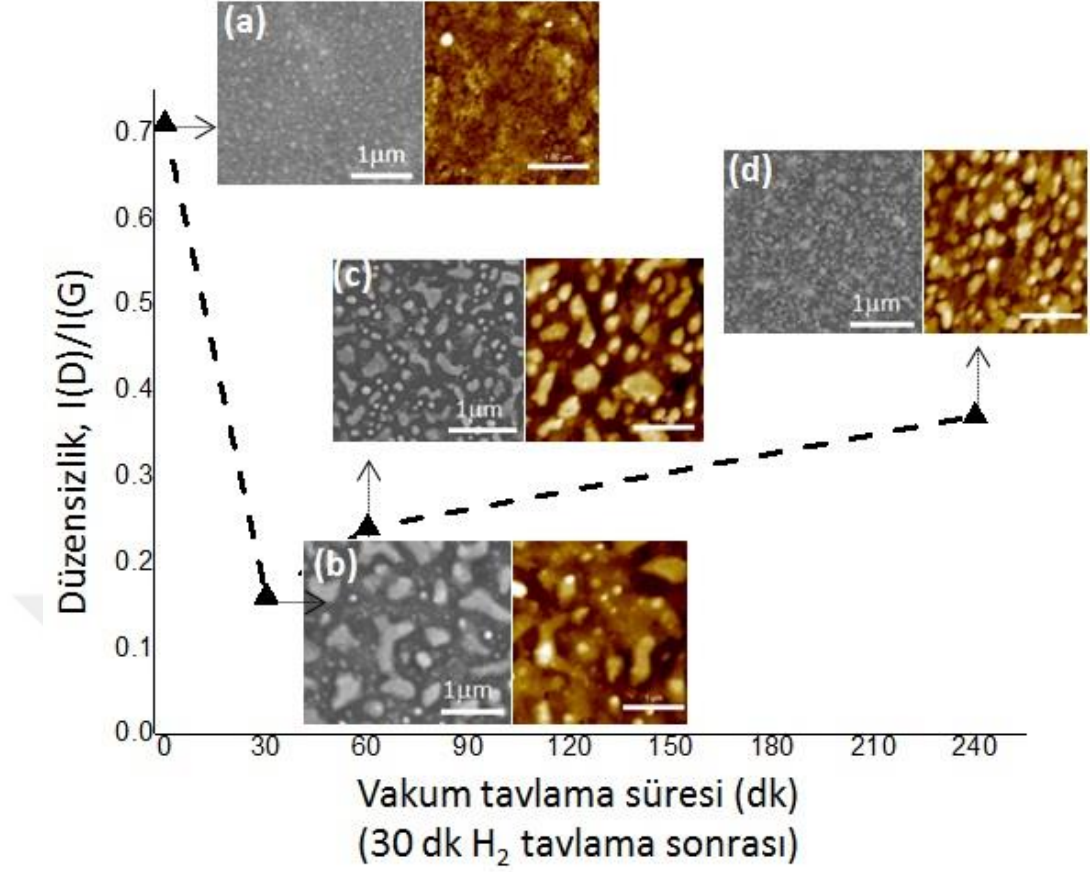
1200 °C’de 30 dk H₂ tavlaması ve devamında farklı sürelerde (0, 30, 60, 240 dk) vakum tavlaması uygulanan örneklerin Raman spektralleri Şekil 4.2’de verilmiştir. Bu verilere göre, üst yüzeyde SiC sinyalinin bulunmaması, üst yüzeyde oluşan karbonun alt yüzeyde olduğundan daha kalın olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3: 30 dk H₂ tavlaması ve devamında çeşitli sürelerde (0 dk, 30 dk, 60dk, 240 dk) vakum tavlaması uygulanan örneklerin üst yüzeylerinin (a) ve alt yüzeylerinin (b) Raman spektralleri

Üst yüzeyde (numune ve molibdenin kontak halinde olmaması durumunda) oluşan yapıların morfolojisi Şekil 4.3’de verilmiştir. Diğer bir yandan, numune ve molibdenin kontakt halinde bulunması durumunda grafen benzeri yapılar (Şekil 4.4) gösterilmektedir. Oluşan bu karbon yapıların düzenliliği, her iki yüzeyin Raman spektroskopisi verilerindeki düzensizlik pik (D) şiddetinin grafitik (G) pik şiddetine oranı ($I(D)/I(G)$) ile ölçülerek değerlendirilmiştir.

Hidrojen tavlama sonrası vakum tavlama uygulanmadığı durumda, üst yüzeyde (SiC ve molibden arasında boşluğun bulunduğu durumda) oluşan karbonun düzensizlik derecesi en yüksek (Şekil 4.3.a) olduğu; hidrojen tavlama 30 dk vakum tavlamanın takip ettiği proseslerde, adacık boyutları büyürken, düzensizlik oranının keskin bir şekilde düştüğü (Şekil 4.3.b); vakum tavlama süresinin 60 dk’ya yükseltilmesiyle adacık boyutu küçülürken düzensizliğin yavaşça arttığı (Şekil 4.3.c) ve vakum süresi 240’ dk ya yükseltildiğinde ise adacık boyutunun daha da küçülürken, düzensizliğin de daha da fazla arttığı (Şekil 4.3.d) gözlemlenmiştir.

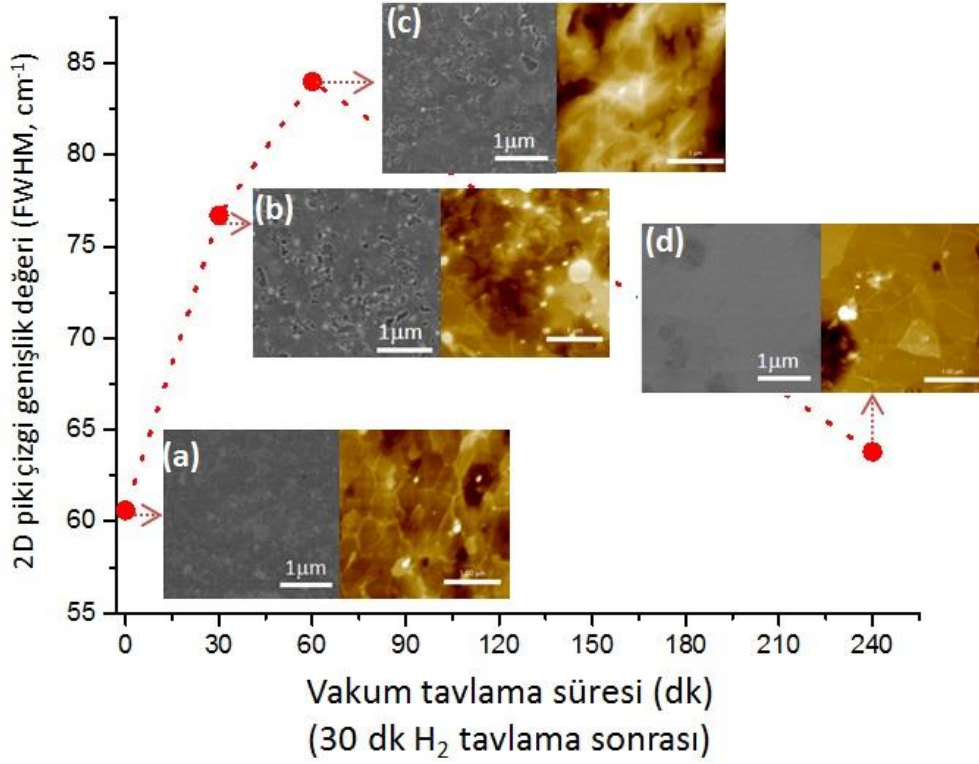


Şekil 4.4: 30 dk H₂ tavlama sonrası uygulanan vakum tavlamanın süresinin etkisi

SiC ve molibdenin kontakt halinde olduğu alt yüzeyde ise yalnızca 30 dk hidrojen tavlama ile grafen tabakalarının oluşturulabildiği gösterilmiştir (Şekil 4.4.a). Bu yüzeyde Raman sonuçlarında grafenin altından gelen SiC pikinin gözleniyor olması grafen tabakasının ince olduğunun göstergesidir. Fakat, 30 dk hidrojen tavlamanın devamında 30 dk vakum tavlama uygulanması durumunda SiC piki kaybolmakta, bu da daha kalın bir karbon yapının yüzeyde oluştuğunu göstermektedir. Buna ek olarak, vakum tavlama süresi 60 dk ya yükseltildiğinde SiC piki yeniden gözlemlenmeye başlamaktadır ve vakum tavlama süresi daha da uzatıldığında (240 dk) karbonun düzensizlik pik şiddeti düşmektedir.

Raman spektroskopisi grafen tabakalarının sayısının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Normal şartlarda grafen tabakaları sayıca az ise G ve D piklerini spektrada ayırt etmek oldukça zordur, çünkü bu piklerin şiddeti, SiC piklerinin şiddetinden daha düşüktür ve bu piklerin altında çok az fark edilir. Bizim Raman spektroskopisi sonuçlarımızda iyi tanımlanmış Karbon ve SiC pikleri

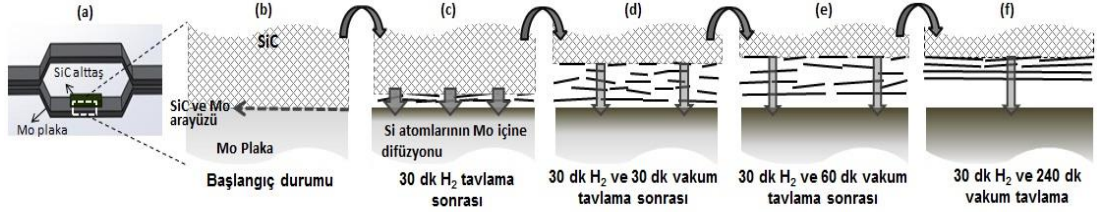
gözlemlenebildiğinden, oluşan grafenin tek tabaka değil, az katmanlı grafen olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.5: 2D pikinin çizgi genişlik değerleriyle birlikte çeşitli vakum tavlama sürelerinin SEM görüntüleri (molibden ile temas halindeki alt yüzey)

Verilerin değerlendirilmesi sonucunda proses Şekil 4.5'da şematik olarak açıklanmıştır. SiC ve molibden plaka Şekil 4.5.a ve Şekil 4.5.b de gösterildiği gibi temas halindeyken 30 dakika H₂ tavlama uygulanması durumunda, Si atomları Mo plaka içine difüzenirken, C atomları arayüzeyde kalır (Şekil 4.5.c). Nispeten serbest kabul edilen bu C atomları tekrar düzenlenerek grafen tabakaları oluştururlar (Şekil 4.4.a) ki bu tabakaların, Raman verilerinde (Şekil 4.2.b) gözlemlenen SiC piklerinden dolayı, oldukça ince olduğu düşünülmektedir. H₂ tavlama vakum tavlama takip etmesi durumunda (Şekil 4.5.d) ise daha kalın (Raman spektrada SiC sinyalinin gözlemlenmemesi) ve daha az düzenli (Şekil 4.4.b) karbon yapı oluşumuyla sonuçlanır. Vakum tavlama devam ettiğinde (Şekil 4.5.e), öncesinde oluşmuş C arayüzeyi daha fazla Si atomunun Mo plaka içine difüzyonunu engeller ve bu yüzden grafen benzeri yapıların oluşumu yavaşlar. Bu durum SiC dekompozisyonunu ve böylece serbest C üretimini yavaşlatır. Uzatılmış tavlama sürelerinde (Şekil 4.5.f) karbonun organizasyonu ve arayüzey

rahatlama prosesi arayüzdeki yeni serbest C oluşumuna domine eder. Bu tekrar organize olma / rahatlama prosesi süresince grafen benzeri arayüzde düzen artar (Şekil 4.3.d). Ayrıca bu düzenlenme C arayüzünde (Şekil 4.5.f) kalınlık azalmasına sebep olur ve bu SiC sinyalinin şiddetinin artması ile kanıtlanır (Şekil 4.2.b).



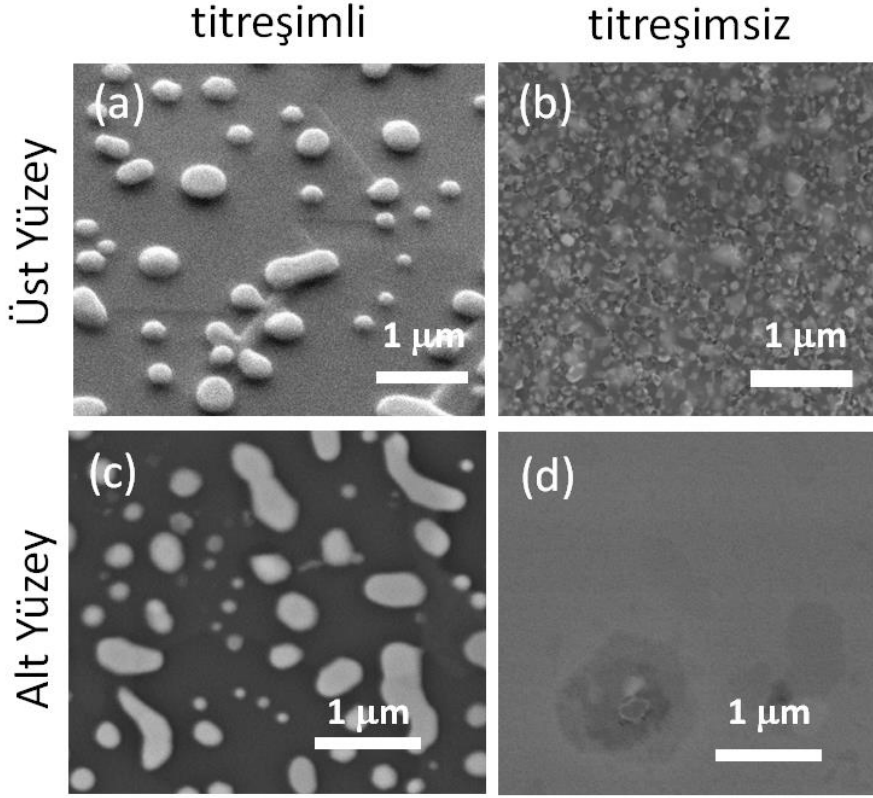
Şekil 4.6: Süreçte gerçekleştiği düşünülen olayların şematik gösterimi

4.1.3. Titreşimin etkisi

Titreşimin yüzey üzerindeki adacık oluşumuna ve morfolojiye olan etkisini inceleyebilmek için, mekanik pompa sistemin içine yerleştirilerek işlem süresince örneklerin titreşimi (pompa üzerinde 50 Hz ölçülmüştür) sağlanmıştır. 30 dk hidrojen tavlama ve 30 dk hidrojen üzerine 240 dk vakum tavlama süreçleri titreşim etkisi altında tekrar edilmiştir.

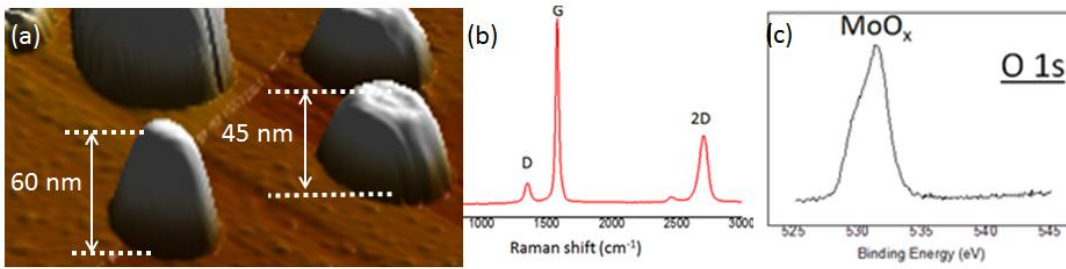
30 dk H₂ tavlama devamında 240 dk vakum uygulanan ve örnekler üzerinde titreşimin etkisi Şekil 4.6'de gösterilmiştir. Titreşimli ortamda 30 dk H₂ tavlama uygulanan numunelerde iri adacıklar oluşurken, titreşimsiz ortamda aynı işleme tabi tutulan numunelerde düzenli dağılmış küçük adacıklar gözlemlenmiştir.

Titreşimli ortamda 30 dk H₂ tavlama devamında 240 dk vakum uygulandığında, pürüzsüz yüzey üzerinde düzenli adacıklar gözlemlenmiştir. SEM görüntülerine (Şekil 4.6.a) bakılarak bu adacıkların ıslatma açısının ıslatmama koşullarına yaklaştığı tahmininde bulunulabilir. Raman spektroskopi sonuçları (Şekil 4.7.b) bu pürüzsüz yüzeyin az katmanlı grafen olduğunu gösterirken, XPS sonuçları da yüzey üzerinde oksitlerin (Şekil 4.7.c) varlığını göstermiştir.



Şekil 4.7: 1200C’de 30 dk H₂ ve sonrasında 240 dk vakum tavlama uygulanan SiC üst ve alt yüzeylerinde oluşan yapılara sistemdeki titreşimin etkisi

Numunelere uygulanan bu tavlama ve vakum işlemiyle eş zamanlı titreşim kendi kendine düzenlenen, yüksek elektriksel iletkenliği ile bilinen grafen üzerinde boyut ve morfolojisi kontrol edilebilen ve yapılar elde etmemize olanak sağlamıştır.

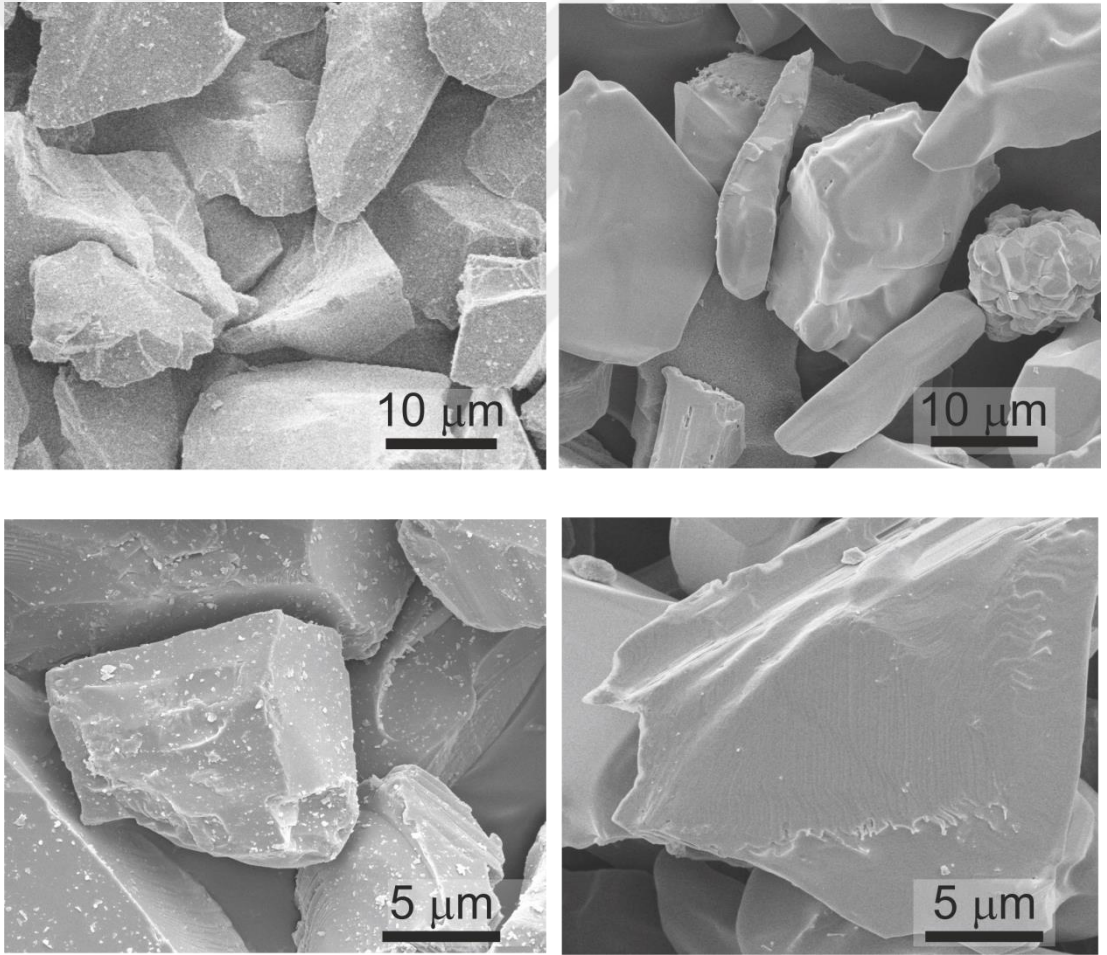


Şekil 4.8: Şekil 3a’da verilen yapının (a) AFM ile üç boyutlu gösterimi, (b) Raman spektroskopisi ve (c) XPS verileri

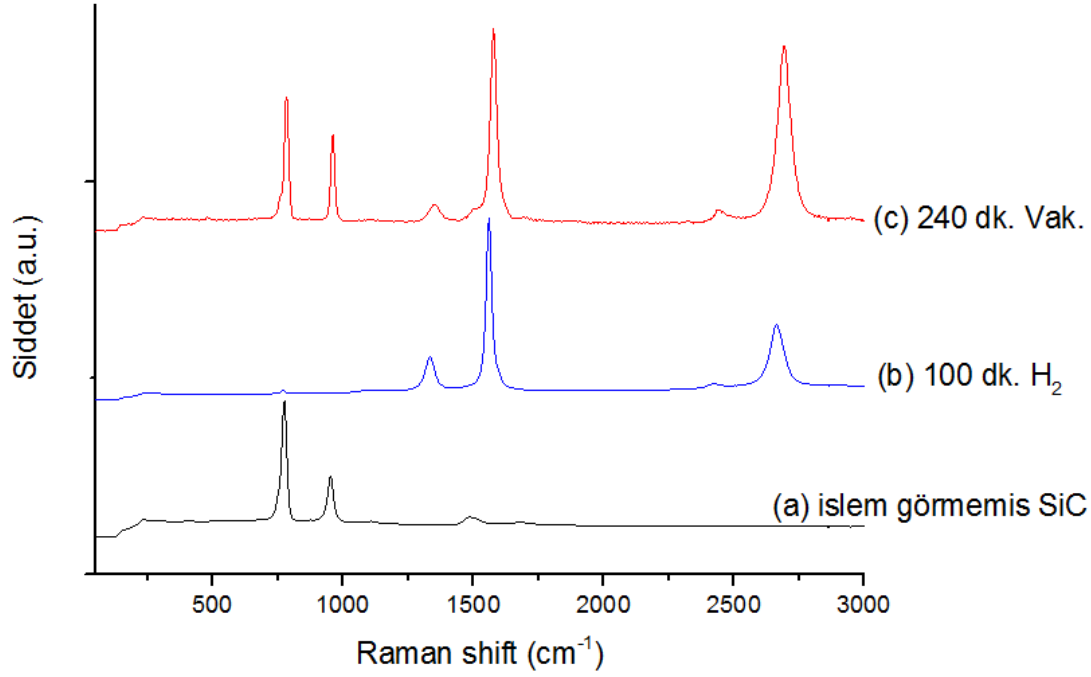
4.2. SiC Mikro Tozu ile Yapılan Deneyler

Alınan SiC mikro tozu Mo ısıtıcı üzerinde ince bir katman oluşturacak şekilde sisteme yerleştirilmiştir. Mekanik pompa sistemin dışında iken gerçekleştirilen deneylerde, iki deney süreci (1200°C ve 10^{-6} Torr'da, yalnızca 100 dk hidrojen tavlama ve yalnızca 240 dk vakum tavlama) gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Raman spektroskopisi ve SEM ile incelenmiştir.

Yalnızca 100 dk hidrojen tavlama ile oluşan yapıların SEM görüntüleri (şekil 4.8) ve Raman spektroskopisi (şekil 4.9) verilmiştir. Bu örneklerde, SiC tek kristalleri ile yapılan yalnızca 100 dk hidrojen tavlama deneylerine paralel olarak, kalın ve düzenli bir karbon yapı oluşumu gözlemlenmiştir.

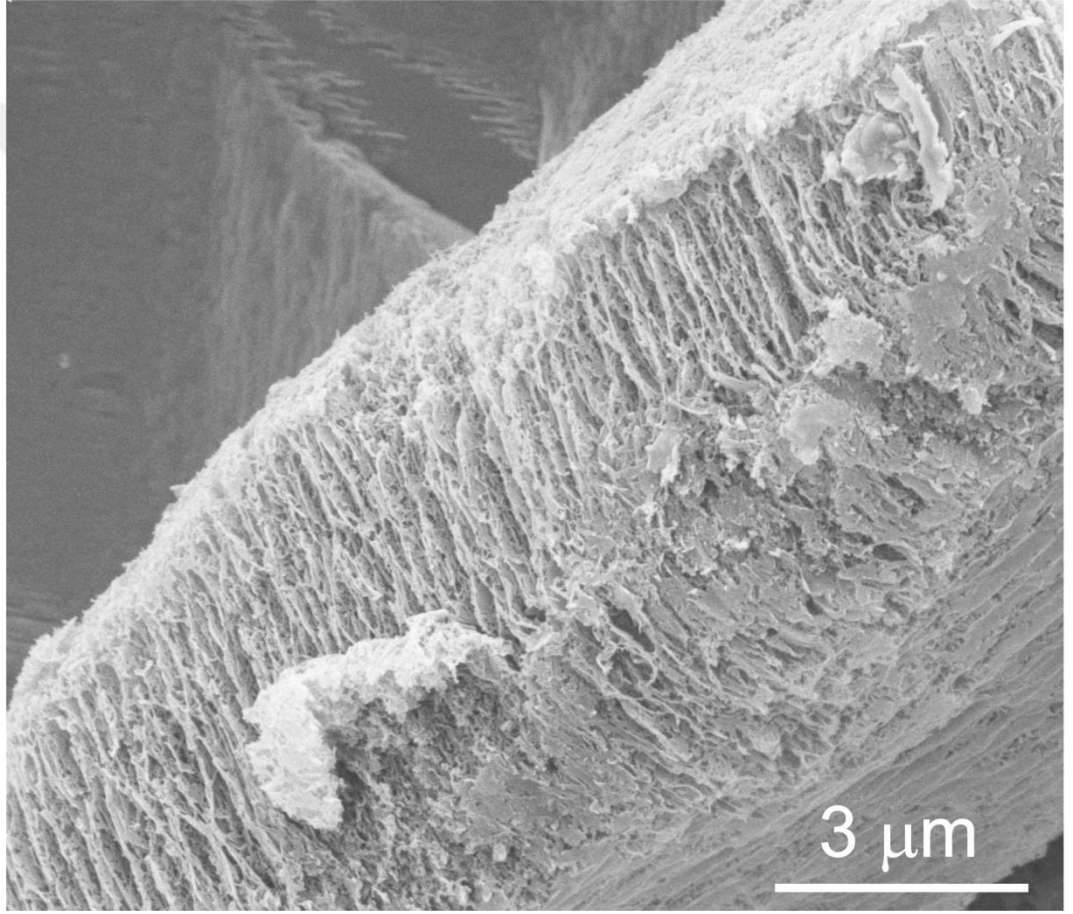
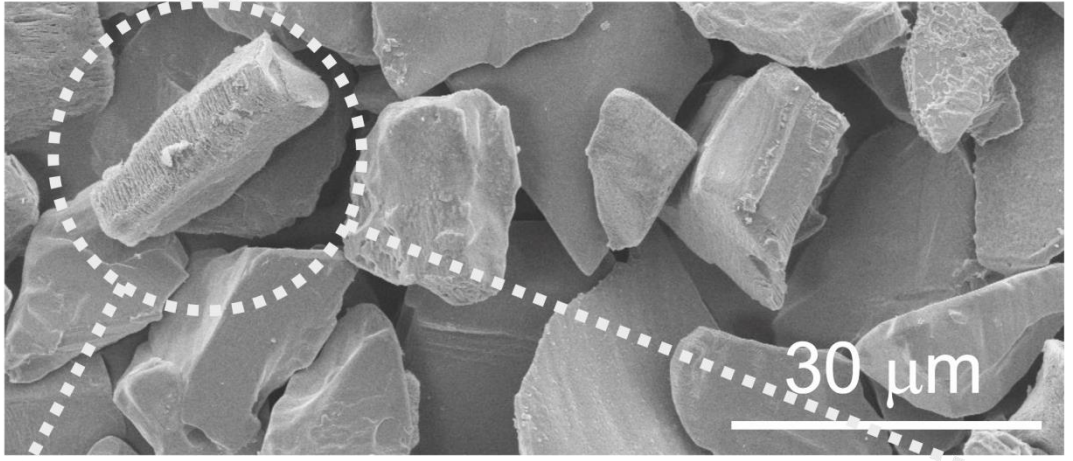


Şekil 4.9: İşlem görmemiş SiC tozların (a-c) ve 100 dakika hidrojen tavllanmış tozların (d-j) farklı büyütmelerde SEM görüntüleri ($T = 1200^{\circ}\text{C}$, $P = 10^{-6}$ Torr)

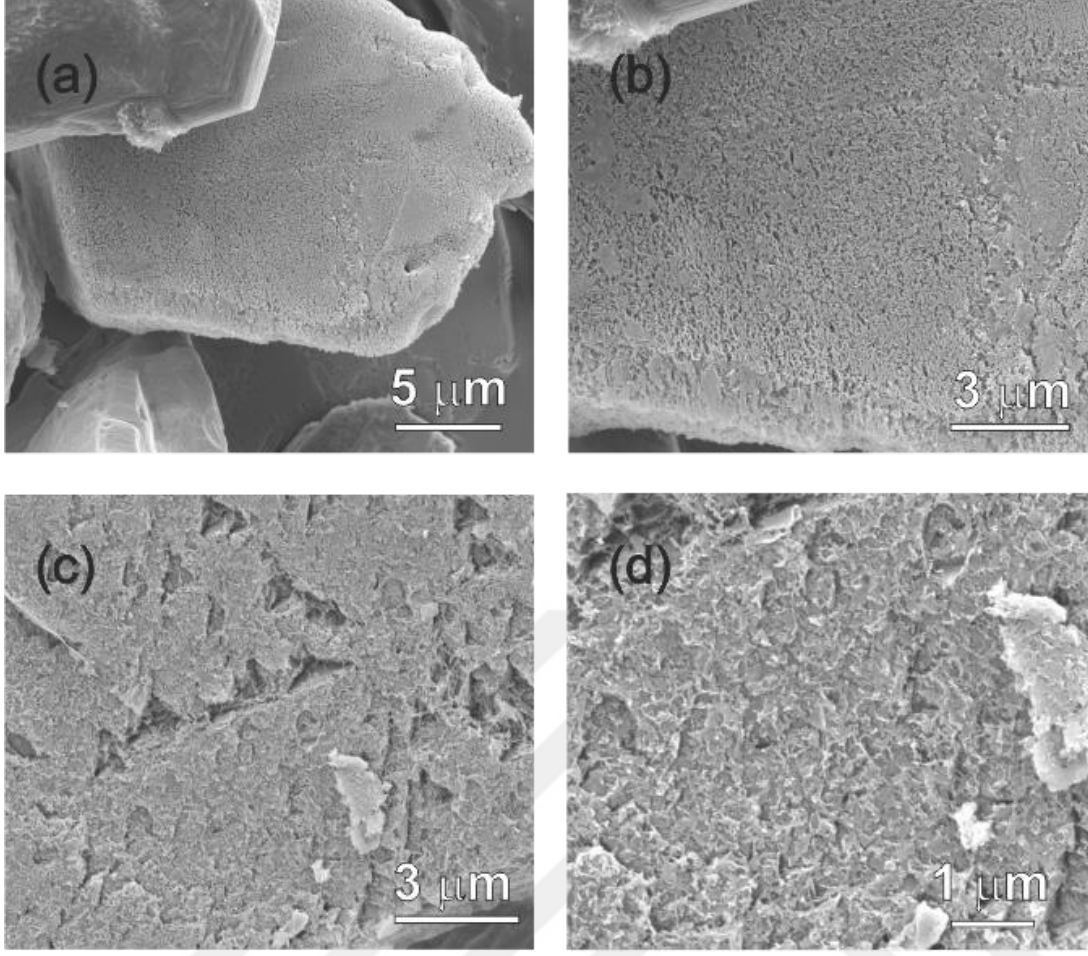


Şekil 4.10: SiC tozlarından alınan Raman sinyalleri: (a) işlem görmemiş SiC toz, (b) 100 dakika H₂ tavllanmış SiC tozu, (c) 240 dakika vakum tavllanmış SiC tozu (T = 1200°C, P = 10⁻⁶ Torr)

Sonuçlara bakılarak, hidrojen tavlama boyunca, hidrojen atomlarının Si atomu buharlaşma hızını kısıtlayıp, nispeten serbest hale geçen karbon atomlarının toz parçacıkları yüzeyindeki difüzyonunu hızlandırarak düzenli grafitik yapıların oluşmasını sağladığı düşünülebilir. Ayrıca, tek kristal deneylerinde olduğu gibi, hidrojen tavlama ile SiC toz parçacıkları üzerinde oluşturulan karbon katmanının kalınlığının kontrol edilebileceği de tahmin edilmektedir. Nitekim toz parçacıkları metal yüzeyi ile sürekli temas halinde olamayacağından, hidrojen gazının kesilmesi ile Si atomu buharlaşma hızındaki artışın, tek kristalli deneylerin alt yüzeyine göre, daha fazla olması beklenmelidir. Isıtıcı plakalardan buharlaşan ve ortamda bu sefer atomik halde var olan molibden dekompozisyona, tek kristallerin üst yüzeyindeki gibi, katalitik etkiyi yaparken, düzenli bir yapı oluşmasına yardımcı olmaz. Yalnızca vakum tavlama uygulandığında, hızlı ve her yönde gerçekleşen Si atomlarının buharlaşması daha gözenekli bir yapıya ortam hazırlar.

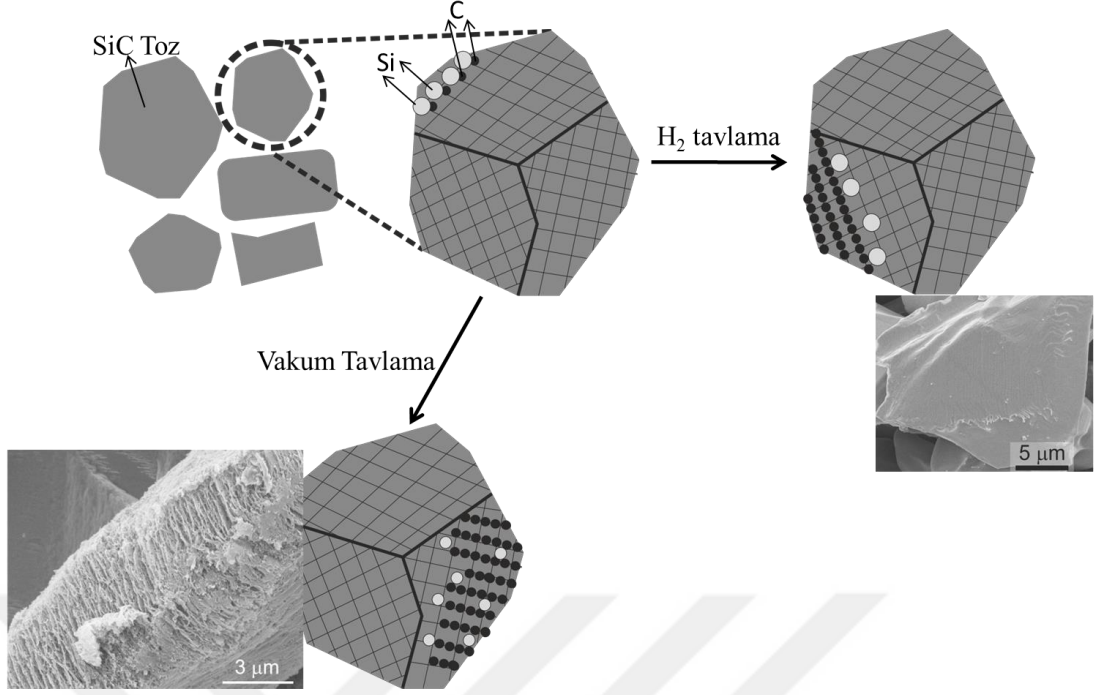


Şekil 4.11: 240 dakika vakum tavlama sonrası SiC tozu ($T = 1200^{\circ}\text{C}$, $P = 10^{-6}$ Torr)



Şekil 4.12: 240 dakika vakum tavlama sonrası farklı SiC toz parçacıklarının yüzeylerine ait SEM görüntüleri: (a,b görüntüleri ve c,d görüntüleri aynı yüzey üzerinden) ($T = 1200^{\circ}\text{C}$, $P = 10^{-6}$ Torr)

SiC mikro tozlar ile gerçekleştirilen 2. deneyde, yalnızca vakum tavlama uygulanmış ve beklenildiği üzere gözenekli yapılar oluşmuştur (şekil 4.10 ve 4.12). Yüzeyden alınan Raman spektrası sinyallerinde, düzensizlik pikinin düşük olması, vakum tavlama işleminin görece uzun tutulmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir. SEM görüntülerinde gözlemlenen, yüzeye dik ve dışarıya doğru yönelimli karbon yapıların, Si buharlaşması devam ederken oluşmasından dolayı bu yönelime sahip oldukları ve verilen süre dâhilinde kendi içerisinde düzenli hale geldikleri düşünülebilir. Raman spektrası da bu yönelimli yapıların az katmanlı grafen olduğunu göstermektedir. Raman spektrasında gözükten SiC pikleri, alttaşıllarda olduğu gibi kaplamanın ince olmasından çok, gözenekli yapı ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 4.13: SiC tozlarında hidrojen ve vakum tavlamanın şematik olarak karşılaştırılması

SiC toz parçacıklarındaki dekompozisyon mekanizması şekil 4.13 kullanılarak anlatılmaya çalışılmıştır. Önerilen mekanizmada SiC toz parçacıklarının kendi tanecik sınırları içerisinde tek kristal olan yapılardan meydana geldiği düşünülmüştür. Bu tek kristal tanecik sınırları içerisindeki en yoğun, birbirine dik atomik düzlemler siyah çizgiler ile gösterilmiştir. Hidrojen tavlama esnasında, ortam basıncı daha yüksek olduğu için (vakum tavlama göre) dekompozisyon hızının da düşük olduğu bilinmektedir [35]. Düşük hızdaki bir dekompozisyon süreci ile Si atomları ortamdan görece yavaş bir şekilde ayrılır. Hidrojen tavlamanın parçacık yüzeyindeki görece serbest hale geçmiş karbon atomlarının yüzey difüzyonlarını artırmasıyla beraber, bu karbon atomları yüzeye paralel en yoğun düzlemler üzerinde organize olmaya başlarlar. Grafen benzeri yapıların oluşumuna çıkan bu sürecin, oluşan karbon katmanının kalınlığı ile kendi kendini sınırlayan bir yöntem olduğu düşünülmüştür (SiC tek kristal alttaşlar ile de gösterildiği gibi). Fakat yalnızca vakum tavlama uygulandığında dekompozisyon hidrojen tavlama nazaran daha hızlı gerçekleşecektir (daha düşük basınç). Si atomları ortamdan daha hızlı bir şekilde ayrılırlar. Bunun sonucunda görece serbest kalan karbon atomlarının, tekrar organize olmak için yüzeye dik en yoğun düzlemleri seçtikleri düşünülmektedir. Böylece yüzeye dik oluşan karbon

yapıların, yapıdan Si atomlarının çıkışına engel olmadığı ve dekompozisyonun sürekliliğini sağladığı önerilmiştir. Bu yöntemde dekompozisyon devam ederken sürecin durdurulması sonucunda, yapıdan uzaklaşmakta olan atomik haldeki Si'nin, grafeni karbon yapılar içerisinde homojen bir şekilde dağılmış halde kalacağı ve böylesi yapıların lityum iyon batarya gibi enerji depolama gibi uygulama alanlarında yüksek potansiyele sahip olduğu öngörülmektedir.

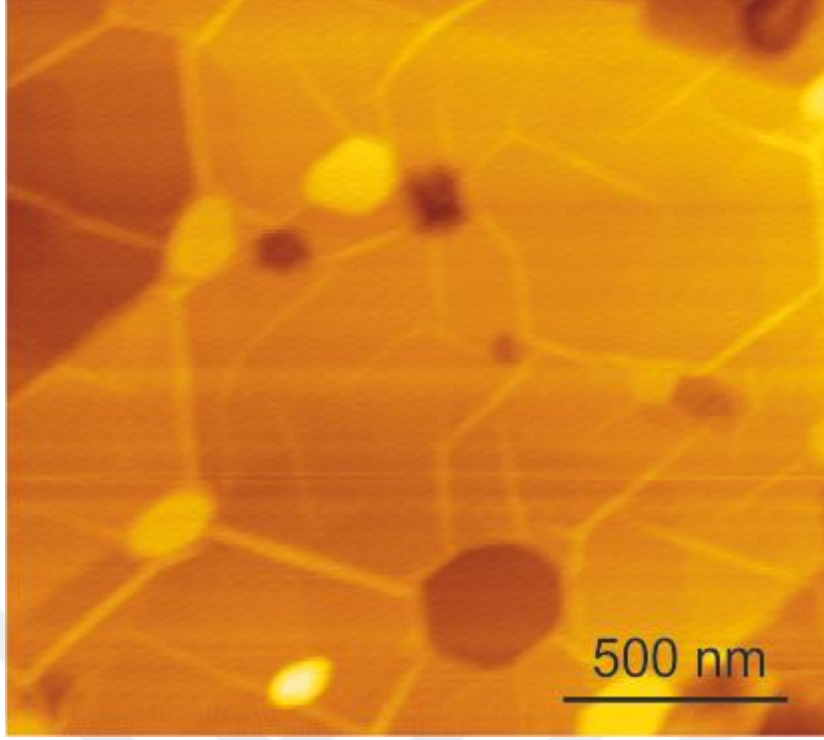


5. SONUÇLAR VE GELECEK ÇALIŞMA ÖNERİLERİ

5.1. Sonuçlar

SiC tek kristal alttaşı ile yapılan öncül deneylerde, Mo plakanın, tavlama süresi ve atmosferinin (hidrojen, vakum gibi) ve titreşim gibi dış etkenlerin SiC dekompozisyon sürecine nasıl etki ettiği, SiC tek kristal alttaşlarda ayrıntılı şekilde çalışılmış ve SiC tozlara uygulanmıştır. Molibdenin, SiC ile kontak halinde olduğunda, yüzeyden Si Emilimi gerçekleştirerek, dekompozisyon sıcaklığını düşürdüğü gösterilmiştir. Ayrıca, Mo plakanın SiC ile kontak halinde olduğunda, vakum tavlama gereksiz kalmadan yalnızca 30 dakikalık hidrojen tavlama ile SiC alttaş üzerinde yüksek kalite grafen elde edilmesinin mümkün olduğu literatürde ilk kez gösterilmiştir.

Hidrojen tavlama, vakum tavlama ile takip edildiğinde, iki sürecin birbiri ile yarış halinde olduğu düşünülmüştür. Önerilen hipoteze göre ilk süreç, Mo plakanın Si atomlarını içine katması ile oluşan dekompozisyon sonucu yüzeyde serbest karbon atomlarının oluşması, ikinci süreç ise serbest karbon atomlarının kendi kendilerini düzenleyerek grafen yapraklarını oluşturmasıdır. İkinci sürecin ilk süreci domine ettiğinde, serbest karbon atomu oluşumunun kendi kendini kısıtlayıp yavaşladığı sonucuna varılmıştır. Bu özellik sayesinde, uygulanan yöntem, SiC üzerinde, tavlama atmosferi ve süresi değiştirilerek, kontrollü yüksek kalite grafen sentezi için çok elverişli bir konumdadır.



Şekil 5.1: 30 dakika hidrojen tavlama ve 240 dakika vakum tavlama sonrası SiC alttaşının alt yüzeyinde oluşturulan az katmanlı grafenin AFM görüntüsü

Çalışmada ayrıca Mo plaka, SiC alltaşı üzerine yerleştiğinde, molibdenin buharlaşıp SiC üst yüzeyi üzerine biriktiği ve yüzeyde karbon oluşumunun yanı sıra oksit adacıklarının da oluşumuna yol açtığı gözlemlenmiştir. Dahası, sisteme ekstra bir titreşim etkisi ile birkaç katmanlı grafen üzerinde nano ve mikro boyutta dağılmış oksit adacıklarının oluşumu gösterilmiştir.

SiC tozları ile yapılan deneylerde ise sürecin alttaşlar ile benzerlik gösterdiği gözlemlenmiştir. 100 dakika hidrojen tavlama sonucunda toz parçacıkları üzerinde düzenli grafitik yapılar oluşturulmuştur. Ayrıca, oluşturulan grafitik katmanın kalınlığının, alttaşlar ile yapılan deneylerde olduğu gibi, hidrojen tavlamaı takip eden vakum tavlama ile ayarlanabileceği öne sürülebilir.

Öte yandan, SiC tozlarının 240 dakikalık vakum tavlama deneyi sonucunda, gözenekli ve karbon kaplı yapılar oluşturulmuştur. Parçacıkların dış yüzeyinde oluşturulan karbonun, düzenli ve birkaç katmanlı grafen olduğu göstermiştir. Bu az katmanlı grafen kaplı, gözenekli SiC malzemenin lityum iyon pilleri anot uygulamalarında büyük potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, dekompozisyon esnasında buharlaşan Si atomlarının grafen yapılarının arasına dağılmış olduğu, bunun lityum iyon pil anot uygulamalarında kapasite artırıcı

özellik göstereceği düşünülmektedir. Bunun yanında, karbon kaplı parçacıkların altında kalan ve Raman ile gösterilen SiC yapının anot yapısına kimyasal ve fiziksel bir katkı sağlaması da beklenmektedir. Ancak kullanılan sistemin kısıtlamaları sebebiyle, lityum iyon pili testlerine gerekli miktarda (~1 - 5 gram) tozdan çok daha az miktarda (0.05 - 0.1 gram) toz üretilmiş ve elektrokimyasal testler gerçekleştirilememiştir. Sistemde bu yönde gerekli değişiklikler için ilgili firma ile görüşmeler başlamıştır.

5.2. Gelecek Çalışmalara Öneriler

SiC tek kristal alttaşı ile yapılan deneylerle ilgili olarak;

- Isıtıcı plaka tipi değiştirilebilir. Ticari olarak satılan tantal ve tungsten plakalar ile süreçler tekrarlanabilir. Bunların yanında özel olarak çelik ya da demir plakalar yaptırılabilir. Alumina kaplı ısıtıcı plakalar ile plaka içerisine Si difüzyonu süreci değiştirilebilir.
- Farklı ısıtıcı plakalar ile Si emilimi değişeceğinden, aynı süreçler farklı sıcaklıklarda da denenmelidir. Sentez sıcaklığı daha da düşürülebilir.
- Hidrojen tavlamanın etkilerini daha iyi anlayabilmek adına aynı süreç Argon atmosferinde tekrarlanabilir.
- Alttaşın Si ile sonlandırılmış yüzü yerine, karbon ile sonlandırılmış yüzü de ısıtıcı plakayla temas halinde bırakılarak burada oluşturulacak grafen yapıları incelenip, karşılaştırma yapılabilir.
- Oluşturulan grafen yapıların elektronik karakterizasyonu yapılarak, nano elektronik uygulamalarındaki potansiyeli belirlenebilir.

SiC tozları ile yapılan deneylerle ilgili olarak;

- Sistemde gerekli değişiklikler yapılarak, lityum iyon pillerin testleri için 240 dakika vakum tavlama ile yeterli miktarda örnek üretilip, grafen kaplı tozların bu alandaki potansiyeli araştırılmalıdır.
- Sistemde değişiklikler yapıldıktan sonra, ticari olarak alınabilen “mikron-altı” (en fazla 1µm parçacık boyutuna sahip) tozlar ile farklı sürelerde vakum tavlama işlemi gerçekleştirilip, oluşan yapılar gözlemlenebilir.

Burada oluşturulan yapıların yine lityum iyon pillerde büyük potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir.

- Alttaşıta uygulanan deney değişkenlerinin hepsi uygulanarak, karşılaştırma yapılabilir, Beta fazdaki SiC üzerinde karbon yapıları oluşumu incelenebilir.



KAYNAKLAR

- [1] **Chan, C.K., X.F. Zhang, and Y. Cui**, *High capacity Li ion battery anodes using Ge nanowires*. Nano Letters, 2008. **8**(1): p. 307-309.
- [2] **Reddy, T.B. and S. Hossain**, *Rechargeable lithium batteries (ambient temperature)*. Handbook of batteries, 2002. **3**(11): p. 34.1-34.62.
- [3] **Meduri, P., et al.**, *Hybrid tin oxide nanowires as stable and high capacity anodes for Li-ion batteries*. Nano letters, 2009. **9**(2): p. 612-616.
- [4] **Landi, B.J., et al.**, *Carbon nanotubes for lithium ion batteries*. Energy & Environmental Science, 2009. **2**(6): p. 638-654.
- [5] **Lee, J.K., et al.**, *Silicon nanoparticles–graphene paper composites for Li ion battery anodes*. Chemical Communications, 2010. **46**(12): p. 2025-2027.
- [6] **Goriparti, S., et al.**, *Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2014. **257**: p. 421-443.
- [7] **Wu, Z.-S., et al.**, *Graphene anchored with Co₃O₄ nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance*. ACS nano, 2010. **4**(6): p. 3187-3194.
- [8] **Su, X., et al.**, *Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries: a review*. Advanced Energy Materials, 2014. **4**(1).
- [9] **Zhao, X., et al.**, *In-Plane Vacancy-Enabled High-Power Si–Graphene Composite Electrode for Lithium-Ion Batteries*. Advanced Energy Materials, 2011. **1**(6): p. 1079-1084.
- [10] **Inagaki, M.**, *New carbons-control of structure and functions*. 2000: Elsevier.
- [11] **Dahn, J.**, *Phase diagram of Li x C 6*. Physical Review B, 1991. **44**(17): p. 9170.
- [12] **Satoh, A., N. Takami, and T. Ohsaki**, *Electrochemical intercalation of lithium into graphitized carbons*. Solid State Ionics, 1995. **80**(3): p. 291-298.
- [13] **Pierson, H.O.**, *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications*. 2012: William Andrew.
- [14] **Nalimova, V., et al.**, *Lithium interaction with carbon nanotubes*. Synthetic metals, 1997. **88**(2): p. 89-93.
- [15] **Che, G., et al.**, *Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production*. Nature, 1998. **393**(6683): p. 346-349.
- [16] **Frackowiak, E. and F. Beguin**, *Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons*. Carbon, 2002. **40**(10): p. 1775-1787.
- [17] **Nishidate, K. and M. Hasegawa**, *Energetics of lithium ion adsorption on defective carbon nanotubes*. Physical Review B, 2005. **71**(24): p. 245418.
- [18] **Zhao, J., et al.**, *First-principles study of Li-intercalated carbon nanotube ropes*. Physical review letters, 2000. **85**(8): p. 1706.

- [19] **Zhang, Z., J. Peng, and H. Zhang**, *Low-temperature resistance of individual single-walled carbon nanotubes: A theoretical estimation*. Applied Physics Letters, 2001. **79**(21): p. 3515-3517.
- [20] **Geim, A.K. and K.S. Novoselov**, *The rise of graphene*. Nature materials, 2007. **6**(3): p. 183-191.
- [21] **Fradkin, E.**, *Critical behavior of disordered degenerate semiconductors. I. Models, symmetries, and formalism*. Physical Review B, 1986. **33**(5): p. 3257.
- [22] **Novoselov, K.S., et al.**, *Electric field effect in atomically thin carbon films*. science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
- [23] **Novoselov, K.S., et al.**, *Room-temperature quantum Hall effect in graphene*. Science, 2007. **315**(5817): p. 1379-1379.
- [24] **Novoselov, K., et al.**, *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. nature, 2005. **438**(7065): p. 197-200.
- [25] **Partoens, B. and F. Peeters**, *From graphene to graphite: Electronic structure around the K point*. Physical Review B, 2006. **74**(7): p. 075404.
- [26] **Morozov, S., et al.**, *Two-dimensional electron and hole gases at the surface of graphite*. Physical Review B, 2005. **72**(20): p. 201401.
- [27] **Bonaccorso, F., et al.**, *Production and processing of graphene and 2d crystals*. Materials Today, 2012. **15**(12): p. 564-589.
- [28] **Hernandez, Y., et al.**, *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*. Nature nanotechnology, 2008. **3**(9): p. 563-568.
- [29] **Stankovich, S., et al.**, *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. Carbon, 2007. **45**(7): p. 1558-1565.
- [30] **Miao, C., et al.**, *Chemical vapor deposition of graphene*. 2011: INTECH Open Access Publisher.
- [31] **Kim, K.S., et al.**, *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*. Nature, 2009. **457**(7230): p. 706-710.
- [32] **Marchi, J., J.C. Bressiani, and A.H.d.A. Bressiani**, *Dilatometric studies of (SiO₂-RE₂O₃-Al₂O₃) silicon carbide ceramics*. Materials Research, 2005. **8**(2): p. 201-205.
- [33] **Li, X.**, *Epitaxial Graphene Films on Silicon Carbide: Growth, Characterization, and Devices*. 2008: ProQuest.
- [34] **Lee, S.K.**, *Processing and characterization of silicon carbide (6H-SiC and 4H-SiC) contacts for high power and high temperature device applications*. 2002.
- [35] **Emtsev, K.V., et al.**, *Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide*. Nature materials, 2009. **8**(3): p. 203-207.
- [36] **Chu, T. and R. Campbell**, *Chemical etching of silicon carbide with hydrogen*. Journal of The Electrochemical Society, 1965. **112**(9): p. 955-956.
- [37] **Burk, A. and L. Rowland**, *The role of excess silicon and in situ etching on 4H-SiC and 6H-SiC epitaxial layer morphology*. Journal of crystal growth, 1996. **167**(3): p. 586-595.
- [38] **Dulot, F., et al.**, *Structure and morphology of concave-shaped surfaces on 6H-SiC (0 0 0 1) after H₂ etching*. Applied surface science, 2002. **187**(3): p. 319-325.

- [39] **Harada, M., T. Nagano, and N. Shibata**, *Surface Etching of 6H-SiC (0001) by Annealing in Vacuum for Obtaining an Atomically Flat Surface*. Japanese Journal of Applied Physics, 2002. **41**(11A): p. L1218.
- [40] **Losurdo, M., et al.**, *Study of the temperature-dependent interaction of 4H-SiC and 6H-SiC surfaces with atomic hydrogen*. Applied physics letters, 2004. **84**(20): p. 4011-4013.
- [41] **Robinson, Z.R., et al.**, *Challenges to graphene growth on SiC (000): Substrate effects, hydrogen etching and growth ambient*. Carbon, 2015. **81**: p. 73-82.
- [42] **Hallin, C., et al.**, *In situ substrate preparation for high-quality SiC chemical vapour deposition*. Journal of crystal growth, 1997. **181**(3): p. 241-253.
- [43] **Wagner, G., J. Doerschel, and A. Gerlitzke**, *Surface preparation of 4H-SiC substrates for hot-wall CVD of SiC layers*. Applied surface science, 2001. **184**(1): p. 55-59.
- [44] **Nakamura, S.-i., et al.**, *Formation of periodic steps with a unit-cell height on 6H-SiC (0001) surface by HCl etching*. Applied Physics Letters, 2000. **76**: p. 3412.
- [45] **Xie, Z., et al.**, *Gaseous etching of 6H-SiC at relatively low temperatures*. Journal of crystal growth, 2000. **217**(1): p. 115-124.
- [46] **Bernhardt, J., et al.**, *Stable surface reconstructions on 6H-SiC (0001)*. Materials Science and Engineering: B, 1999. **61**: p. 207-211.
- [47] **Schmid, U., et al.**, *Etching characteristics and mechanical properties of a-SiC: H thin films*. Sensors and Actuators A: Physical, 2001. **94**(1): p. 87-94.
- [48] **Song, Y. and F. Smith**, *Phase diagram for the interaction of oxygen with SiC*. Applied physics letters, 2002. **81**(16): p. 3061-3063.
- [49] **Song, Y. and F.W. Smith**, *Effects of Low-Pressure Oxidation on the Surface Composition of Single Crystal Silicon Carbide*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(7): p. 1864-1869.
- [50] **Afanasev, V., et al.**, *Intrinsic SiC/SiO₂ interface states*. physica status solidi (a), 1997. **162**(1): p. 321-337.
- [51] **Koh, A., et al.**, *Comparative surface studies on wet and dry sacrificial thermal oxidation on silicon carbide*. Applied surface science, 2001. **174**(3): p. 210-216.
- [52] **Powell, J., et al.**, *Controlled growth of 3C-SiC and 6H-SiC films on low-tilt-angle vicinal (0001) 6H-SiC wafers*. Applied physics letters, 1991. **59**(3): p. 333-335.
- [53] **EA, G., K. ANDREW, and F. BRASSART**. *Oxidation Of Silicon Carbide At 1150 Degrees To 1400 Degrees C And At 9 X 10⁻³ To 5 X 10⁻¹ Torr Oxygen Pressures*. in *Journal Of The Electrochemical Society*. 1966. ELECTROCHEMICAL SOC INC 10 SOUTH MAIN STREET, PENNINGTON, NJ 08534.
- [54] **Srivastava, N., et al.**, *Graphene formed on SiC under various environments: comparison of Si-face and C-face*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2012. **45**(15): p. 154001.
- [55] **Ma, C., et al.**, *Exfoliated graphite as a flexible and conductive support for Si-based Li-ion battery anodes*. Carbon, 2014. **72**: p. 38-46.
- [56] **Chou, S.-L., et al.**, *Enhanced reversible lithium storage in a nanosize silicon/graphene composite*. Electrochemistry Communications, 2010. **12**(2): p. 303-306.

- [57] **Krivchenko, V.A., et al.**, *Carbon nanowalls decorated with silicon for lithium-ion batteries*. Carbon, 2012. **50**(3): p. 1438-1442.
- [58] **Kumari, T.S.D., D. Jeyakumar, and T.P. Kumar**, *Nano silicon carbide: a new lithium-insertion anode material on the horizon*. RSC Advances, 2013. **3**(35): p. 15028-15034.
- [59] **Jin, H.B., et al.**, *Enhanced Crystallinity of Epitaxial Graphene Grown on Hexagonal SiC Surface with Molybdenum Plate Capping*. Scientific reports, 2015. **5**.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Emre Kayalı
Uyruğu : Türkiye Cumhuriyeti
Doğum Tarihi ve Yeri : 1990 / İzmir
E-posta : emrekayali@hotmail.com.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans:** 2013, Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği
- **Yüksek Lisans:** 2016, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mikro ve Nano Teknoloji Y.L. Anabilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

Yıl	Yer	Görev
2014-	TOBB ETU	Tam Burslu Yüksek Lisans Öğrencisi
2015	TOBB ETU	Tubitak Öncelikli Alanlar Y.L. Tez Bursiyeri
2011	Pisa Ünivesitesi	Erasmus Öğrencisi

YABANCI DİL: İngilizce, İtalyanca

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Kayali, Emre, et al.** "Few layer graphene synthesis via SiC decomposition at low temperature and low vacuum." Journal of Physics D: Applied Physics 49.16 (2016): 165301.
- G.C. Buke, **E. Kayali**, E.Mercan "Low Temperature and Low Vacuum Synthesis of Epitaxial Graphene" 15.10.2015, GrapheneTurkey, İstanbul, Invited Talk
- **E. Kayali et al.** "Investigation of Catalyst Effect on the Formation of 1D Carbon Nanostructures via Low Temperature Vacuum Decomposition of SiC" 03.12.2015, MRS 2015 Fall Exhibit