



**Düzlemsel ve Tüp Nano Heteroyapı Çift Katman
Elektrostatik Süperkapasitörlerin Tasarlanması ve Enerji
Depolama Yeteneklerinin Temel İlkeler Yöntemleriyle
Araştırılması**

Program Kodu: 1001

Proje No: 115F137

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Cem ÖZDOĞAN

Araştırmacı:

Prof. Dr. Hatice KÖKTEN

MAYIS 2021

İZMİR



ÖNSÖZ

“Düzlemsel ve Tüp Nano Heteroyapı Çift Katman Elektrostatik Süperkapasitörlerin Tasarlanması ve Enerji Depolama Yeteneklerinin Temel İlkeler Yöntemleriyle Araştırılması” isimli bu proje ‘TÜBİTAK 1001 - Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı’ kapsamında desteklenen bir projedir. Proje, 15 Haziran 2017 ’de başlamış, alınan uzatma ile 15 Aralık 2020’de tamamlanmıştır. Proje kapsamında önerilen nano boyuttaki süper kapasitör modelleri için grafen, altıgen bor nitrit (hBN), silisen (silicene) 2-boyutlu düzlemsel sistemleri ve metalik karbon nanotüp(ler) (CNT) kullanılması ile değişik geometrilere oluşturulan kusursuz (pristine) ve boşluk kusurlu sistemlerinin kapasitans ve enerji/yük depolama yetenekleri yoğunluk fonksiyonu tabanlı denge-dışı Green fonksiyonu yöntemi benzetimi ile araştırılması hedeflenmiştir.

Elektrokimyasal kapasitörlerin (EC'ler) önemli ölçüde istisnai çevrim ömrü süper kapasitörleri gelecek vaat eden sistemler haline getirmektedir. Süper kapasitörler ve piller temelde enerji/yük depolama mekanizmaları ve elektrot malzemeleri açısından farklıdır. Yaklaşımımız literatürde bulunan bazı EC tanımlarından elektrolit ve ayırıcının olmaması ile ayrılmaktadır. Önerdiğimiz sistemlerde elektriksel çift katmanlar klasik tanım manasında olmamaktadır. Ancak düzlemsel/tüp tabakalarda değişen uygulanan potansiyel ile indüklenen yüklerin kuantum mekaniği yöntemleri ile hesaplanması sonucu kuantum kapasitans değerleri elde edilebilmektedir. Simetrik ve asimetric çift tabaka kapasitörlerde grafen, hBN, silisen, KNT hedef sistemler ve simetrik çift tabaka sistemlerde boşluk kusurları çalışılmıştır.

Proje kapsamında desteklenen bursiyer Nazan Kara doktora eğitimini proje araştırmacılarının danışmanlığında yapmakta iken çalışmalara destek olmuştur. Bir diğer bursiyer Habibu Aminu Hussain yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile hesaplanan durum yoğunlukları fonksiyonu kullanılarak kuantum kapasitans hesaplama yönteminde destek olmuştur. Proje TÜBİTAK tarafından 115F137 kodu ile 1001-Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı kapsamında desteklenmiştir. Bu araştırmada yer alan tüm nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir.

Cem Özdoğan
İzmir, Mayıs 2021

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
Tablo Listesi	iii
Şekil Listesi	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT	vii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	2
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	7
3.1 Kuantum Kapasitans	8
3.2 Sabit Bant Yaklaşımı: DFT DOS ile Kuantum Kapasitans Bulunması	9
3.3 Potansiyel Farkı Yaklaşımı: NEGF+DFT ile Kuantum Kapasitans Bulunması.....	11
3.4 Model ve Yöntem	14
3.4.1 İndüklenen (Mulliken) yük analizi ile kuantum kapasitans	15
3.4.2 Elektrostatik enerji analizi ile kuantum kapasitans	15
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	17
4.1 Geliştirilen Beş Adımlı Hesaplama Süreci.....	17
4.1.1 Adım 1: Yakınsama parametrelerinin bulunması	17
4.1.2 Adım 2: Sistemlerin Elektronik Bant yapıları ve Durum Yoğunluğu fonksiyonlarının bulunması	19
4.1.3 Adım 3: Mulliken yük analizi ile Kontakt Mesafeleri (KM)	20
4.1.4 Adım 4: Kuantum Kapasitans Hesaplamalarıyla Tabaka Mesafeleri (TM)	23
4.1.5 Adım 5: Kapasitans ve Akım Hesaplamaları.....	24
4.2 Simetrik Kapasitörler	26
4.2.1 Grafen Kapasitör	27
4.2.2 Grafen Kapasitör ve boşluk kusurları oluşturulması.....	31
4.2.3 Grafen Kapasitör ve ortam dielektrik sabitinin değiştirilmesi	36
4.2.4 Karbon Nanotüp	38
4.2.5 Silisen Kapasitör	43
4.2.6 h-BN kapasitör	45
4.3 Asimetrik Kapasitörler	48
4.3.1 Grafen-silisen kapasitör.....	49
4.4 Çok Tabakalı Kapasitörler	52
4.4.1 Grafen-hBN-grafen kapasitör	53
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	56
6. KAYNAKÇA.....	61

Tablo Listesi

Tablo 1. Çalışılan sistemlerin k-nokta örneklemeleri ve örgü kesme değerleri	19
Tablo 2. Çalışılan sistemlerin Kontak Mesafesi ve Tabaka Mesafesi değerleri	23
Tablo 3. Simetrik Sistemlerin Kuantum, Spesifik ve Gravimetrik Kapasitansları.....	27
Tablo 4. Boşluk Kusurlu Kapasitörler	32
Tablo 5. Dielektrik Kapasitörler	36
Tablo 6. Asimetrik Sistemlerin Kuantum, Spesifik ve Gravimetrik Kapasitansları	49
Tablo 7. Çok Tabakalı Sistemlerin Kuantum, Spesifik ve Gravimetrik Kapasitansları.....	53
Tablo 8. Sistemlerin Kuantum, Spesifik ve Gravimetrik Kapasitansları	59

Şekil Listesi

Şekil 1. Grafen ve Kaynak yakınsama parametreleri	18
Şekil 2. Net/Birikmiş kaynak Mulliken yükleri	21
Şekil 3. Grafen Kontak/Tabaka mesafe değişimleri ile Mulliken yükleri.....	22
Şekil 4. Çalışılan Simetrik sistemler	26
Şekil 5. Grafen Kapasitör.....	30
Şekil 6. Grafen kapasitör-1VC1 Boşluk Kusuru.....	34
Şekil 7. Grafen kapasitör-1VC1 Boşluk Kusuru-Yoğunluklar Sol: NSP Sağ: SP.....	35
Şekil 8. Grafen kapasitör-Dielektrik $10\epsilon_0$	37
Şekil 9. (a) 4x4 KNT (b) 4x4 KNT dik (c) 5x5 KNT Cihaz/Sistem yapıları.....	39
Şekil 10. KNT4x4 Kapasitör.....	40
Şekil 11. KNT5x5 Kapasitör.....	41
Şekil 12. Silisen Kapasitör	44
Şekil 13. h-BN Kapasitör	47
Şekil 14. Çalışılan Asimetrik sistemler	48
Şekil 15. Grafen-Silisen Asimetrik Kapasitör.....	50
Şekil 16. Çalışılan Çok Katmanlı sistemler	52
Şekil 17. Grafen-hBN-grafen Çok Tabakalı Kapasitör.....	54
Şekil 18. Çalışılan sistemler: Simetrik, Asimetrik, Çok Tabakalı kapasitör modelleri	57

ÖZET

Süper kapasitörlerin maliyeti pillerden bir merteye daha yüksektir. Bununla birlikte, oldukça istisnai çevrim ömürleri süper kapasitörleri gelecekteki uygulamaları için umut verici hale getirmektedir. Pillerin daha yüksek enerji yoğunluklarına sahip olmasına rağmen, yüksek güç sağlanması gerektiğinde süper kapasitörler geçici enerji depolama cihazları olarak gerekli hale gelirler. Atomistik simülasyonlar, nanosistemlerdeki yük depolama mekanizmalarını ortaya çıkarmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Nano elektronik cihazların tam olarak anlaşılması, harici bir potansiyel farkı altında iyi bir yük dağılımı ve kapasitans bilgisi gerektirir.

Süper kapasitörün uygulanan potansiyelin değişimine olan yapısal tepkisi, elektrotlardaki yük birikimleri olarak görülmektedir. Proje kapsamında uygulanan potansiyel farkın bir fonksiyonu olarak nano ölçekli kapasitörlerin kuantum kapasitansını hesaplamak için kapsamlı (beş aşamalı süreç) bir yaklaşım geliştirilmiştir. Kapasitans-gerilim ve akım-gerilim eğrileri hem indüklenen yük hem de elektrostatik enerji analizleri ile elde edilmiştir. Önerilen nano ölçekli süper kapasitörler için özellikle kaynak ile tabaka arasındaki (Temas Mesafesi, TM) ve ayrıca tabakalar arasındaki (Katman Mesafesi, KM) ayırma mesafeleri doğru olarak elde edilmelidir. Temel olarak kuantum etkilerinin ortadan kaldırması için kaynak üzerindeki indüklenen yükün en aza indirilmesi hedeflenmiştir. Çalışmamız KM/TM mesafelerinin uygun şekilde alınmasının süper kapasitörler için kuantum kapasitans elde etmede önemini ortaya çıkarmaktadır.

Yoğunluk fonksiyonel teorisi ile birleştirilmiş denge dışı Green fonksiyonlarına dayanan temel ilkeler yaklaşımı analizi ile tek katmanlı grafen, silisen ve altıgen bor nitrid (hBN) gibi düzlemsel ve metalik karbon nanotüp (KNT) tübüler elektrot malzemelerinin simetrik/asimetrik/çok katmanlı süperkapasitör model sistemlerinin kuantum kapasitanslarının bulunmasına ilişkin sonuçlarımız sunulmaktadır. Ayrıca sabit bant yaklaşımı ile de kuantum kapasitans sonuçları bizim yaklaşımımızla karşılaştırmak için elde edildi. Önerilen yaklaşımımızın düzlemsel simetrik sistemler için sonuçları kalitatif bir şekilde başarıyla yeniden ürettiği görülmüştür. Ayrıca, çalışılan düzlemsel sistemlerde kapasitans artışı için bir doygunluk noktası sunabilmekte ve simetrik tübüler sistemler için de sabit bant yaklaşımı ile üretilmeyen anlamlı kapasitans-gerilim eğrileri üretebilmektedir.

Optimal KM/TM değerlerinde simetrik kapasitörler için en yüksek değer Kuantum Kapasitans olarak grafen çift tabaka kapasitörde, Gravimetrik Kapasitans olarak da silisen çift tabaka kapasitörde olmuştur ve sonrasında grafen ve KNT ler gelmektedir. hBN için bir kapasitans beklenildiği gibi bulunamamıştır. Asimetrik ve Çok Katmanlı kapasitörlerde ise kuantum kapasitans değeri kaynağa hangi malzemenin yakın olmasına bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak asimetrik/çok katmanlı kapasitörlerde ilk tabakada kullanılan malzemenin cihazın indüklenen yük dağılımlarında ve kapasitans özelliklerinde belirleyici olduğu görülmüştür. Önerdiğimiz yaklaşım hem çift katman düzlemsel hem de düzlemsel olmayan süper kapasitörlerde çalışabilmekte ve uygulanan potansiyel farkı altında indüklenen yüklerin miktarı ve dağılımının detaylı anlaşılması ile elektrolit iyonlarının adsorpsiyonları için kalitatif bir ölçü olabilmektedir. Dolayısıyla projede geliştirilen yaklaşım kuantum kapasitans üzerinde kalitatif bir açıklama getirebilmektedir.



ABSTRACT

Supercapacitors cost in one order magnitude higher than batteries. However, considerably exceptional cycle lives make supercapacitors promising for their future application. Although batteries have higher energy densities, supercapacitors become essential as temporary energy storage devices whenever high-pulse power supply is required. Atomistic simulations are widely utilized to reveal the insights of the charge storage mechanism in nanosystems. A thorough understanding of nanoelectronic devices requires a good knowledge of charge distribution and capacitance under an external bias potential. The structural response of the supercapacitor to the variation of the applied potential is seen as the charge accumulations on the electrodes.

A comprehensive (five steps procedure) approach has been developed to calculate the quantum capacitance of nanoscale capacitors as a function of applied potential difference. Capacitance- and current-voltage curves were obtained by both induced charge and electrostatic energy analyses. Especially, the separation distances between the lead and the plate (Contact Distance, CD) and also between the plates (Layer Distance, LD) must be accurately estimated for the proposed nanoscale supercapacitors. Basically, it is aimed to minimize the charge on the leads to eliminate the quantum effects. Our work highlights the importance of the appropriate separation spacing in obtaining quantum capacitance for supercapacitors.

We present the results of an *ab initio* formalism based on the non-equilibrium Green's functions combined with density functional theory on the quantum capacitance of planar electrode materials such as single layer graphene, silicene, and hexagonal boron nitride (h-BN) and for tubular structure as metallic carbon nanotube (CNT) supercapacitor symmetric/asymmetric/multilayer model systems. In addition, the quantum capacitance results with fixed band approximation were obtained to compare with our approach. It has been observed that our proposed procedure successfully reproduces the results for planar symmetric systems in a qualitative manner. Furthermore, it can provide a saturation point for capacitance increase in the studied planar systems and can produce meaningful capacitance-voltage curve also for symmetric tubular systems that cannot be produced with the fixed band approach.

For symmetric capacitors at optimal CD/LD values, the highest quantum capacitance value were in the graphene double layer capacitor as Quantum Capacitance, and in the silicene double layer capacitor as Gravimetric Capacitance and followed by graphene and CNTs. A capacitance for hBN was not found as expected. In asymmetric and multilayer capacitors, the quantum capacitance changes depending on which material is close to the source (lead). In general, it has been observed that the material used in the first layer of asymmetric/multilayer capacitors is decisive in the induced charge distribution and capacitance properties of the device. Therefore, the approach developed in the project can provide a qualitative measure on the quantum capacitance as well.

1. GİRİŞ

Proje kapsamında önerilen nano boyuttaki süper kapasitör modelleri için grafen, altıgen bor nitrit (h-BN), silisen (silicene) 2-boyutlu düzlemsel sistemleri ve metalik karbon nanotüp(ler) (CNT) kullanılması ile değişik geometrilere oluşturulan kusursuz (pristine) ve boşluk kusurlu sistemlerinin kapasitans ve enerji/yük depolama yeteneklerinin yoğunluk fonksiyonu tabanlı denge-dışı Green fonksiyonu (NEGF-DFT) yöntemi benzetimi ile araştırılması hedeflenmiştir. Sistemler tanım gereği elektrostatik çift katman kapasitörlerdir ve Faradayik olmayan yapıdadırlar. Ancak yaklaşımımız literatürde bulunan bazı çift katman kapasitör tanımlarından elektrolit ve ayırıcının olmaması ile ayrılmaktadır. Elektrolit elektrot katmanlarında iyon absorpsiyonunu ve ayırıcı ise madde geçişi olmadan iyon transferini sağlamaktadır. Yani önerdiğimiz sistemlerde elektriksel çift katmanlar klasik tanım manasında olmamaktadır. Ancak düzlemsel/tüp tabakalarda değişen uygulanan potansiyel ile indüklenen yüklerin kuantum mekaniği yöntemleri ile hesaplanması sonucu kuantum kapasitans değerleri elde edilmektedir.

Öncelikle literatürde sıkça çalışılan, sistemin yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile hesaplanan durum yoğunlukları fonksiyonu kullanılarak kuantum kapasitans hesaplama yöntemi sistemi özelinde açıklanacak ve kendi önerdiğimiz beş adımlı yaklaşımla proje kapsamında kullandığımız yoğunluk fonksiyonu tabanlı denge-dışı Green fonksiyonu yöntemi benzetimi ile tabakalar/sistemler üzerinde indüklenen yükler ve tabakalar arasında oluşan elektrik alanı ile C_Q hesaplama yöntemi anlatılacaktır.

Sisteme kaynaktan bir voltaj farkı oluşturulmuş $\Delta V = d\mu_\beta / e$ (μ_β : kimyasal potansiyel) ve yükteki değişim $\Delta Q = Q(V + \Delta V) - Q(V)$ ölçülmüştür. Böylece yük miktarları Mulliken popülasyonu analizi ile kuantum kapasitans hedef sistemlerde hesaplanmış olmaktadır. Benzer şekilde ilgili atomlar üzerindeki indüklenmiş yük yoğunluklarının ve elektrostatik potansiyellerin değişimleri çalışma sırasında hesaplanmaktadır. Ayrıca tabakalar arasındaki bölgede oluşan elektrik alanı yine indüklenmiş potansiyel analizinden elde edilmektedir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Sınırlı fosil yakıt kaynaklarının giderek artan tüketimi ve artan iklim değişikliği, alternatif yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına yönelik vazgeçilmez bir arayış gerektirmiştir. Güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, biyokütle enerjisi biçimindeki kaynaklara bu nedenle büyük önem verilmektedir [Arunachalam ve Fleischer (2008), Ginley vd. (2008)]. Taşınabilir elektronik cihazların yaygınlaşması ve daha iyileşmesi için düşük CO₂ emisyonuna sahip elektrikli araç teknolojilerinin geliştirilmesi, el cihazlarından şebeke çerçevesine kadar değişen boyutlarda enerji depolama cihazları ve besleme sistemleri ihtiyacını beraberinde getirdi. Önemli bir genel ilgi, yüksek enerji/güç yoğunluğuna sahip daha verimli, uygun maliyetli ve gelişmiş elektrik enerjisi depolama cihazlarını araştırmak ve iyileştirmek üzerinedir [Hadjipaschalis vd. (2009)]. Yüksek performanslı şarj edilebilir piller, yakıt hücreleri ve süperkapasitörler, potansiyel olarak umut verici enerji dönüştürme ve depolama cihazları olarak ortaya çıkmıştır [Winter ve Brodd (2004), Nitta vd. (2015)].

Piller ve süper kapasitörler temelde enerji/yük depolama mekanizmaları ve elektrot malzemeleri açısından farklıdır. Aküler ve yakıt hücreleri yüksek enerjili sistemler, kapasitörler ise yüksek güçlü sistemler olarak kabul edilir. Süper kapasitörler (diğer adıyla elektrokimyasal kapasitörler (EC'ler) veya ultrakapasitörler) pillerden bir merteye daha yüksek maliyete sahip olsalar da [Conte (2010)] önemli ölçüde istisnai çevrim ömrü (2-3 merteye daha üstün) süper kapasitörleri gelecek vaat eden sistemler haline getirmektedir. Pillerin daha yüksek enerji yoğunlukları vardır ancak güç iletimi/alımı yavaştır. Süper kapasitörler, yüksek darbeli (pulse power) güç kaynağı yani hızlı şarj/deşarj özellikleri ve yüksek güvenilirliğe ihtiyaç duyulduğunda geçici enerji depolama cihazları olarak gerekli hale gelirler [Conway (1999), Burke (2000), Kötz ve Carlen (2000), Burke (2007), Miller ve Burke (2008), Simon ve Gogotsi (2008), Chen (2017)]. Süper kapasitörlerin diğer bazı tercih edilen yönleri ise düşük ağırlıkları, esnek ambalajları, geniş termal aralıkları ve kolay bakımlarıdır. Forkliftler, yük vinçleri, yakıt hücreli araçlar, elektrikli ve hibrit araçlar [Chu ve Braatz (2002), Du Pasquier vd. (2003), Burke (2010)], rejeneratif otomotiv frenleme, yenilenebilir enerji [Gogotsi ve Simon (2011)], akıllı şebeke yönetimi [Dunn vd. (2011)] ve yük seviyeleme (load leveling) süper kapasitörlerin yüksek akım verebilen güç sağlayıcısı olarak kullanılabileceği potansiyel uygulamalar arasındadır. EC'lerin düşük akım miktarı sağlaması gerektirdiği diğer alanların bazıları şu şekilde sayılabilir: taşınabilir ve esnek elektronik cihazlar [Futaba vd. (2006), El-Kady ve Kaner (2013)], bilgisayar belleği yedekleme, tıbbi elektronik, enerji hasadı vb. [Miller ve Burke (2008)].

Yüksek enerji yoğunluklu lityum iyon piller, katı hal (Faradik indirgenme-yükseltgenme (redoks)) tepkimeleri veya iyon interkalasyonları nedeniyle sınırlı güç yoğunluğuna sahiptirler. Bu nedenle, enerji depolama uygulamaları için zaman zaman sıkıntı yaşayabilirler. Öte yandan, yüksek güç yoğunluklu süperkapasitörler doğal olarak avantajlıdır. Bunun nedeni tepkimeler esas olarak elektrot-elektrolit yüzeyinde bir iyon çift tabakası oluşturarak meydana gelmesidir. Çift katmanlı yük depolaması, elektrostatik çekimden kaynaklanır ve yüzeyde gerçekleşen bir işlemdir. Yük depolama mekanizması temelinde süper kapasitörler (1) elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (Faradaik olmayan), (2) psödokapasitörler (Faradaik olan) ve (3) hibrit kapasitörler olarak üç genel bölüme ayrılabilir.

Birinci sınıfta, yükler kimyasal bağlar oluşmadan/kırılmadan elektrot-arayüzüne dağıtılacaktır. Enerji depolama mekanizması, geleneksel bir elektrolitik kapasitör [Conway (1999)] gibi arayüz boyunca elektrolit iyonları için mevcut geniş yüzey alanında eşit büyüklükte yük ayrımı kavramına dayanmaktadır. Bu nedenle geleneksel bir elektrolitik kapasitördeki aynı temel denklemler süper kapasitörlerin davranışını yönetmektedir. Bununla birlikte spesifik kapasitans ($F\text{ cm}^{-2}$), elektrot ve elektrolit iyonları arasındaki çok büyük spesifik yüzey alanı ve kısa mesafe (nanometre mertebesinde) nedeniyle birkaç merteye derecesinde artar.

Nanobilim alanının sürekli gelişimi, kısa elektron/iyon taşıma mesafelerine ve önemli ölçüde daha fazla yüzey alanına sahip elektrot malzemelerine yol açar. Boyut sınırlamasıyla ortaya çıkan sıradışı yapısal ve elektronik özellikleriyle nanoyapılı malzemeler, yeni elektrot malzemelerinin bulunması için önemli ölçüde ümit vericidir. Böylece, geleneksel kapasitörlerinkinden daha büyük kapasitanslar ve enerji yoğunlukları ve pillerden daha büyük güç yoğunlukları elde edilebilir [Aricò vd. (2005), Liu vd. (2008), Pumera (2011), Yu vd. (2013)a, Gu ve Yushin (2014), Choi ve Yoon (2015), Yu vd. (2015)]. Süper kapasitörün kapasitesi, elektrokimyasal olarak aktif elektrot yüzeyine ne kadar elektrolit iyonunun çekilebildiği ile yakından ilgilidir. Tüm yükler elektrostatik çekim nedeniyle potansiyel çalışma aralığında yüzeyde toplanabilirler. Elektrolit iyonlarının bu biriktirilme prosedürü, uygulanan potansiyelin ters yönde uygulanması ile adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri olarak tersine çevrilebilir. Hiçbir elektrokimyasal tepkime söz konusu olmadığından, süper kapasitörler çok yüksek şarj/deşarj oranlarında çalışabilir ve çok uzun çalışma ömrüne sahip olabilir. Yüksek şarj/deşarj oranlarından dolayıda pillerinkinden bir veya iki kat (merteye) daha yüksek güç yoğunluğu elde edilir. Ayrıca, pillerin şarj/deşarj döngüleri sırasında gösterdiği gibi, aktif maddede herhangi bir şişme süreci gözlemlenmez. Öte yandan süper kapasitörlerin yüksek güç seviyelerine rağmen, bir merteye düşük enerji depolama yoğunluğunun yanı sıra

nispeten yüksek olan etkin eşdeğer seri direnci (ESR) süper kapasitörlerin fizibilitelelerini sınırlandırıcı faktörler olabilir [Simon ve Gogotsi (2008), Burke (2007)].

EC'lerin en yaygın türü olan elektrikli çift katmanlı kapasitör (EDLC), iki elektrotun temel bileşenlerinden ve akım toplayıcılarından, bir elektrolit ve iki elektrotu elektrikselsel olarak izole etmek için bir ayırıcıdan oluşur. Yüksek spesifik yüzey alanı (Specific Surface Area, SSA) ve orta maliyeti ile gözenekli aktif karbon (Activated Carbon, AC) ticari süperkapasitörler için en yaygın kullanılan elektrot malzemesidir. Bir süperkapasitörün depolanan enerji yoğunluğu ($W \cdot h \cdot kg^{-1}$ veya L^{-1} , birim kütle veya hacim başına Watt saat olarak) temelde denkleme göre cihaz voltajı ve kapasitansı ile ilgilidir; $E = 1/2 CV^2$. Bu nedenle, uygulanan potansiyel farkı (veya çalışma voltajı penceresi) EC'lerin genel performansı üzerinde kritik öneme sahiptir. Öte yandan, aşırı potansiyel farkı enerji depolama kapasitesini kritik bir şekilde bastırabilir [Weinstein ve Dash (2013), Eftekhari (2019)]. Maksimum güç yoğunluğu ($W \cdot kg^{-1}$ veya L^{-1}) $P_{max} = V_i^2 / 4R$ ile verilir. Maksimum güç yoğunluğunu sınırlayan direnç değeri, kapasitörün iç bileşenlerinin harici yük direncine katkısıdır ve ESR olarak bilinir.

Yüksek performanslı süperkapasitörler için elektrolitin kararlı potansiyel aralığı olarak yüksek bir çalışma voltajı tercih edilir. Sulu çözeltiler, organik çözücüler ve oda sıcaklığında erimiş tuzlar olarak iyonik sıvılar (Ionic Liquids, IL) [Rogers ve Seddon (2003), Xu ve Angell (2003), Aparicio vd. (2010)] EDLC'ler için kullanılan potansiyel elektrolit sınıfları arasındadır. Bu elektrolit türleri çeşitli çalışma voltaj aralıkları ve yüksek kimyasal/termal kararlılık sağlarlar. Su bazlı elektrolitlerle elde edilen özgül kapasitans genellikle daha yüksektir, ancak suyun termodinamik ayrışmasıyla sınırlı oldukları için tipik olarak 1-2 V civarında dar bir potansiyel penceresine sahiptirler. Organik elektrolit bazlı ticari EC'ler 3 V'a kadar daha yüksek bir hücre voltajına sahiptir ancak düşük bir spesifik kapasitans değeri, yüksek fiyatı ve toksisite sorunu mevcuttur. Sulu olmayan elektrolitler iyi iyonik iletkenliklerine ve geniş çalışma voltaj aralığına sahiptir. Dolayısıyla elektrolitler, ya çalışma voltajını maksimize edecek ya da kapasitans, ESR ve çalışma voltajı arasındaki dengeler göz önüne alınarak dikkatli bir şekilde seçilmelidir.

İkinci sınıfta, elektrot ve elektrolit arasında kimyasal redoks tepkimeleri yük transferi yoluyla gerçekleşir. Bu sınıftaki EDLC'lerin spesifik enerjileri, temelde birincil enerji depolama mekanizması olarak çift katmana bağımlılığıyla ifade edilir. Psödokapasitans süper kapasitörler için yüksek enerji yoğunluğu sorunu için, karakteristik çalışma potansiyellerinde tersine çevrilen Faradaic yüzey redoks prosesleri veya iyon interkalasyon tepkimeleri

depolaması şeklinde bir çözüm olabilir. Yük depolama mekanizması için hızlı ve tersine çevrilebilir yüzey veya yüzeye yakın tepkimeler, ikinci EC grubunu (psödokapasitörler veya redoks süperkapasitörler) oluşturur. Öte yandan enerji yoğunluğundaki bu iyileşme, hızlı şarj/deşarj döngüsünün ve yanıt süresinin değerinin düşmesine neden olur. Bunun nedeni, Faradaik redoks tepkimelerinin yük hareketliliğini arttırması ile şarj etmek için daha uzun süre gerektirmesidir. Ayrıca, geçiş metal oksitleri ve polimerlerinin uygulamaları, yüksek maliyetleri ve sınırlı kararlılıkları nedeniyle sınırlanabilir.

Üçüncü sınıfta, bu iki mekanizma yukarıda ayrı ayrı tartışılırsa, süper kapasitörler hem EDLC'lerin (güç kaynağı olarak) hem de psödokapasitörlerin (enerji kaynağı olarak) avantajlarından yararlanmak için hibrit kapasitörler olarak adlandırılan en son EC türü olarak kompozitler veya asimetrik kombinasyonları olarak üretilir. Süper kapasitörlerdeki enerji yoğunluklarını iyileştirmek için karbon sistemleri, metal oksitler ve iletken polimerler geniş olarak araştırılmıştır [Sivakkumar vd. (2007), Zhang vd. (2008)a, Wu vd. (2010), Chen vd. (2010), Chen vd. (2011)b, Yu vd. (2011), Tang vd. (2012)]. Bu hibrit sistemlerde önemli bir dezavantaj olarak pratik uygulamalarda ileriye dönük olması için yüksek güç yoğunluğunun ve döngü kararlılığının korunması gerekliliğidir. Batarya tipi hibrid süper kapasitör elektrotları, asimetrik hibritlerde olduğu gibi bir süper kapasitör elektrodunun batarya elektroduyla birleştirilmesiyle oluşturulur. Bu konfigürasyon, yüksek çevrim ömrü ve hızlı şarj süreleri ile birlikte süper kapasitörler için yüksek enerji ve piller için yüksek güç gibi gereksinimleri karşılayabilir.

Yapısal geometri geleneksel kapasitörler ve yavaş tepki süresi ise piller üzerindeki sınırlayıcı faktörlerdir. Süper kapasitörler gibi EC'ler, hızlı şarj vedeşarj oranlarında yüksek güç kapasitesi ile çalışabilir ve yüksek çevrim ömrü sergileyebilir. Benzer şekilde, düşük enerji yoğunluğu, hücre başına düşük çalışma voltajı, yüksek kendi kendinedeşarj veya sızıntı [Andreas (2015)] ve üretim maliyeti gibi zorluklar süper kapasitörler üzerindeki sınırlayıcı faktörlerdir. Bununla birlikte, elektronik iletkenlik/iyon taşınımının, kararlı ve yüksek çalışma voltajı aralıklı elektrolitlerin geliştirilmesi, iyon boyutu ve optimum gözenek boyutu arasındaki korelasyonun daha iyi anlaşılması umut verici enerji depolama sistemleri olarak süper kapasitörlerde kapasite artışı sağlayacaktır [Chmiola vd. (2006), Largeot vd. (2008), Huang vd. (2008), Jiang vd. (2011)]. Faradic ve kapasitif elektrotları birleştirmek için hibrit nano yapıları sistemlerin tasarımındaki gelişmeler üstün performansla sonuçlanabilir. Literatürde kapsamlı ve çok sayıda derleme makalesi bulunmaktadır, bunlardan yalnızca birkaçı olarak [Obreja (2008), Sharma ve Bhatti (2010), Sun vd. (2011), Hou vd. (2011), Wang vd. (2012), Jiang vd.

(2013), Gu ve Yushin (2014), González vd. (2016)] verilebilir.

Elektrotlar, EC'lerin enerji ve güç yoğunlukları gibi elektriksel özelliklerini belirlediğinden yük depolama/bırakma açısından EDCL'nin en önemli bileşenidir. Yüksek yüzey alanlarına sahip çeşitli farklı malzemeler, enerji yoğunluğunu artırmaya odaklanarak aynı zamanda yüksek güç yoğunluğunu koruyarak ve yüksek çevrim ömrü elde ederek süper kapasitörler elde edilmesi için incelenmiştir. Literatürde üç temel elektrot malzemesi türü kapsamlı bir şekilde incelenmiştir; bunlar karbon esaslı malzemeler, geçiş metal oksitler ve elektroaktif polimerlerdir. Kısa bir liste şu şekilde verilebilir; gözenekli AC ve kimyasal olarak değiştirilmiş karbon malzemeler [Frackowiak ve Béguin (2001), Nian ve Teng (2002), Zhang ve Zhao (2009), Chen ve Dai (2013)], grafenle aktive edilmiş malzemeler [Stoller vd. (2008), Lv vd. (2009), Wang vd. (2009), Zhang vd. (2010), Liu vd. (2010), Stoller vd. (2011), Chen vd. (2011)a, Yoo vd. (2011), Zhu vd. (2011), Choi vd. (2012), El-Kady vd. (2012)], karbon nanotüpler (KNT) [Niu vd. (1997), An vd. (2001)b, Frackowiak ve Béguin (2002), Baughman vd. (2002), Futaba vd. (2006), Kaempgen vd. (2009), Yu vd. (2009), Izadi-Najafabadi vd. (2010), Hu vd. (2012)], karışık metal oksitler RuO_2 [Hu vd. (2006)], Fe_3O_4 [Cottineau vd. (2006)], NiO [Wang vd. (2008)], MnO_2 [Toupin vd. (2004)] MoO_3 [Brezesinski vd. (2010)], veya polianilinler, polipiroller ve polythiophenes [Rudge vd. (1994), Mastragostino vd. (2001), Mastragostino vd. (2002), Naoi ve Morita (2008)] gibi elektronik olarak iletken polimerler ve benzerleri [Choi vd. (2006), Yang vd. (2007), Dhawale vd. (2013), Murashko vd. (2017)].

Oldukça faydalı araçlar olan atomistik simülasyonlar, nanosistemlerdeki yük depolama mekanizmasını ortaya çıkarmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, uygulanan potansiyel farkın bir fonksiyonu olarak, $V_{\text{bias}} \neq 0$ veya elektrotlar arasında sonlu bir elektrik alanı varlığında nano ölçekli kapasitörlerin kuantum kapasitansını hesaplamak için kapsamlı bir yaklaşım önerilmiştir. Uygulanan potansiyelin değişimine sistem tarafından verilen yapısal tepki, elektrotlardaki yük birikimleri şeklindedir. Böylece uygulanan gerilime bağlı olarak bu sistemlerin kapasitans değerleri elde edilecektir. Düzlemsel tek katmanlı grafen, silisen ve altıgen bor nitrür (h-BN) ve tübüler karbon nanotüp süper kapasitör model sistemleri üzerinde uygulanmıştır. Önerilen tüm modellerde, her iki elektrotta aynı malzemelerden oluştuğu için simetriktir.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Kuantum Fermi gazında, fermiyonların enerji seviyeleri Fermi yerleşim (işgal, occupation) kuralları ile sınırlandırılmıştır. Bu kısıtlamalar, yük taşıyıcılarının içinde buldukları alan üzerinde kısmen perdeleme etkisine neden olabilir. Bu etki, eşdeğer bir devre olarak temsil edilebilir [Luryi (1988)]. Dirençler ve kapasitörler gibi elektrik devresi bileşenleri, elektrokimyasal süreçleri temsil etmek için matematiksel modellerde kullanılır. Ana fikir, basit bir kapasitörle başlamak ve bir elektrot için tam eşdeğer devreye ulaşmak için her seferinde bir tane olmak üzere devre bileşenleri eklemektir. Nihai eşdeğer devre bir iletim hattı olarak bilinir ve dağıtılmış dirençler temelde ESR'yi temsil eder [Celzard vd. (2002), Li vd. (2015)]. Performans özelliklerini tahmin etmek ve süper kapasitörlerin laboratuvar deneyleri için zaman ve maliyetleri azaltmaya yardımcı olmak için, süper kapasitörlerin kantitatif (nicel) modellenmesine olan ilgi özellikle eşdeğer devre modelleri geliştirilmiştir. Enerji/güç yoğunluklarının teorik sınırlarını belirlemek için de nicel modelleme kullanılmıştır [Zheng (2005)]. Bu modeller ayrıca gözenek boyutu, yüzey alanı, ESR ve kapasitans arasındaki korelasyonların da araştırılmasında kullanılmıştır.

Atomik veya moleküler düzey simülasyon yöntemleri, yük/enerji depolamanın altında yatan mekanizmaların anlaşılmasında artan bir rolle kapsamlı bir şekilde geliştirilmektedir. Bu araçların kullanılması, süper kapasitör teknolojisini daha da iyileştirmek için yeni elektrot/elektrolit malzemelerin keşfedilmesinde kaçınılmaz hale gelmiştir. Yük depolama mekanizmaları, yapı-kapasitans ilişkileri, uygulanan elektrot potansiyeline tepki, elektrolit iyonlarının dağılımı/yönelimi ve elektrotlar üzerindeki polarizasyon etkileri gibi deneylerde şu anda kolaylıkla ölçülemeyen birçok fiziksel olguyu tahmin etmek mümkün olabilir [Feng vd. (2009), Vatamanu vd. (2010), Paek vd. (2012), Burt vd. (2014), Zhan vd. (2017)]. Monte Carlo (MC) ve klasik moleküler dinamik (MD), faradaik olmayan süreçlerin araştırılması için en popüler iki teknik arasındadır. Yapı içindeki yeniden düzenlemelere dayalı elektrostatik etkileşimler, katı küre gibi basit modellerin kullanımından hem elektrotlar hem de elektrolitler için iri taneli modellere kadar analiz edilmiştir [Boda vd. (2002), Wang vd. (2007)]. Atomistik modellemenin doğruluğu ve güvenilirliği büyük ölçüde bazı kritik koşullara bağlıdır: (i) elektrot atomları/elektrolit iyonları için kuvvet alanlarının uygunluğu (ii) yük dağılımı/polarize edilebilirlik olarak elektrolit ve elektrot modellerinin uygun seçimi [Merlet vd. (2013)]. Kuantum DFT [Kang vd. (2011), Ozolinš vd. (2013), Song vd. (2018)], klasik DFT [Lee vd. (2012)], sürekli modelleme [Wang ve Pilon (2013)] ve ortak DFT [Petrosyan vd. (2005)], yaygın olarak kullanılan moleküler düzeyde simülasyon teknikleri arasındadır.

3.1 Kuantum Kapasitans

NEGF-DFT yöntemi ile öz-uyumlu olarak elde edilmiş yük yoğunlukları (ΔQ) ile kuantum kapasitansını hedef sistemlerde çalışılmıştır. Kullandığımız yöntem öncelikle iki problu cihazların elektron taşınım özelliklerini bulmak üzerine geliştirilmiştir. Yakınsamanın sağlanması ile kuantum taşınımı nicelikleri olan taşınım spektrumu, iletkenlik durumu, akım-voltaj karakteristikleri (I-V eğrisi) bulunabilir. Kuantum taşınımını elektrokimyasal kapasitans (C-V eğrisi) kavramıyla ilişkilendirmek mümkündür. Kapasitans ve öz endüktans gibi fiziksel özellikler, esasen uygulanan potansiyel farkı altında doğrudan akıştan ziyade indüklenen yükün yeniden düzenlenmesine bağlıdır [Stradi vd. (2019), Biswas vd. (2019), Bogdanowicz vd. (2020)].

Geleneksel kapasitörler için elektrostatik kapasitansın klasik kavramları, malzemenin perdeleme mesafesi malzeme boyutlarıyla karşılaştırılabilir hale geldiğinde yetersiz kalmaktadır [Büttiker (1993), Christen ve Büttiker (1996)]. Bir kapasitöre voltaj uygulandığında, EDLC'ler ve psödokapasitörler için enerji (veya yük) depolama mekanizmaları, sırasıyla elektrot/elektrolit arayüzünde zıt yük birikimleri ve redoks tepkimeleri ile elektrokimyasal çift tabakanın oluşumu olarak açıklanır. Elektrokimyasal kapasitans kavramı, kuantum etkilerini hesaba katmak için vurgulanmalıdır. Değişen uygulama gerilimine elektrolitin tepkisi ile çift katman oluşumundan kaynaklanan kapasitans, elektrostatik çift katmanlı kapasitans (C_{EDL}) olarak tanımlanır. Elektrotların elektronik durumuna herhangi bir bağımlılık yoktur. Ancak yoğunlukla elektrot morfolojisine ve elektrolit ile temas halindeki spesifik yüzey alanına bağlıdır. Kuantum kapasitans ise (C_Q) elektrotların elektronik yapısına dayanır [Luryi (1988), John vd. (2004)]. Elektrot potansiyeli yerel kimyasal potansiyel μ_e ile ilgilidir. Bu nedenle, değişen potansiyel farkı yoluyla μ_e 'deki önemli bir kaymadan kaynaklanan kapasitans ise kuantum kapasitansını ifade eder. Deneysel toplam elektrot kapasitansının hem C_{EDL} hem de C_Q katkısı vardır ve bunlar seri olarak bağlanmış iki kapasitör olarak modellenebilir.

$$\frac{1}{C_{total}} = \frac{1}{C_Q} + \frac{1}{C_{EDL}} \quad (1)$$

Burada C_{total} toplam kapasitans ve C_Q kuantum ve C_{EDL} ise EDL kapasitanslarıdır. Bu kapasitanslardan daha küçük olanı, enerji depolama cihazı olarak C_{total} değeri için sınırlayıcı olanıdır. Metalik elektrotlarda, C_Q beklenildiği gibi çok büyük olabilir, bu nedenle C_{EDL}

muhtemelen sınırlayıcı faktördür. Bununla birlikte, yarı iletken elektrotlarda C_Q , C_{EDL} ' den küçük olduğundan kuantum kapasitansı sınırlayıcı faktörmüş gibi performans özelliklerine sahip olabilir.

Sıfır potansiyel farkı durumunda, yerel kimyasal potansiyel sistem genelinde sabittir. Sol ve sağ elektrotlar arasında bir potansiyel fark ayarlamak, $U=V_L-V_R$, basitçe elektrotların Fermi seviyelerini $eU = e(V_L-V_R)=\mu_R-\mu_L$ (burada μ_L/μ_R sol / sağ elektrot Fermi seviyeleridir ve e elektron yüküdür) olarak değiştirmektir. Gerilim voltajı U pozitif olduğunda, sol elektroda uygulanan potansiyel, sağ elektroda göre daha yüksektir. Bu duruma düz gerilim (forward bias) denir ve negatif yüklü elektronlar sağdan sola hareket ettiği için pozitif bir akım beklenir. Yüklü bir kapasitör, denge dışı durumdadır ve yalnızca harici bir devreye bağlandığında depolanan enerjiyi serbest bırakarak denge durumuna (sıfır gerilim) döner.

Kapasitans, C_{EDL} yük yoğunluğu (σ , birim SSA veya elektrot kütlesi başına normalize edilmiş) ve yerel elektrostatik potansiyel (ϕ), arasındaki ilişkiden elde edilebilir. Yani $C=\sigma/\phi$ integral kapasitans olarak veya yük yoğunluğu ve yerel potansiyel değişimleri arasında $C=d\sigma/d\phi$ diferansiyel kapasitans olarak. Diferansiyel kapasitans, elektrot yapısının uygulanan değişken potansiyel farkına tepkisini ifade eder. Hem deneylerde hem de modellemede yaygın olarak kullanılır ve düşük frekanslı empedans spektroskopisi [Lockett vd. (2008)] kullanılarak ölçülebilir. Aynı şekilde, kuantum kapasitans, C_Q da elektrot üzerinde $e d\phi$ değişiminde yük yoğunluğu ve yerel potansiyel değişimleri ile ifade edilir ve $C=d\sigma/d\phi$ olarak tanımlanır.

3.2 Sabit Bant Yaklaşımı: DFT DOS ile Kuantum Kapasitans Bulunması

Kuantum kapasitans, iki boyutlu (2B) malzemelerdeki durum yoğunlukları fonksiyonu (DOS) ile ilgili yük davranışını belirtmek için genel bir fiziksel nicelik olarak adlandırılır [Luryi (1988)]. Metallerdeki elektronlar, elektron gazı modelinde bir kuantum kuyusu içinde hapsedilmiş bir 2B elektron gazı olarak düşünülebilir. Bu nedenle böyle bir 2B elektron gaz sistemi yük alırken Fermi enerji (E_F) seviyesinde/civarındaki elektronik durumlar kuantum kapasitansa atfedilir. Elektronik yapının elektron yükleme sürecinden etkilenmediği, değişmeden kaldığı varsayımı dahilindeki duruma sabit bant yaklaşımı denir. Bu nedenle elektrotun elektronik yapısının doğrudan hesaplanması EDLC'de kuantum kapasitansı (C_Q) elde etmek için alt yatan yoldur. Durulma (relaxed) bant yaklaşımında ise elektrot yük almasını takiben, elektrotun elektronik yapısı tamamen optimize edilir. Böylelikle, yeni yük durumuna göre

güncellenmiş elektronik bant yapısının arayüz boyunca yerel elektrostatik potansiyele katkısı doğrudan hesaba katılmış olur ve deneysel sonuçlar ile daha fazla tutarlılık elde edilebilir [Radin vd. (2015)]. Bant yapısı değişimi hesaba katıldığında sonuç daha doğru olsa da sabit bant yaklaşımı yeterince iyi ve hızlı sonuç verdiğinden geniş olarak kullanılmaktadır. E_F etrafındaki bulunan elektron durum yoğunlukları, orantılı olarak kuantum kapasitans için belirleyicidir. DOS yük yükleme sırasında etkilenmediğinden, harici potansiyel (uygulanan voltajı farkı, V_{bias}) elektrokimyasal potansiyeli (μ), $e\phi$ (ϕ , yerel elektrostatik potansiyel) kadar kaydıracaktır. Elektrot üzerindeki elektron yoğunluğu (n) alınarak, ϕ değiştiğinde sistemde oluşan fazlalık yük yoğunluğu σ aşağıdaki formül olarak ifade edilebilir [Paek vd. (2012)]:

$$\sigma = e(n_0 - n_\mu) = e \int_{-\infty}^{\infty} D(E)[f(E) - f(E - e\phi)] dE \quad (2)$$

burada $D(E)$ hesaplanan elektronik DOS, $f(E)=1/(1+\exp(E/k_{BT}))$ elektronların Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ve E ise E_F 'ye (Fermi enerjisine) göre göreceli enerji ve e de temel (elektron, $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C) yüküdür. 0 ve μ alt simgeleri sırasıyla potansiyelsiz ve potansiyel durumlarını belirtir. Kapasitans tanımına göre, türev $dQ/d\phi$ C_Q 'ye eşittir. Kuantum kapasitansı C_Q daha sonra şu şekilde verilir:

$$C_Q = \frac{d\sigma}{d\phi} = e^2 \int_{-\infty}^{\infty} D(E)F_T(E - \mu)dE \quad (3)$$

burada $d\sigma$ (veya dQ) ve $d\phi$ sırasıyla yük yoğunluğunun (yükün) ve yerel potansiyelin değişimlerini ifade eder. Ayrıca termal genişleme fonksiyonu $F_T(E)=-df/dE$ şu şekilde tanımlanır:

$$F_T(E) = -\frac{df}{dE} = \frac{\text{sech}^2((E)/2k_{BT})}{4k_{BT}} \quad (4)$$

burada k_B Boltzmann sabitidir, $k_B=1,38 \times 10^{-23}$ m² kg s⁻² K⁻¹ ve sıcaklık T oda sıcaklığı olan 300 K olarak ayarlanmıştır.

$$C_Q = \frac{e^2}{4k_{BT}} \int_{-\infty}^{\infty} D(E)\text{sech}^2\left[\frac{E - \mu}{2k_{BT}}\right] dE \quad (5)$$

DOS ve kuantum kapasitans arasındaki korelasyondan bahsedildiği gibi, bu formülasyon

grafen ve grafen benzeri/türevleri gibi 2B malzemelerin çalışmalarında yaygın olarak uygulanmıştır [Ponomarenko vd. (2010), Yu vd. (2013)b, Wood vd. (2014), Zhan vd. (2015), Yang vd. (2015)]. Hedef sistemlerinin DOS hesaplamaları yapılmış ve elde edilen veri ile kuantum kapasitansları bulunmuştur. Hesaplamamızda ϕ 'nin değişim aralığı -1,5 ila +1,5 V olarak alınmıştır.

3.3 Potansiyel Farkı Yaklaşımı: NEGF+DFT ile Kuantum Kapasitans Bulunması

Proje kapsamında kullanılan yöntem yukarıda bahsedilen yaklaşımdan yük yoğunluğu değişiminin uygulan bir potansiyel farkı ile bulunması ile farklılaşır. Denge dışı Green fonksiyonu teorisi (non-equilibrium Green's function, NEGF), gerçek uzay yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) formalizmi ile birleştirilmiştir [Büttiker (1993), Christen ve Büttiker (1996), Jauho vd. (1994), Taylor vd. (2001), Brandbyge vd. (2002), Qian vd. (2007)]. Bu ilkeler formalizminde, uygulanan potansiyel fark altındaki açık sınır koşulları, atomistik simülasyonlarla, denge dışı bir durumda ($\mu_L \neq \mu_R$) olduğu gibi uygun şekilde (yani, yüklü bir kapasitör içinde) işlenebilir.

Sol (L), sağ (R) iki yarı sonsuz uç (akım toplayıcılar, kaynak) ve merkezi saçılma bölgesi (C) bölümleri olarak ilgilenilen sistemi tanımlar. L ve R' nin, saçılma bölgesine kaynak uzantılarını ifade ettiği L ve R'nin yarı-sonsuz kaynakların geri kalanına bağlanması, öz enerjiler, Σ_L ve Σ_R ile ifade edilir. Yoğunluk matrisi ile tanımlanan elektronların dağılımı, sonsuz sistemin Green fonksiyon matrislerinden elde edilebilir. Hem saçılma hem de bağlı durumlar, yük yoğunluğunun öz-uyumlu hesaplanabilmesi sayesinde işlenebilecektir.

Atomların elektronik durumları, atomik yörüngelerin doğrusal kombinasyonu olarak tanımlanabilir. Hartree potansiyeli V_H , kaynak ve saçılım bölgesi arayüzünde kaydırılacağı için, sistemin Kohn-Sham öz durumları bu temel baz seti ile ifade edilir [Brandbyge vd. (2002), Pomorski vd. (2004)]

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_v c_{iv} \phi_v(\mathbf{r}) \quad (6)$$

burada v ; s, p_x , p_y , p_z , ... yörüngelerine karşılık gelmektedir. Daha sonra Kohn-Sham denklemi standart bir matris problemine dönüştürülebilir.

$$H_{\mu\nu}c_{i\nu} = \epsilon_i S_{\mu\nu}c_{i\nu} \quad (7)$$

$H_{\mu\nu}$ ve $S_{\mu\nu}$, sırasıyla farklı konumlarda bulunan yörüngeler arasında Hamiltoniyen ve örtüşme matris elemanlarını temsil eder. Elektron doluluğu ve yük yoğunluğu hakkındaki bilgiler gerçek uzay yoğunluğunu $\rho(\mathbf{r})$ hesaplamak için kullanılan D yoğunluk matrisinde bulunur.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \hat{D}_{\mu\nu} \phi_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (8)$$

İki akım toplayıcı arasında uygulanan potansiyel farkı, düşük potansiyelden yüksek potansiyele bir elektron akışı oluşturur. Bu nedenle, değişmeyen elektrokimyasal potansiyel farkı, sabit bir denge durumu akımına yol açar. Her (L/R) kaynaktan gelen elektron yoğunlukları ayrı ayrı eklenir ve merkezi saçılma bölgesinin elektron yoğunluğunu oluşturur. Yoğunluk matrisi L ve R kısımlarına ayrılır ve aşağıdaki gibi verilir:

$$\hat{D}_{\mu\nu} = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \left[\rho_{\mu\nu}^L(\epsilon) n_F^L(\epsilon - \mu_L) + \rho_{\mu\nu}^R(\epsilon) n_F^R(\epsilon) \right] \quad (9)$$

burada $n_F^L(\epsilon - \mu_L)$, Fermi-Dirac dağıtım fonksiyonudur ve $\rho_{\mu\nu}^L(\epsilon) = \sum_l c_{\mu} c_{\nu}^* \delta(\epsilon - \epsilon_l)$, sol elektrot için spektral yoğunluk matrisidir. Spektral yoğunluk matrisi daha sonra şu şekilde ifade edilir:

$$\rho_{\mu\nu}^L(\epsilon) = \frac{1}{\pi} [\mathbf{G}(\epsilon) \Gamma_L(\epsilon) \mathbf{G}^{\dagger}(\epsilon)]_{\mu\nu} \quad (10)$$

Γ_L genişleme fonksiyonudur ve $\Gamma_L(\epsilon) = i[\Sigma_L(\epsilon) - \Sigma_L^{\dagger}(\epsilon)]/2$ olarak tanımlanır. NEGF-DFT formalizmi hem $H(D)$ hem de D matrislerini öz uyumlu bir şekilde hesaplar. NEGF teorisi iki problu geometri için yoğunluk matrisini şu şekilde verir:

$$\hat{D} = \frac{-i}{2\pi} \int d\epsilon G^<(\epsilon) = \frac{-i}{2\pi} \int d\epsilon G^R \sum^< G^A \quad (11)$$

$G^{R,A}$ gelişmiş (advanced) ve geciktirilmiş (retarded) Green fonksiyonlarını enerjinin (ϵ) ve sistemin daha az öz enerjisi (lesser self energy) $\Sigma^< = -2i\text{Im}(n_F^l \Sigma^l + n_F^r \Sigma^r)$ fonksiyonu olarak gösterilmektedir. Burada $\Sigma^{l,r}$ sırasıyla sol ve sağ elektrotlara bağlılıktan (coupling) kaynaklanan öz enerjiyi ve $n_F^{l,r}(\epsilon)$ ise karşılık gelen elektron dağılım fonksiyonunu temsil eder.

Bu da elektrotların doldurulmuş öz durumlarının bilgisini vermektedir. Sonlu fakat çok büyük (sol ve sağ kaynaklara bağlı olarak) bir ağıta sahip olduğundan, G^R , Hamiltoniyen Ψ^i 'nin öz durumları ve enerjileri (ϵ) cinsinden ifade edilebilir:

$$G^R(\epsilon) = [H - \epsilon S - \Sigma_l - \Sigma_r]^{-1} \sim \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_n \frac{|\Psi^n\rangle \langle \Psi^n|}{\epsilon - E_n - i\eta} \quad (12)$$

Öz-uyumluluk sürecini takiben denge durumu yoğunluk matrisini elde ettikten sonra, taşıma spektrumu, iletkenlik ve akım gibi çeşitli fiziksel büyüklükler kolayca hesaplanabilir. Verilen bir ϵ enerjisindeki toplam kuantum iletim (transmission) fonksiyonu $T(\epsilon)$, bu enerjiye sahip tüm durumların toplamından elde edilir:

$$T(\epsilon) = Tr[t^\dagger t](\epsilon) \quad (13)$$

burada $t(\epsilon)$, iletim genlik matrisidir ve şu şekilde ifade edilir:

$$t(\epsilon) = (Im[\Sigma_R](\epsilon))^{1/2} G(\epsilon) (Im[\Sigma_L](\epsilon))^{1/2} \quad (14)$$

İletkenlik, G ise Landauer [Landauer (1970)] formalizmine göre aşağıdaki gibi verilir:

$$G(\epsilon) = G_0 T(\epsilon) = \frac{2e^2}{h} T(\epsilon) \quad (15)$$

Son olarak, potansiyel farkı altında denge durumundaki akım, Landauer-Büttiker formalizmine [Büttiker vd. (1985)] göre şu şekilde tanımlanır:

$$I_\sigma = \frac{e}{h} \int_{\mu_R}^{\mu_L} T_\sigma(\epsilon) [n_F^L - n_F^R] d\epsilon \quad (16)$$

σ spin yukarı ve aşağı durumlarını belirtir.

3.4 Model ve Yöntem

Bir kapasitörün iletken plakalarında (katmanlarında) zıt işaretli Q yükünün biriktirilmesi, şarj işlemi sırasında enerjiyi depolamak için temel mekanizmadır. Dengesiz durumda olduğu için kapasitör katmanları arasındaki yük ayrımı, kuantum kapasitansını tahmin etmek için kullanılan yöntemle gerçekleştirilmelidir. Kapasitörün bu dengesiz hali, boşaltma (deşarj) işlemi sırasında enerjisini harici bir devreye bağlanması yolu ile serbest bırakarak denge durumuna getirilebilir. Böylece nano ölçekli paralel katmanlı kapasitör modelimizdeki yük ayrımı kapasitör uçlarına bir potansiyel farkı V uygulanarak elde edilir. Cihaza herhangi bir yük aktarımı olmadığından, uygulanan potansiyel farkına bir tepki olarak hem kaynak yüzeylerindeki hem de katmanlardaki indüklenen yüklerin yeniden düzenlenmesi ile birlikte toplam yük korunur. Uygulanan potansiyel farkı altındaki bu indüklenmiş yük bölgeleri, bir çift katman oluşturmak için elektrot-elektrolit arayüzünde olası yük birikim (elektrolit veya redoks tepkimelerinden iyon adsorpsiyonu/desorpsiyonu) miktarının kalitatif bir ölçüsü olarak değerlendirilebilir. Bu nedenle bu indüklenen yükler, Bölüm *Kuantum Kapasitans* da verildiği gibi kullanılabilir.

Ayrıca, katmanlarda indüklenen zıt yükler hedef model sistemlerimizde, akım toplayıcılarına (kaynaklar) ve düzlemsel/tübüler katmanlara dik olarak veya hizalanmış tüp eksenine paralel bir elektrik alanı ($E=\sigma/\epsilon$, burada $\sigma=Q/\text{Alan}$ yük yoğunluğudur) oluşturur. Buna göre üretilen elektrik alanı, kapasitörün enerji depolamasına izin verir ve elektrik alanın gücü depolanan yük miktarı ile orantılıdır. DFT tabanlı NEGF hesaplamaları olan bir kuantum yaklaşımından, elektrotlar arasında depolanan yükler ve üretilen elektrik potansiyeli farkı başarılı bir şekilde elde edilir. QuantumATK, bir potansiyel farkı altında açık kuantum sistemleri için indüklenen yük yoğunluğunu öz-uyumlu bir şekilde hesaplama işlevine sahiptir. Model nano ölçekli paralel katmanlı kapasitör [qua ()a] hedef sistemlerimizi iki yarı sonsuz altın (Au111) kaynak arasına mesafeler açısından "düzgün" (Bkz. Bölüm BULGULAR VE TARTIŞMA Adım 3 ve 4) şekilde yerleştirerek iki problu cihazları oluşturduk. Cihaz sistemleri, her iki tarafta da katmanlı yapılar aynı olacak şekilde simetrik olduğu gibi her iki tarafta farklı yapılar yani asimetric olabilecektir. Elde edilen iki problu [Stradi vd. (2016)] sistemler Şekil 18 'de verilmiştir. Elektronik taşınım hesaplamaları NEGF-DFT yöntemi (Bkz. Bölüm *Potansiyel Farkı Yaklaşımı: NEGF+DFT ile Kuantum Kapasitans Bulunması*) kullanılarak QuantumATK programında [qua ()b, Smidstrup vd. (2020)] uygulandığı gibi gerçekleştirildi. Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) değişim-korelasyon fonksiyoneli [Perdew vd. (1996)] ile genel gradyan yaklaşımı (GGA), çift zeta tipi (DZP) temel baz seti ve norm korunmuş psödopotansiyeller

(PP'ler) ile birlikte kullanıldı. Elektrotların diferansiyel Q_C 'nin hesaplanması için hem öz-uyumlu yük yoğunluğu (diferansiyel elektron yoğunluğu) hem de elektrostatik potansiyel enerjisi (elektrostatik fark potansiyeli) gerekli iki veridir. Nihai amaç olarak C-V (ve ayrıca I-V) eğrilerini elde etmeye yönelik kapsamlı hesaplama prosedürümüz beş adımdan oluşur ve Bölüm BULGULAR VE TARTIŞMA' da ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

3.4.1 İndüklenen (Mulliken) yük analizi ile kuantum kapasitans

Basit bir yaklaşım olarak, ilk önce uygulanan dış potansiyele yanıt olarak kutuplanmış (polarized) katman atomlarında indüklenmiş (Mulliken) yük popülasyonlarının ortaya çıkmasına odaklanacağız. Kuantum kapasitansını araştırmak için hesaplamalar sıfır ila $V_{\max-bias}$ aralığında, ΔV aralıklarla sıfır potansiyelli cihaz yapılandırmasından başlayarak gerçekleştirilir. Atomik yük durumlanmaları uygulanan her sıfırdan farklı potansiyel için, her birindeki net Mulliken yükünü ($\Delta Q=Q(V+\Delta V)-Q(V=0)$) hesaplamak için sıfır potansiyelli durumdan çıkarılacak şekilde normalize edilir. Her kafes (grid, ızgara) noktasında taşıma yönü boyunca alan başına indüklenen yoğunluklar (şekillerde n_z), taşıma dışı yönlerdeki entegre yoğunluklar kullanılarak bulunur (Bkz. Şekil 5c, Şekil 10c, Şekil 11c, Şekil 12c ve Şekil 13c; maksimum potansiyel $V_{\max-bias}$ değeri için). Benzer şekilde, indüklenen elektrostatik potansiyel (şekillerde V_z) taşıma yönü (z-yönü) boyunca ortalama potansiyeli bulmak için hesaplandı. Daha sonra, katmanlar arasındaki elektrik alan, mesafeye göre değişen indüklenen potansiyeli bir polinom $E=V/z$ 'ye fit edilerek bulunabilir. Nanokapasitörün kapasitansı indüklenen yüke karşı potansiyel grafiğinin, doğrusal bir grafiğe fit edildikten sonra eğiminden elde edilebilir ($\Delta Q-\Delta V$ için Şekil 5d, Şekil 10d, Şekil 11d, Şekil 12d ve Şekil 13d). Bu hesaplamalar bize aynı zamanda elektrotlar üzerindeki yüklerin dağılım profilini de sağlar.

3.4.2 Elektrostatik enerji analizi ile kuantum kapasitans

Mulliken yük analizinde, sol/sağ katmanın yüzeylerindeki tüm elektronların aynı potansiyeli gösterdiği varsayılır. Ancak elektron yoğunluğunun bir kısmının sonlu elektrik alanı olan bölgede bulunduğu bilinen bir gerçektir. Bu nedenle, elektrostatik enerji analizi, kapasitans hesaplamasında daha doğru kabul edilir. Böylece ikinci olarak, elektrostatik potansiyel enerjisi U 'nun uygulanan potansiyel V 'nin bir fonksiyonu olarak değerlendirilmesine dayanan daha genel ve doğru bir ilk ilkeler yöntemi uygulanmıştır.

$$U(V) = 1/2 \int \delta v(r, V) \delta n(r, V) dr \quad (16)$$

burada δv indüklenen elektrostatik potansiyeldir (Hartree fark potansiyelinden hesaplanır) ve δn ise indüklenen yük yoğunluğudur. İndüklenen yük yoğunluğu ve elektrostatik potansiyel, yukarıda Bölüm 3.4.1 'de açıklandığı gibi zaten elde mevcuttur. Katmanlar arasındaki bölgedeki elektrik alanı da, indüklenen elektrostatik potansiyele polinom fit edilmesinden hesaplanır. Elektrostatik potansiyel, elektrik alanın sıfır olduğu yerde düz çizgi (eğri eğimi sıfır) halinde elde edilir. Daha sonra, kapasite $U(V)=CV^2/2$ ilişkisine bir parabol fit edilmesiyle elde edilebilir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Grafen, silisen ve altıgen bor nitrür (h-BN) gibi atomik olarak ince katmanlı düzlemsel ve karbon nanotüp sistemleri gibi tübüler malzemelerde kuantum kapasitans hesaplamaları için bir ilk ilkeler formalizmi (DFT+NEGF) kullanarak elde ettiğimiz sonuçlarımızı sunuyoruz. Bu olası yük/enerji depolama cihazlarının kapasite değerleri katmankarda birikmiş net Mulliken yükünden elde edilmiştir. Cihaz üzerinde, yalnızca katman ayırma mesafeleri ve yüzey topolojisi gibi geometrik hususlardan kaynaklanan sıfır olmayan ve uygulanan voltajın değişimi sırasında korunan bir net yük mevcuttur. Bununla birlikte uygulanan potansiyel farkına bir tepki olarak meydana gelen sistemdeki yüklerin indüklenme ile yeniden düzenlenmesi cihazı elektrostatik yük depolamaya uygun hale getirir. Verilen sonuçlardaki simetrik katmanların yük değerlerindeki az da olsa gözlenen dengesizlik, katmanlar arasındaki yük atlamaları için bir gösterge olabilir.

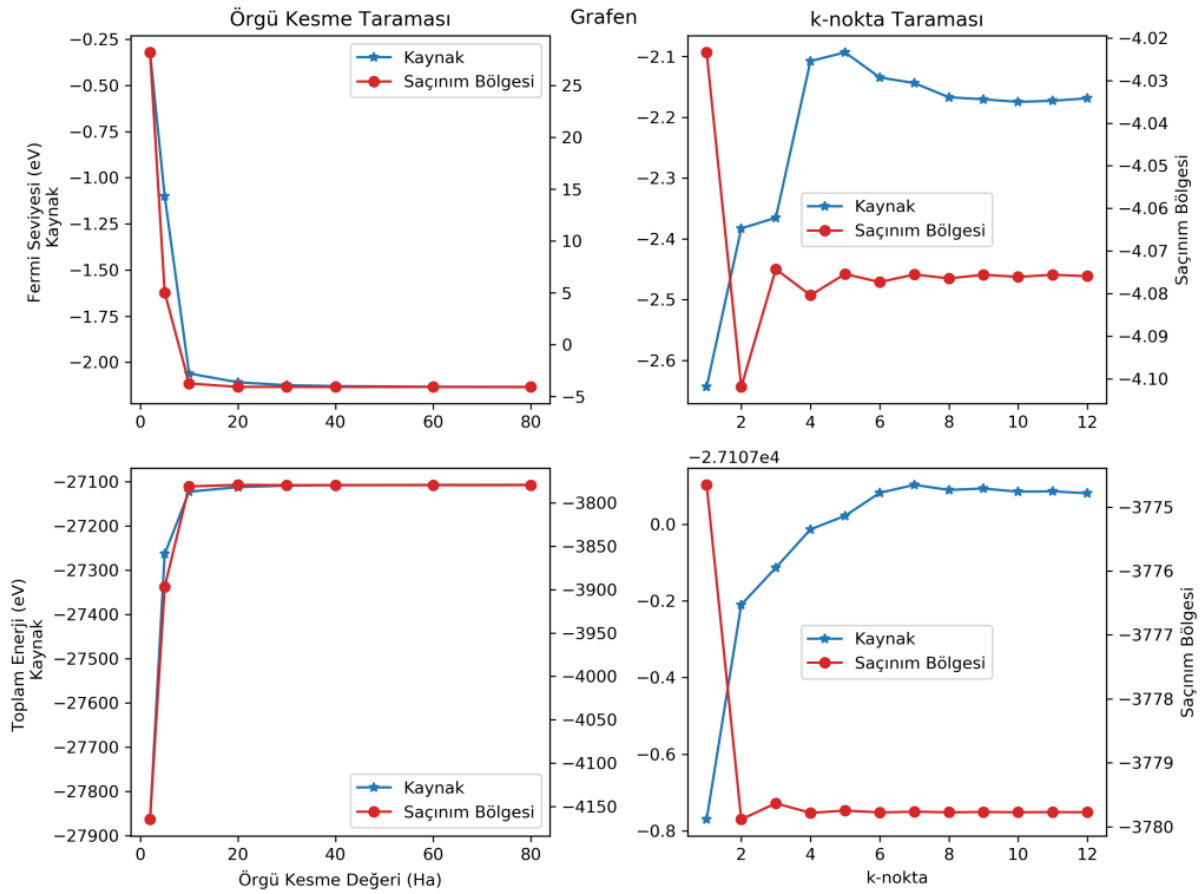
4.1 Geliştirilen Beş Adımlı Hesaplama Süreci

Her potansiyel farkı değerinde elde edilen yük değerleri, uygulanan potansiyelin yük birikimi üzerindeki etkisini belirgin bir şekilde yorumlamak için sıfır potansiyel değerlerine göre normalleştirilir. Sunulan sonuçlarda, sıfır potansiyel değerine göre normalizasyon yoluyla elde edilen yük değerleri kullanılmıştır. Hem “İndüklenen Yük” hem de “Elektrostatik Enerji Analizi” ile nihai hedef olan C-V ve I-V eğrilerini elde etmek için geliştirdiğimiz hesaplama sürecimiz beş adımdan oluşur ve aşağıda verilmiştir.

4.1.1 Adım 1: Yakınsama parametrelerinin bulunması

Brillouin bölgesi (BZ) örnekleme için tüm sistemlerin hesaplanmasında taşınım yönündeki (z-yönü) k-noktaları (k-points) 100 olarak alınmıştır. Bu kadar yoğun bir k-nokta örneklemesinin nedeni, elektrot ve merkezi saçılma bölgesi arasındaki Fermi seviyelerinin eşleştirilmesi gerekliliğidir. Taşınım dışı yönler (x- ve y-yönleri) için makul ölçüde yakınsayan k-noktalarını ve ayrıca hem elektrot hem de merkezi bölgeler için atom yörüngelerinin baz seti fonksiyonları için optimal kafes örgüsü kesme değerini (grid mesh cutt-off) elde etmek de kritiktir. Aksi takdirde hesaplamalar fiziksel olarak tutarlı olmayan veya yanlış sonuçların elde edilmesine yol açabilir. Bu nedenle, Fermi seviyesi ve toplam enerji değerleri için her hedef sistemde kafes örgüsü kesme değeri ve k-nokta taraması gerçekleştirdik. Hem elektrot hem

de merkezi bölge için optimal k-noktaları ve örgü kesme değerleri elde edildikten sonra, hesaplamaların geri kalanı için Monkhorst-Pack (MP) [Monkhorst ve Pack (1976)] yöntemi kullanılarak BZ örnekleme gerçekleştirildi. Tüm sistemler için hem akım toplayıcı bölgesi hem de tabaka/sistem bölgeleri için “Fermi Seviyesi ile Kesme”, “Toplam Enerji ile Kesme”, “Fermi Seviyesi ile k-nokta”, “Toplam Enerji ile k-nokta” grafikleri elde edilmiştir. Örnek olarak grafen sistemi için bu grafikler Şekil 1 de verilmiştir. Ayrıca çalışılan tüm nano ölçekli kapasitör modelleri için elde edilen ve simülasyonlarda kullanılan bu değerler tablo halinde Tablo 1 de sunulmuştur.



Şekil 1 Grafen ve Kaynak yakınsama parametreleri Akım toplayıcı (Kaynak) ve tabaka bölgeleri için Fermi seviyesi ve Toplam Enerji değerlerinin Örgü Kesme ve k-nokta değerlerine göre değişimleri.

Tablo 1 Çalışılan sistemlerin k-nokta örneklemeleri ve örgü kesme değerleri

Sistem	Sistem Adı	k-nokta	Örgü Kesme (Hartree)	
Simetrik	Grafen AA	Au/G-G/Au	6x6x100	70
	Grafen AB	Au/G-G'/Au	6x6x100	70
	KNT4x4	Au/KNT4x4-KNT4x4/Au	6x6x100	60
	KNT5x5	Au/KNT5x5-KNT5x5/Au	6x6x100	60
	Silisen	Au/S-S/Au	3x3x100	70
	h-BN AA	Au/hBN-hBN/Au	4x4x100	70
	h-BN AB	Au/hBN-hBN'/Au	4x4x100	70
Asimetrik	grafen_h-BN	Au/G-hBN/Au	6x6x100	70
	h-BN_grafen	Au/h-BN-G/Au	6x6x100	70
	grafen_silisen	Au/G-S/Au	6x6x100	100
	silisen_grafen	Au/S-G/Au	6x6x100	100
	h-BN_silisen	Au/h-BN-S/Au	6x6x100	100
	silisen_h-BN	Au/S-h-BN/Au	6x6x100	100
Çok Tabaka	grafenAHA	Au/G-h-BN-G/Au	6x6x100	70
	h-BNAGA	Au/h-BN-G-h-BN/Au	6x6x100	70
	grafenAHHA	Au/G-h-BN- h-BN-G/Au	6x6x100	70

4.1.2 Adım 2: Sistemlerin Elektronik Bant yapıları ve Durum Yoğunluğu fonksiyonlarının bulunması

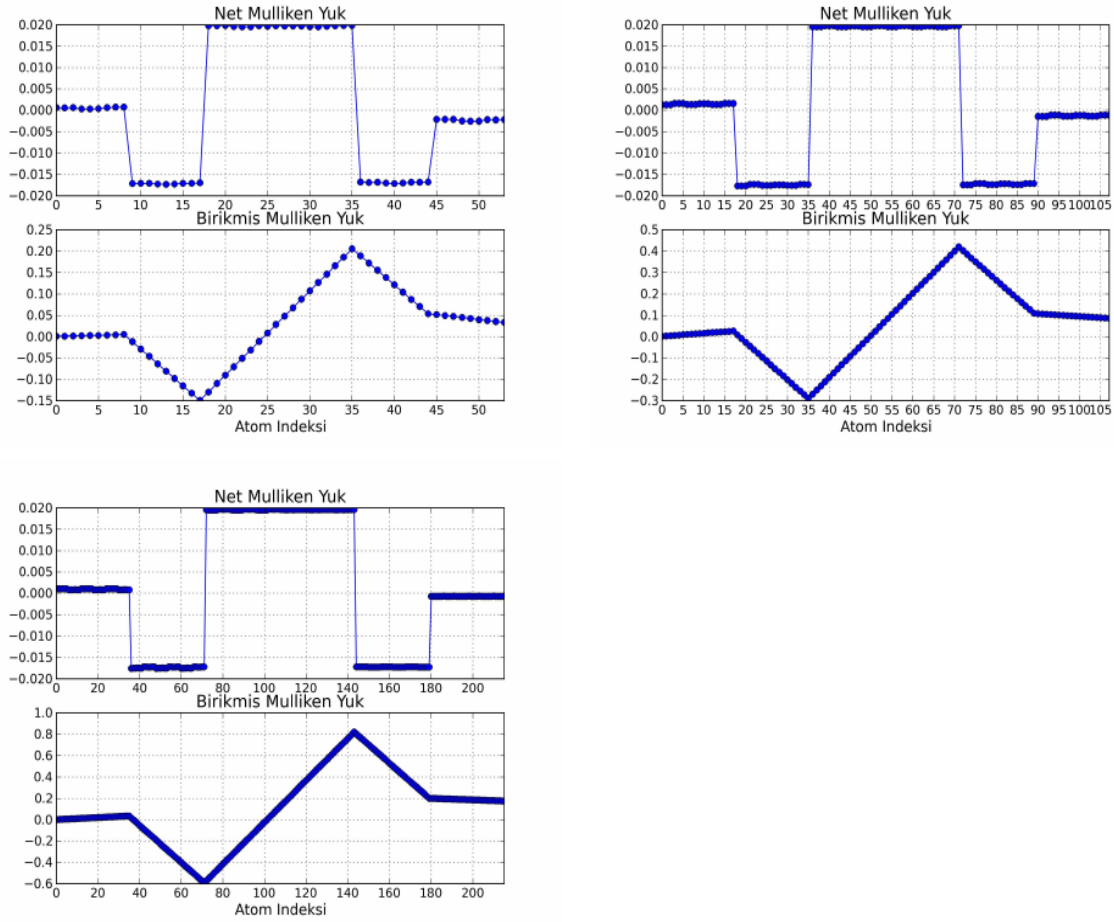
Çalışılan sistemlerin tek ya da daha fazla tabaka olarak (kaynak olmadan izole hali ile) kapasitans modellerindeki atom sayıları ile gerektiğinde periyodik sınır koşulları göz önüne alınarak spin kutuplanmamış ve/veya spin kutuplanmış elektronik bant yapı ve DOS grafikleri hesaplanmıştır. Her iki katman dahil edildiği durumda merkezi bölgenin bant yapısı ve DOS grafiği katmanlar arasındaki zayıf etkileşim nedeniyle birbirine göreceli olarak küçük bir kayma dışında bu iki katmanın benzer katkılarının birleşimidir. Dolayısıyla merkezi (saçınım) bölgenin sadece bir katmanı bant yapıları ve DOS grafikleri geometri optimizasyonunu takiben hesaplandı. Sistemler, QuantumATK'da uygulanan "Fast Inertial Relaxation Engine" algoritması kullanılarak en iyilenmiş (optimized) enerji durumuna getirildi. Taşınım boyunca (z-yönü) tabakaların periyodik sınır koşullarındaki eşleniği arasındaki etkileşimler durumu, büyük boşluk mesafeleri uygulanarak ortadan kaldırılmıştır. Tek katman için tetrahedron yöntemi kullanılarak öz-uyumlu olmayan DOS hesaplamaları yapılmıştır. Her sistem için k-noktalarının sayısı, Tablo 1 de verilen taşınım dışı yönlerdeki yakınsama parametrelerin on katıdır. Bant yapısı hesaplamaları, mümkün olduğunda yüksek simetri noktalarında, diğer durumlarda ise uygun olan x-, y- ve z-yönleri için gerçekleştirildi. Her bir k-noktası için tam özdeğer çözümleri için QuantumATK'da varsayılan yöntem uygulanmıştır. Elde edilen bant ve DOS grafikleri literatürle uyumludur. Elde edilen DOS verileri sabit bant yaklaşımı (Bölüm

3.2) ile kuantum kapasitans hesaplanmasında kullanılacaktır.

4.1.3 Adım 3: Mulliken yük analizi ile Kontak Mesafeleri (KM)

Değişen kontak/katman ayırma mesafelerinin beklenen kapasitans davranışından tuhaf sapmalara neden olduğu görülmüştür. Bu anlaşılabilir bir şekilde, olası tünelleme etkisi veya karşılıklı yük indüksiyonları (eğer yük transferleri değilse) nedeniyle kapasitans üzerindeki potansiyel kuantum etkilerinin bir göstergesidir. Perdeleme etkileri ayrıca fazla yükün ideal metal yüzeyde tutulmasına da yol açabilir. Kaynak uzanımının saçınım bölgesinin bir parçası olarak bir metal kontağı kapasitansı dikkate alınmamalıdır. Bu nedenle, önemli bir husus olarak, kaynak ile katman arasındaki mesafe (temas mesafesi) ve ayrıca katmanlar arasındaki mesafe (katman mesafesi) bu önerdiğimiz nano ölçekli cihazlarda kesin olarak elde edilmelidir. Yukarıda belirtilen bu ayırma aralıklarının bulunması fiziksel temelde gerekçelendirilmelidir. Mesafeler çok küçüklerse kuantum boyut etkileri hesaplamalara müdahale edecektir. Öte yandan büyük mesafelerde kuantum kapasitans doğru bir şekilde ortaya çıkarılamayacaktır. Önerdiğimiz yaklaşımda mesafeleri kapasitör modellerimizde sistematik bir şekilde değiştirerek ayırma mesafeleri optimum şekilde elde edilmektedir. Her bir kaynak uzantısı altın kristalinden (111) Miller indeksleri boyunca oluşturulmuş yüzey yapısında bölünmüş 3 katman altın atomundan oluşur. Taşınım olmayan yönlerde saçınım bölgesindeki sistemlerin eşlenikleri arasındaki etkileşimi önlemek için incelenen yapılara göre artan yüzey alanına sahip farklı kaynak yapıları gereklidir. Her farklı yapıda kaynaklar arasındaki mesafe 13 Å 'dur. İlk olarak Mulliken yükünü, merkezi saçılma bölgesi olmadan (vakum konfigürasyonu olarak) farklı kaynak boyutlarında inceledik. Farklı kaynak boyutları için her atomdaki net/birikmiş yükler Şekil 2' de gösterilmektedir.

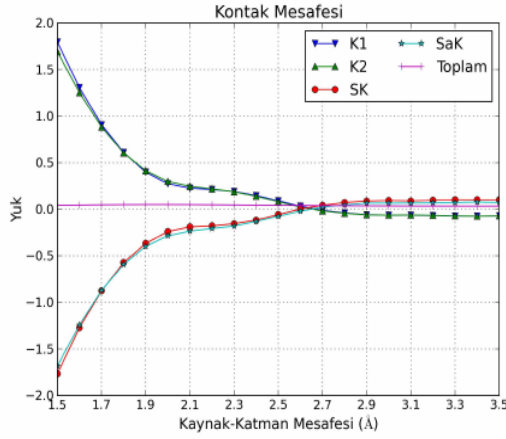
Kaynak yüzey tabakası atomlarındaki yüklerin varlığı açıkça görülmektedir. Bu yükler küçük kontak mesafelerinde katman atomlarına etki edebilir ve kapasitör için yanıtıcı kapasitans değerleri ortaya çıkar. Bu durum özellikle iletken olmayan h-BN katmanları için beklenmedik bir şekilde yüksek kapasitans değeri şeklinde gözlemlenmiştir. Bu durumu düzeltmek için, kaynak ve katman arasındaki ayırma mesafesini değiştirerek bir dizi hesaplama yaptık. Bu parametrelerin çalışılan sistemleri en doğru şekilde temsil etmeleri gerekmektedir. Sonrasında hesaplanan fiziksel büyüklüklerin hepsi bu geometrik parametrelere bağlıdır. Bu istenmeyen etkilerinin ortadan kaldırılması için kaynaklardaki yükün (ya net toplam yük olarak ya da sadece yüzey katmanında) minimize edilmesi amaçlanmıştır. Başlangıç için tarama



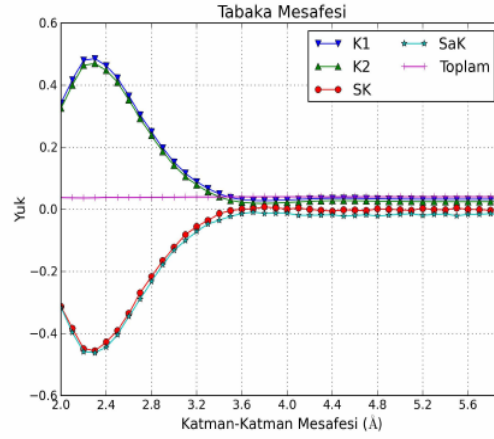
Şekil 2 Net/Birikmiş kaynak Mulliken yükleri Değişik boyuttaki merkezi bölge atomları olmadan akım toplayıcılar (Kaynak) için her bir atomdaki net/birikmiş Mulliken yükleri.

mesafesi tüm sistemler için $1,5 \text{ \AA}$ 'dur. Tabakalar arasındaki mesafe (TM) ise bu adımda 10 \AA , yani etkileşimden yeterince uzak olarak sabit tutulmuştur. Daha önce 1. Adımda elde edilen yakınsama parametreleri tüm hesaplamalarda kullanılmıştır. Optimal "temas mesafeleri" grafen için $2,6 \text{ \AA}$, KNT4x4 ve KNT5x5 için, $1,8 \text{ \AA}$ ve silisen ve h-BN için $4,6 \text{ \AA}$ olarak elde edilmiştir. Şekil 3a da grafen örneğinden kontak (Kaynak-Katman, KM) mesafesinin değişimi ile elde edilen yüklerin grafiği verilmiştir.

İlk değer olan $1,5 \text{ \AA}$ da kaynakarda eksi yük tabakalarda ise artı yük oluşmuştur. KM nin artması ile bu yükler azalır denge noktasına gelmişlerdir. Kaynak üzerindeki yükün işaret değiştirdiği (ve en aza düştüğü) değer $2,6 \text{ \AA}$ olmuştur. Şekil 3a dan açıkça görüldüğü gibi kontak mesafesi $2,6 \text{ \AA}$ olduğunda kaynak ve tabakalardaki yük minimize edilmiştir. Sistemler için temas mesafelerini kesin bir şekilde elde ettikten sonra, bir sonraki adım tabaka ayırma mesafesini doğru bir şekilde tanımlamak için aynı yaklaşımı uygulamaktır. KM si bulunduktan sonra bu mesafe kaynak ve tabaka arasına uygulanarak, tabakalar arası mesafeler (TM) yine



(a)



(b)

Şekil 3 Grafen Kontakt/Tabaka mesafe değişimleri ile Mulliken yükleri Kontakt mesafesinin değişimi elde edilen Mulliken yükleri. SK: Sol Kaynak, K1/2: Katman1/2, SaK: Sağ Kaynak.

kaynak ve tüm tabakalar üzerindeki yüklerin tabakalar arası mesafe değişimi incelenmiştir. Başlangıç arama mesafesi 2 veya 3 Å 'dur. Yine grafen örneğinde ilk değer olan 2 Å da tekrar kaynaklarda eksi yük tabakalarda ise artı yük oluşmuştur. TM nin artması ile bu yükler azalır denge noktasına gelmişlerdir. Yeni yaklaşım ile elektrot üzerindeki yükün işaret değiştirdiği (en aza düştüğü) değer 3,6 Å olmuştur. Ancak bulunan yükler KM sinde olduğu gibi, değişim noktasından sonra artan mesafeye göre belirli bir davranış değil değişken bir davranış göstermektedir. Bu değişimlerin incelenmesiyle tabaka mesafeleri optimal değer kesinliğinde bulunamamaktadır

Ancak kaynak ve/veya tabaka üzerindeki Mulliken yüklerini minimize etme yaklaşımımızın bu amaç için ancak TM olası ilk başlangıç alt sınırı sağlayabileceği gözlemlenmiştir. Bu alt sınırdan sonra artan değerler için kapasitans hesaplamalarının her sistem için ayrı ayrı yapılması gerekmektedir. Böylece tabaka mesafeleri için bu alt sınırın grafen için 3,6 Å, KNT4x4 ve KNT5x5 için 2,8 Å, silisen için 5.0 Å ve h-BN için 4.0 Å olduğunu bulunmuştur. Şekil 3b de yine grafen örneğinden (kontakt mesafesi 2,6 Å iken) tabaka (Katman-Katman) mesafesinin değişimi ile elde edilen yüklerin grafiği verilmiştir. Bu alt sınır değerlerinden başlayarak "kapasitans" taramaları 4. Adımda yapılacaktır.

4.1.4 Adım 4: Kuantum Kapasitans Hesaplamalarıyla Tabaka Mesafeleri (TM)

KM değeri optimal ve TM değeri için ilk başlangıç noktası (alt sınır) bulunduktan sonra bu mesafeler ile sistemler oluşturulmuştur. Böylece bu aşamada kapasitör modeli sistemlerimizin tabakalar için optimum mesafeleri, TM değerleri belirli bir aralıktaki karşılık gelen kapasitans hesaplamalarıyla bulunmalıdır. Bu aralıklar hesaplamalarda sistemlerde grafen için 3,6-4,5 Å, KNT için 2,8-3,8 Å, silisen için 5,0-5,9 Å ve h-BN için 4,0-4,9 Å olarak geniş bir aralıkta alınmış ve 0,1 veya 0,2 Å artırılarak her aday sistemin kapasitans değerleri taraması yapılmıştır. Tüm hesaplamalar için voltaj aralığı 0,25 V artışla 0 V ila 1,0 V arasında alınmıştır. Her sistem için kuantum kapasitansları, verilen aralıklar için hem İndüklenmiş (Mulliken) Yük Analizi hem de Elektrostatik Enerji Analizi ile elde edildi. Bu sonuçların karşılık gelen net/birikmiş yük durumları (verilmemiştir) ile birlikte analiz edilmesi bize en uygun katman mesafelerini sağlar. Yine grafen örneğinde görülen TM için en uygun değer 4,2 Å olduğudur. Böylece AA istiflenmiş çift tabaka grafen kapasitör geometrisi için optimal değerler KM 2,6 Å ve TM 4,2 Å olmuştur. Bu adım sonunda elde edilen optimum TM ve ayrıca mevcut KM değerleri Tablo 2 de verilmiştir.

Tablo 2 Çalışılan sistemlerin Kontak Mesafesi ve Tabaka Mesafesi değerleri

	Sistem	Sistem Adı	Kontak Mesafesi (Å)	Tabaka Mesafesi (Å)
Simetrik	Grafen AA	Au/G-G/Au	2,6	4,2
	Grafen AB	Au/G-G'/Au	2,6	4,1
	h-BN AA	Au/hBN-hBN/Au	4,6	4,2
	h-BN AB	Au/hBN-hBN'/Au	4,6	4,3
	Silisen	Au/S-S/Au	4,6	5,2
	KNT4x4	Au/KNT4x4-KNT4x4/Au	1,8	3,2
	KNT5x5	Au/KNT5x5-KNT5x5/Au	1,8	3,2
Asimetrik	grafen_h-BN	Au/G-hBN/Au	2,6/4,6	3,8
	h-BN_grafen	Au/h-BN-G/Au	4,6/2,6	4,2
	grafen_silisen	Au/G-S/Au	2,6/4,6	4,8
	silisen_grafen	Au/S-G/Au	4,6/2,6	4,6
	h-BN_silisen	Au/h-BN-S/Au	4,6/4,6	4,6
	silisen_h-BN	Au/S-h-BN/Au	4,6/4,6	4,6
Çok Tabaka	grafenAHA	Au/G-h-BN-G/Au	2,6	3,5
	h-BNAGA	Au/h-BN-G-h-BN/Au	4,6	3,7
	grafenAHHA	Au/G-h-BN-h-BN-G/Au	2,6	3,5/4,2

Simetrik sistemler için KM değerleri elde edilmiştir. Asimetrik kapasitör modellerimizde bu simetrik kapasitörler için bulunan KM değerleri ilgili sistemler için öntanımlı kullanılmıştır.

Örneğin grafen_h-BN sistemi için KM leri daha önce grafen için bulunan KM si olan 2,6 Å ve h-BN için bulunan 4,6 Å değerleri alınmıştır. Ancak TM için bu adımda verilen kuantum kapasitans hesaplamaları taraması yaklaşımı ile TM mesafe taramaları yapılmıştır. Aynı örnek ile grafen_h-BN arası TM 3,8 olmuştur. Çok tabakalı kapasitör modellerinde de eğer elde KM ya da uygun TM bilgisi varsa bu değerler alınarak gereken diğer TM taramaları yapılmıştır.

4.1.5 Adım 5: Kapasitans ve Akım Hesaplamaları

Son adım olarak daha geniş bir voltaj aralığında -1,5 ila 1,5 V ve 0,25 V artışla kuantum kapasitansı C-V eğrisi elde edebilmek için optimum kontak ve katman mesafe değerleri ile çalışılmıştır. Bu adımda uygulan potansiyel farkları hem pozitif hem de negatif değerleri kapsamaktadır. Çizilen grafikler dolayısıyla simetrik olarak oluşturulmuştur. Her bir hedef sistem için kuantum kapasitans-potansiyel eğrileri ilgili kısımlarda sunulmuştur. Ayrıca sistemdeki balistik akım (I-V eğrisi) yine her yapı için Landauer formülasyonu ile hesaplandı. Her bir hedef sistem için akım-potansiyel eğrileri elde edilmiş ve yine ilgili kısımlarda sunulmuştur. Ayrıca sistemlerin diferensiyal iletkenlik ($dI/dV-V$), taşıma spektrumları ve spektral akım grafikleri üretilmiştir. Ancak bu grafikler, belirleyici olan C-V ve I-V eğrilerinin tartışılması yeterli olacağından gerekmedikçe sunulmamış ve tartışılmamıştır. Optimum mesafe parametrelerine sahip hedef sistemler için elde edilen kuantum, spesifik ve gravimetrik kapasitansları ve tabakalar arasındaki elektrik alanları Tablo 8 'da verilmiştir. Bu tabloda önerilen model nanokapasitör sistemleri için hem indüklenen yük hem de elektrostatik enerji analizi bulguları sunulmuştur. Sunulan elektrik alanları indüklenen elektrostatik potansiyel in tabakalar arası mesafeye oranı ($V(z)$ eğrisinin eğimi) ile elde edilmektedir.

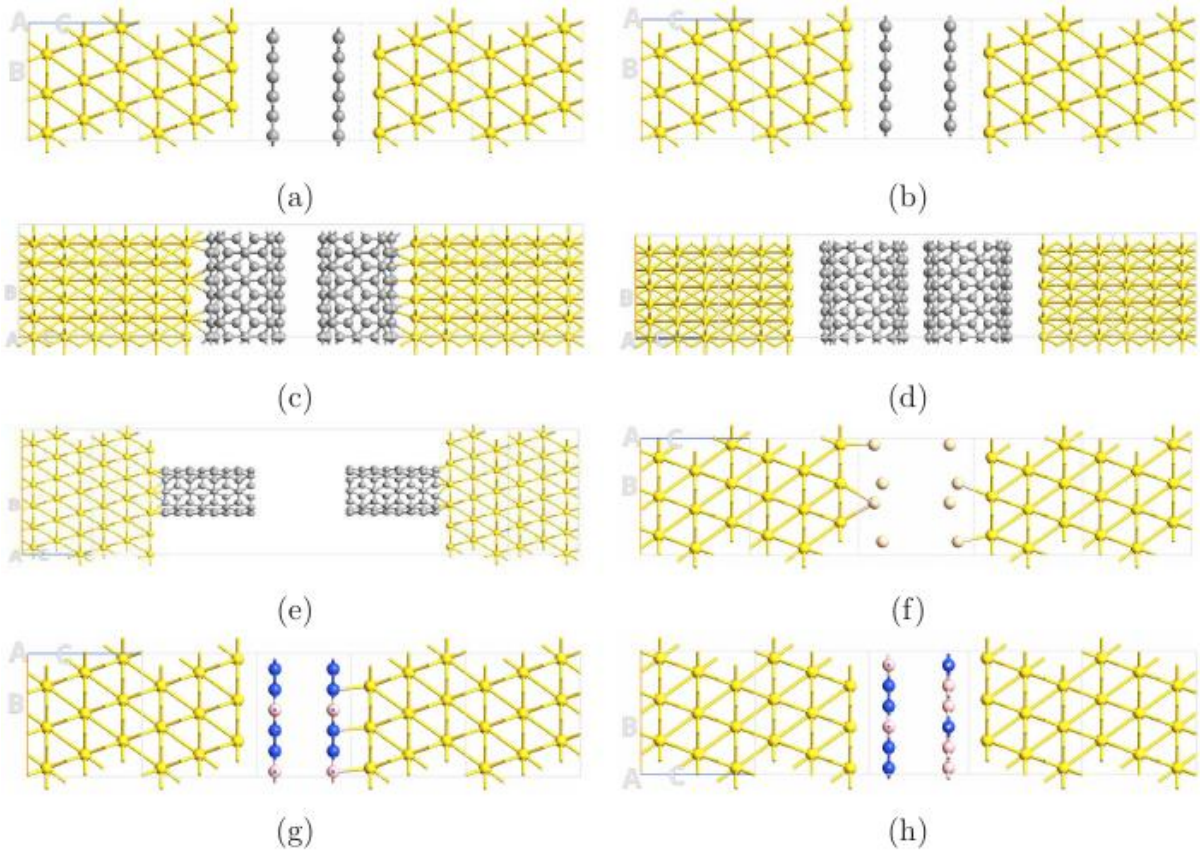
Birçok kapasitör üç boyutlu gözenekli yapıdaki elektrotlardan oluştuğu için akım yoğunluğunu, birim ağırlığa karşılık gelen akım olarak tanımlamak deneysel olarak daha kullanışlı olmuştur. Bu durumda güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu da sırasıyla birim ağırlığa düşen güç ve enerji olarak (spesifik güç ve spesifik enerji) tanımlanabilir. Aynı şekilde kapasitansı da birim alana düşen miktar (spesifik kapasitans, $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) ve birim ağırlığa düşen miktar (gravimetrik kapasitans, F/g) şeklinde ifade edebiliriz. Tablo 8 'da çalışılan sistemlerin kuantum kapasitans değerleri Adım 5 de bulunmuştur. Spesifik kapasitansların bulunmasında gerekli "Alan" değeri için de her bir sistemin ilgili "Tabaka Alanı" değeri kullanılmıştır. Çalışılan sistemlerin alanları sırasıyla grafen, KNT4x4 and KNT5x5, silisen ve h-BN için 64.85, 126.07, 146.84, 64.86 ve 64.85 Å 'dur. Nanotüpler için alan olarak silindir yan yüzey alanı alınmıştır. Benzer şekilde gravimetrik kapasitans için "Kütle" değeri gereklidir. Bu değerler içinde karbon, silisyum, bor

ve azot elementleri için sırasıyla $1,99 \times 10^{-23}$ g, $4,66 \times 10^{-23}$ g, $1,80 \times 10^{-23}$ g ve $2,33 \times 10^{-23}$ g kullanılmıştır. Bu atomik kütle değerleri sistemdeki tek tabakadaki atomların sayısı ile çarpılarak toplam kütle bulunmuştur. Her bir tabakadaki ve toplam atom sayısı yine sırasıyla 24/102, 64/236, 8/70 ve 24/102 dür. Her ne kadar EP Analizi kapasitans sonuçlarının Mulliken Analizi kapasitans sonuçlarından daha güvenilir olduğu ifade edilse de rapor da daha yüksek değerlere sahip olduğu için Mulliken analizi sonuçları da karşılaştırılacaktır. Rapor boyunca kuantum kapasitansı ifadesi yerine kapasitans kullanılabilir ve 10^{-20} F üstel değeri gerekmedikçe kullanılmayacaktır. Spesifik ve gravimetrik kapasitans değerleri kuantum kapasitans değerinden elde edildiği için gerekmedikçe spesifik ve gravimetrik kapasitans değerleri tartışılmayacaktır. Ancak bu değerler ilgili tablolarda sunulmuştur.

Optimal KM/TM değerlerinde simetrik kapasitörler için en yüksek değer Gravimetrik Kapasitans olarak silisen çift tabaka kapasitörde olmuştur ve sonrasında grafen ve KNT ler gelmektedir. h-BN için bir kapasitans beklenildiği gibi bulunmamıştır. Asimetrik ve Çok Tabakalı kapasitörlerde ise TM değeri kaynağa (kaynak/gider source/drain) hangi malzemenin yakın olmasına bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak asimetrik/çok tabakalı kapasitörlerde ilk tabakada kullanılan malzemenin cihazın kapasitans özelliklerinde belirleyici olduğu görülmüştür. Bu nedenle asimetrik kapasitörler için bulunan değerler simetrik kapasitörlerden daha yüksek/iyi değildir. Ancak tabakalar arasında oluşan elektrik alanı “model sistem” olarak geçerli sistemler olabileceklerini göstermektedir. Ayrıca çalışılan sistemlerde istiflenmenin etkin olmadığı, yani AA istiflenmesi ve AB istiflenmeli sistemlerde elde edilen değerlerin belirleyici olacak kadar farklı sonuç vermediği gözlenmiştir.

4.2 Simetrik Kapasitörler

Çalışılan simetrik kapasitör sistemleri Şekil 4 'de verilmiştir. 0 V ila 1.5 V aralığında değişen potansiyel farkı uygulanmış cihazdaki net/birikmiş indüklenen yükler, her bir kapasitör modeli için Şekil 5b, Şekil 10b, Şekil 11b, Şekil 12b ve Şekil 13b 'de gösterilmektedir. h-BN sistemi dışındaki her cihaz için artan potansiyel farkında katmanlarda oluşan yük ayrımı ve indüklenen yüklerdeki artış üst panellerde açıkça görülmektedir. Kaynaklardaki yük minimizasyonu, bu şekillerde hem üst hem de alt panellerde belirgindir. Sadece h-BN sistemi için tüm fazla (indüklenen) yükler, h-BN plakalarından ziyade kaynak atomlarında bulunur.



Şekil 4 Çalışılan Simetrik sistemler İstiflenme ve Cihaz [Au (111) kaynak/kaynak uzanımı/SİSTEM/kaynak uzanımı/Au(111) kaynak] Yapısı. (a) grafen AA (b) grafen AB (c) CNT4x4 (d) CNT5x5 (e) CNT4x4-dik (f) silisen (g) h-BN AA (h) h-BN AB.

Tablo 3 Simetrik Sistemlerin Kuantum, Spesifik ve Gravimetrik Kapasitansları Optimum KM/TM değerleri ile silisen/hBN/grafen/KNT sistemlerinin Mulliken Yük ve Elektrostatik Enerji (EP) Analizleri ile ilk tabakada hesaplanan Kuantum, Spesifik ve Gravimetrik Kapasitansları ve tabakalar arası Elektrik Alan.

Çalışılan Sistemlerin Kapasitans Değerleri		Kuantum Kapasitans C_Q (10^{-20} F)		Spesifik Kapasitans ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)		Gravimetrik Kapasitans (F/g)		
Sistem	Elektirik Alanı ($\text{V}/\text{\AA}$)	Mulliken Analizi	EP Analizi	Mulliken Analizi	EP Analizi	Mulliken Analizi	EP Analizi	
Simetrik	Au/G-G/Au	0,27	2,05	1,53	3,15	2,35	42,74	31,90
	Au/G-G'/Au	0,28	2,06	1,47	3,18	2,27	42,99	30,80
	Au/KNT4x4-KNT4x4/Au	0,18	2,26	1,71	1,79	1,36	17,70	13,40
	Au/KNT5x5-KNT5x5/Au	0,18	2,43	1,80	1,65	1,23	15,22	11,31
	Au/S-S/Au	0,24	1,99	1,68	3,07	2,59	53,32	44,99
	Au/hBN-hBN/Au	0,10	0,00	0,63	0,00	0,98	0,03	12,83
	Au/hBN-hBN'/Au	0,10	0,00	0,62	0,00	0,95	0,05	12,50

4.2.1 Grafen Kapasitör

Yüksek SSA ve elektronik olarak iletkenlik gibi malzeme özellikleri elektrotlardan yüksek kapasitans elde etmek için gereken temel faktörler arasındadır. Yüksek yüzey alanlı aktif karbonlarda (AC'ler, 1000-2000 m^2/g SSA ile ticari süperkapasitör elektrotları için en yaygın kullanılan malzemeler) içeren karbon allotropları arasında karbon nanotüpler (KNT, 1B) ve grafen (2B) ve aerojeller [Biener vd. (2011)], karbür türevi karbonlar [Chmiola vd. (2010)], soğan benzeri karbonlar [Pech vd. (2010)] sayılabilir. Bunlar gibi diğer birçok form da bollukları, elektrokimyasal stabilite ve açık gözeneklilikleriyle bu temel gereksinimleri karşılar. AC'lerin süper kapasitör elektrot malzemeleri olarak yaygın şekilde kullanılmasına rağmen, bunlar nispeten düşük kapasitanslarına neden olan zayıf mezo-porozite durumuna sahiptirler. EC'ler için karbon bazlı elektrot malzemeleri hakkında çok sayıda inceleme literatürde mevcuttur [Frackowiak ve Béguin (2001), Zhang ve Zhao (2009), Li vd. (2012), Pandolfo ve Hollenkamp (2006), Frackowiak (2007), Zhai vd. (2011)].

Bu yüksek SSA malzemelerinin yük depolama kapasitesi, onun katlarınca $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ spesifik kapasitans ve gravimetrik kapasitans için de yüzün katlarınca F/g olarak olası ulaşılabilir kapasitans sağlar. Bununla birlikte, pratik olarak elde edilen değerler bu miktarlar kadar değil

elektrolitin yüzeye erişiminin zayıf olması nedeniyle yalnızca birkaç mislidir. Bu sonuçlar SSA ile kapasitans arasında doğru orantılılığın olmadığını göstermektedir.

Enerji yoğunluğunu iyileştirmenin yanı sıra yüksek güç yoğunluğunda korumak için karbon allotropları üzerine yapılan ilgili araştırmalar, benzersiz yapısal ve istisnai iletken özellikleri nedeniyle yoğun bir şekilde grafen ve KNT yapılarına odaklanmıştır [Li vd. (2012)]. Grafen ve karbon nanotüp gibi düşük boyutlu sistemlerde, toplam arayüz kapasitesi çoğunlukla kuantum ve elektrokimyasal çift katmanlı kapasitanslara bağlıdır [Pak vd. (2013)]. Örneğin, uygulanan negatif/pozitif kapı (Gate) potansiyeli altında, Fermi seviyesi Dirac noktasının altına düşer/yükselir, bu da grafendeki değerlik/iletim bandında önemli bir boşluk/elektron popülasyonu ile sonuçlanır. Öte yandan, KNT'ler, Fermi seviyesi etrafında neredeyse sabit bir DOS sergiler ve daha sonra daha büyük voltajlarda keskin bir artış meydana gelir. Bu nedenle, bu karbon nanoyapılı süper kapasitörlerin toplam kapasitansını elde etmek için kuantum kapasitansın kapsamlı bir şekilde anlaşılması gereklidir [Stoller vd. (2011), Dai vd. (2009)].

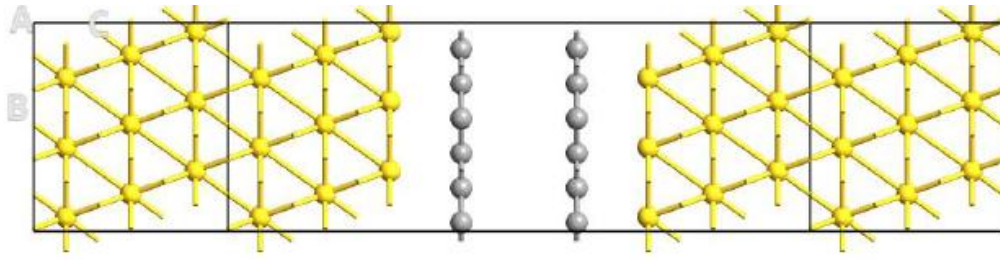
Grafen, iki boyutlu bal peteği karbon kafesinde sp^2 hibritlenmesi ile bağlanmış karbon atomlarının yüksek SSA'ya (teorik olarak $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ [Peigney vd. (2001)]) sahip katman yapısı, kararlılığı ve çok yüksek bir elektriksel iletkenliğiyle kompozitleri, adsorpsiyon, katkılı grafen, boşluk kusurları vb. dahil olmak üzere elektrotlar için son derece çekici olarak kabul edilmiştir. Grafen için teorik çift katmanlı özgül ve gravimetrik kapasitanslar, sırasıyla yaklaşık olarak $21 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [Xia vd. (2009)] ve yine yaklaşık olarak $526 \text{ F}/\text{g}$ [Cheng vd. (2011)] literürde sunulmuştur. Bununla birlikte, bir elektrot malzemesi olarak grafenin etken yüzey alanı, komşu tabakalar arasındaki van der Waals etkileşimleri tarafından topaklanma ve yeniden istiflenme nedeniyle teorik değerden çok daha düşüktür. Bu kümelenme davranışı, elektrolit iyonlarını, özellikle daha büyük organik iyonları, elektrokimyasal çift katmanlar oluşturmak için iç katmanlara erişim sağlamak üzere sınırlar ve zayıf erişilebilirliğe neden olur. Grafen bazlı/türetilmiş süperkapasitörler için deneysel olarak bildirilen bazı kapasitanslar yaklaşık $80\text{-}394 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ve yaklaşık $75\text{-}205 \text{ F}/\text{g}$ [Vivekchand vd. (2008), Wang vd. (2009), Yu vd. (2010), Yoo vd. (2011)] aralığında değişir.

AA istiflenmeli grafen kapasitör modeli için yakınsama parametreleri hem kaynak hem de sistem için Toplam Enerjinin ve Fermi seviyesinin değişen örgü kesme değerleri/k-nokta örneklemeleri ile çalışılarak elde edildi (Bkz. Şekil 1). İlgili değerler Tablo 1 de sunulmuştur. Grafen AA kapasitör için takip eden çalışmalarda kullanılan bu değerler sırasıyla 70 Hartree

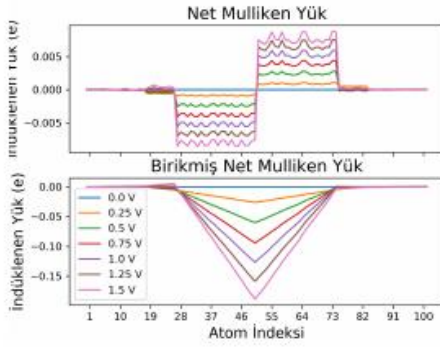
ve 6x6x100 şeklindedir. Grafen cihaz sistemi hem spin olmayan polarize (NSP) hem de spin polarize (SP) durumlar için çalışılmıştır. NSP durumda elde edilen değerlerin SP durumuyla benzer olmasını grafenin taban durumunun NSP olması dolayısıyla beklenilendir. Grafen kapasitör için optimum ayırma parametrelerine sahip (Bkz. Tablo 2) cihaz geometrisi Şekil 5a 'da gösterilmektedir. Şekil 5b 'de açıkça görüldüğü gibi, potansiyel farkının uygulanması tabakalarda beklenen yük ayırmasını gerçekleştirir ve bu yükler artan uygulanan potansiyel ile çoğalır. Her plakadaki indüklenen Mulliken yükleri, karbon atomları arasında hemen hemen aynı şekilde dağıtılır. Uygulanan potansiyel fark arttıkça tabakalardaki atomlarda indüklenen yük dağılımlarında bozulmalar az da olsa görülmektedir. Taşıma (z-) yönündeki indüklenmiş yük yoğunluklarının ve elektrostatik potansiyelin değişimleri Şekil 5c 'de verilmiştir. İndüklenen yüklerin öncelikle grafen atomlarında (gri benekler etrafında tepeler) ve tabaka yüzeylerinin yakınında bulunduğu görülmektedir. Her plaka, beklendiği gibi zıt yük birikimi sergiler. Tabaka üzerlerindeki oluşan indüklenmiş yük yoğunluğu ve ara bölgedeki oluşan elektrostatik potansiyelin eğimi (ara bölgedeki kırmızı çizgi) grafikleri beklenildiği gibidir. Elektrostatik potansiyel, altın atomları bölgesinde neredeyse düzdür (flat region) ve kapasitörün orta bölgesinde bir elektrik alanının kurulduğunu gösterecek şekilde tabakalar arasında keskin bir artış gösterir (ayrıca bkz. Tablo 3). Sol/sağ kaynaklar ve birinci/ikinci tabakalar için indüklenen yüke karşı voltaj (Q-V) eğrileri Şekil 5d 'de verilmiştir. Beklenen yük artışı, değişen potansiyel farkıyla doğrusal orantılı olarak ortaya çıkar. Doğru temas mesafesi yaklaşımımızla kaynaklarda aşırı (excessive) yük başarıyla en aza indirildiğinden, ortaya çıkan eğriler ile birinci/ikinci plaka için oluşan (negatif/pozitif eğimli çizgiler) eğriler ile neredeyse tamamen örtüşür. Elektrostatik potansiyel enerji eğrisi küçük resim olarak verilmiştir. Potansiyel farkla beklenen ikinci dereceden ilişkiyi gözlenmiştir.

Hem Mulliken hem de Elektrostatik Enerji analizleri için kapasitans-potansiyel eğrileri Şekil 5e 'de verilmiştir. Mulliken ve Enerji analizleri için her iki eğrinin davranışı, sabit bir kayma ile oldukça benzerdir. Kapasitör modelinde kullanılan grafen tabakasında elde edilen DOS verileri için sabit bant yaklaşımı sonucu elde edilen C_Q küçük resim olarak sunulmuştur. Sabit bant yaklaşımı için geliştirdiğimiz C_Q kodumuzun doğruluğunu onaylamak için girdi olarak grafen birim hücre DOS verileri verildi. Hem NSP hem de SP DOS verileri için hesaplamalar daha önce VASP paketi [Akman ve Özdoğan (2018)] ile gerçekleştirildi. Elde edilen eğri (bkz. Şekil 5g) literatür [Wood vd. (2014), Zhan vd. (2015), Yang vd. (2015)] ile tutarlıdır.

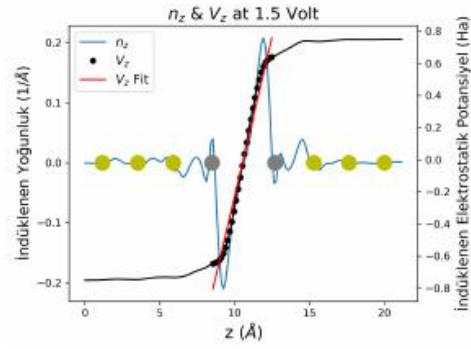
Bir EDLC'nin C-V eğrisinin dışbükey veya çan şeklinde olması beklenir. Oysa, saf grafenin C_Q için sıfır potansiyel farkında minimum neredeyse sıfıra yakın içbükey veya U şeklinde rapor



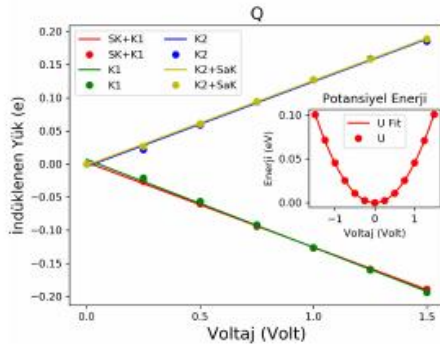
(a)



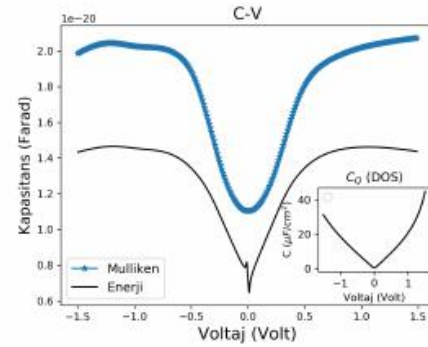
(b)



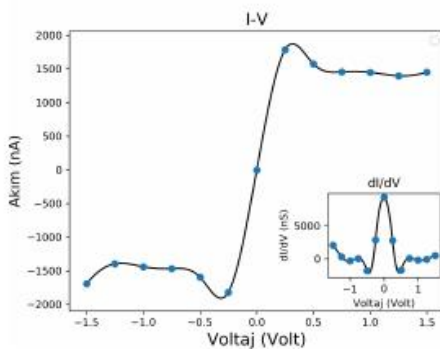
(c)



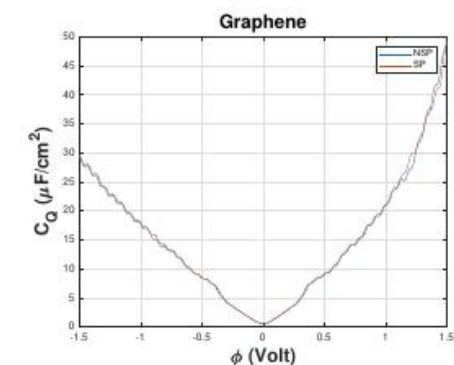
(d)



(e)



(f)



(g)

Şekil 5 Grafen Kapasitör

(a) İstiflenme ve Cihaz [Au (111) kaynak/kaynak uzanımı/SİSTEM/kaynak uzanımı/Au(111) kaynak]. (b) İndüklenen Net/Birikmiş Mulliken yükleri. (c) Tabakalar arasındaki indüklenen yük yoğunlukları (n_z , \AA^{-3}) ve elektrostatik potansiyel (V_z , Ha). Sarı/Gri benek kaynak uzanımı/tabaka atomlarına karşılık gelmektedir. (d) Kaynak (Sol; SK Sağ; SaK) ve tabakalarda (Katman1; K1 Katman2 K2) indüklenen yük (Q-V eğrisi, e-V). Elektrostatik potansiyel enerji eğrisi küçük resim olarak verilmiştir (U-V, eV-V). (e) Mulliken ve Enerji analizlerine göre C-V grafikleri (10^{-20} F-V). Sabit band yaklaşımına göre hesaplanan C-V eğrisi küçük resim olarak verilmiştir (C-V, $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ -V). (f) Akım-Voltage (I-V, nA-V) eğrisi. Diferansiyel İletkenlik (dI/dV-V) eğrisi küçük resim olarak verilmiştir. (g) Birim hücre için sabit band yaklaşımına göre hesaplanan C-V eğrisi (C-V, $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ -V).

edilir. Bu sabit bant yaklaşımı sonuçları genellikle dar bir potansiyel penceresi için verilir ve deneysel gözlemlerle tutarlıdır. Grafen için bulgumuz, beklenen U- (veya V-) şeklindeki karakteristiğini oldukça yansıtıyor. -1.5 V ila 1.5 V arasında geniş bir potansiyel pencere içinde sabit bant yaklaşımında C_Q , sıfır potansiyel etrafında her iki tarafta da doğrusal bir sabit artışa sahiptir. Bununla birlikte, uygulamalı prosedürümüzde yaklaşık 0,5 V kapasitans artışında bir doygunluk ile karşılaştık. Akım gerilim eğrisi (I-V, nA-V) Şekil 5f 'de ve ayrıca diferansiyel iletkenlik eğriside (dI/dV -V) küçük resim olarak verilmiştir. I-V eğrisinin doğrusal olmayan ve neredeyse sabit davranışı, grafen süperkapasitörünün şarj/deşarj rejimleriyle tutarlıdır. AB istiflenmeli grafen kapasitör de çalışılmış (Bkz. Şekil 18b ve Tablo 1, Tablo 2, Tablo 8) ve elde edilen sonuçların AA istiflenmeli grafen kapasitörden çok farklı olmadığı görülmüştür.

4.2.2 Grafen Kapasitör ve boşluk kusurları oluşturulması

Optimum mesafe parametrelerine sahip boşluk kusursuz simetrik hedef sistemler için elde edilen kuantum, spesifik ve gravimetrik kapasitansları ve tabakalar arasındaki elektrik alanları Tablo 3 'de verilmiştir. Bu tabloda önerilen model nanokapasitör sistemleri için hem indüklenen yük hem de elektrostatik enerji analizi bulguları sunulmuştur. Optimum geometriye sahip olan (Bkz. Tablo 2) çalışılan tüm çift tabaka sistemlerde tek ve çift boşluk kusurlarının etkisinin NSP ve SP durumları için incelenmiştir. Mevcut sonuçlardan görülen boşluk kusurlarının umulduğu gibi bir kapasitans artmasına yol açmadığıdır. Sonuçlar tabloda verilecek ve sadece grafen sistemi özelinde tartışılacaktır.

Boşluk kusuru ilk grafen tabakada bir karbon atomu çıkarılarak (1VC1 Şekil 6a) elde edilmiştir. Beklenildiği gibi bu sistemlerde enerji değerleri kusursuz sisteme göre az da olsa farklılaşmıştır. Diğer çalışılan kusurlu sistemler 1VC2 (ikinci grafen tabakadan 1 karbon atomu çıkarıldı), 2VC1 (birinci grafen tabakadan 2 karbon atomu çıkarıldı) ve 2VC12 (birinci ve ikinci grafen tabakalardan birer karbon atomu çıkarıldı). Optimum geometriye sahip olan silisen çift tabaka sistemlerde de tek ve çift boşluk kusurlarının etkisinin NSP ve SP durumları için incelenmiştir. Boşluk kusuru ilk silisen tabakada bir silisyum atomu çıkarılarak (1VS11 ya da 1VS12; altın yüzeyine yakın ya da uzak olan) elde edilmiştir. Aynı şekilde ikinci silisen tabakadan 1 silisyum atomu çıkarıldı (1VS21 ya da 1VS21; altın yüzeyine yakın ya da uzak olan), birinci ve ikinci silisen tabakalardan birer silisyum atomu çıkarıldı (2VS11S21, 2VS12S22; altın yüzeyine yakın ya da uzak olan). Aynı şekilde optimum geometriye sahip

olan bu h-BN çift tabaka sistemlerde tek ve çift boşluk kusurlarının etkisinin NSP ve SP durumları için incelenmiştir. Boşluk kusuru ilk h-BN tabakada bir nitrojen/bor atomu çıkarılarak (1VN1/1VB1) elde edilmiştir. Diğer çalışılan kusurlu sistemler 1VN2 (ikinci h-BN tabakadan 1 nitrojen atomu çıkarıldı) ve 2VNB2 (birinci/ikinci h-BN tabakadan birer bor ve nitrojen atomu çıkarıldı) dir. Tablo 4 'de çalışılan boşluk kusurlu sistemlerin "Mulliken Yük" ve "Elektrostatik Enerji Analizleri" ile hesaplanan "Kuantum", "Spesifik (Kapasitans/Alan)" ve "Gravimetrik (Kapasitans/Kütle)" kapasitansları verilmektedir.

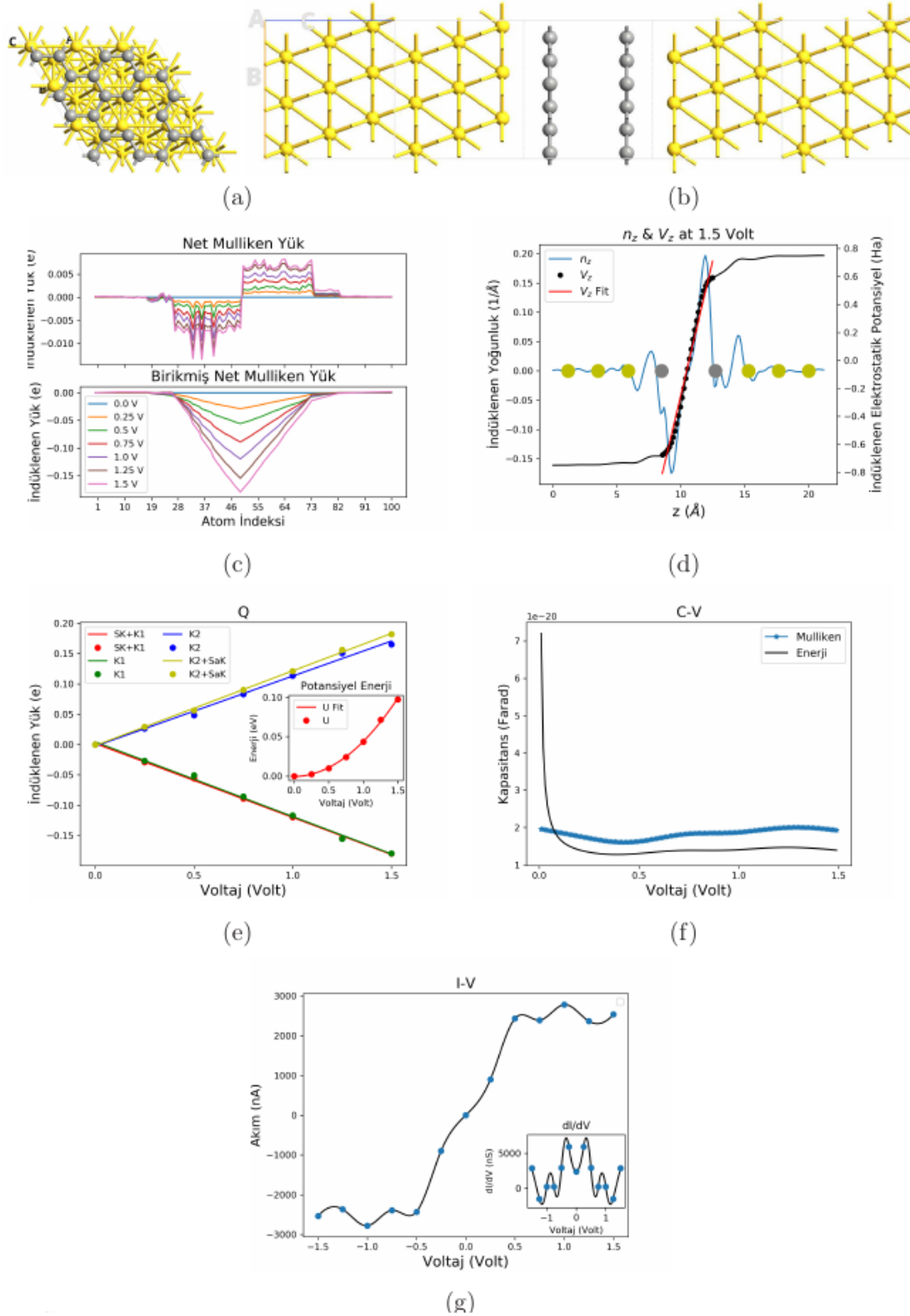
Tablo 4 Boşluk Kusurlu Kapasitörler Çalışılan boşluk kusurlu sistemlerin Mulliken Yük ve Elektrostatik Enerji Analizleri ile hesaplanan Kuantum Kapasitansları, Spesifik (Kapasitans/Alan) ve Gravimetrik (Kapasitans/Kütle) Kapasitansları.

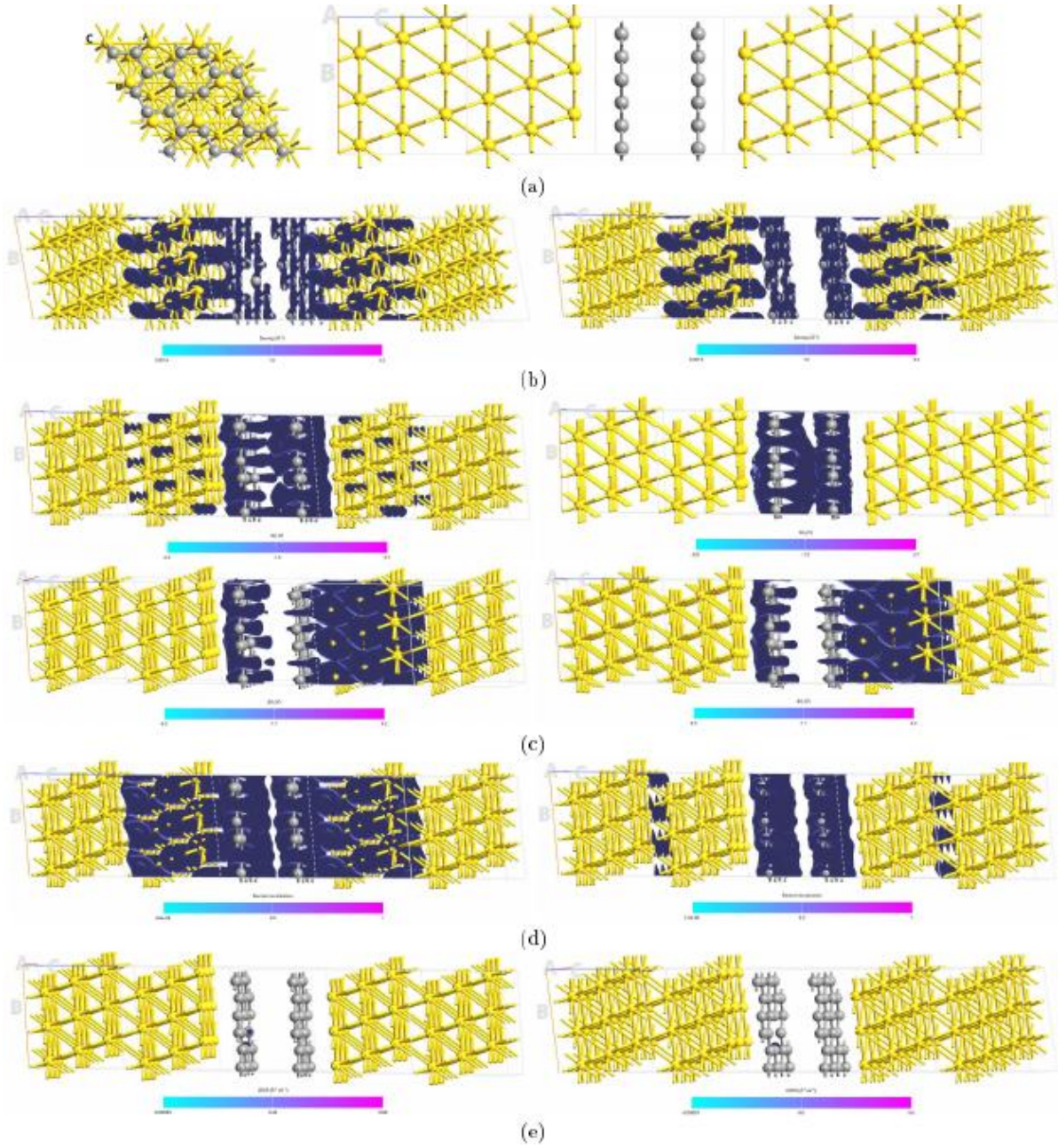
Çalışılan Sistemlerin Kapasitans Değerleri		Kuantum Kapasitans C_Q (10^{-20} F)		Spesifik Kapasitans ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)		Gravimetrik Kapasitans (F/g)		
		Mulliken Analizi	EP Analizi	Mulliken Analizi	EP Analizi	Mulliken Analizi	EP Analizi	
Sistem	Elektrik Alanı ($\text{V}/\text{\AA}$)							
Grafen	Kusursuz	0,27	2,05	1,53	3,15	2,35	42,74	31,90
	1VC1-NSP	0,26	1,91	1,50	2,94	2,31	41,61	32,68
	1VC1-SP	0,27	2,05	1,51	3,16	2,33	44,72	32,88
	1VC2-NSP	0,24	1,56	1,11	2,41	1,72	34,03	24,28
	1VC2-SP	0,25	1,65	1,15	2,55	1,78	36,07	25,11
	2VC1-NSP	0,26	1,94	1,36	2,99	2,09	44,16	30,94
	2VC1-SP	0,26	1,94	1,39	2,99	2,14	44,26	31,60
	2VC12-NSP	0,28	2,12	1,61	3,26	2,48	46,15	35,13
2VC12-SP	0,28	2,12	1,61	3,26	2,49	46,14	35,17	
Silisen	Kusursuz	0,24	1,99	1,68	3,07	2,59	53,32	44,99
	1VS11	0,23	1,59	1,51	2,45	2,33	48,68	46,21
	1VS11-SP	0,23	1,59	1,51	2,45	2,33	48,62	46,20
	1VS12	0,23	1,56	1,27	2,41	1,96	47,86	38,94
	1VS12-SP	0,23	1,56	1,27	2,41	1,96	47,88	39,01
	1VS21	0,19	1,53	0,65	2,36	1,01	46,84	20,04
	1VS21-SP	0,19	1,53	0,65	2,36	1,00	46,83	19,85
	1VS22	0,18	1,38	0,63	2,13	0,97	42,32	19,18
	1VS22-SP	0,18	1,39	0,67	2,14	1,04	42,43	20,62
	2VS11S21	0,16	1,10	0,55	1,70	0,85	33,72	16,85
	2VS11S21-SP	0,16	1,06	0,54	1,64	0,84	32,57	16,68
	2VS12S22	0,16	1,03	0,31	1,58	0,48	31,45	9,56
2VS12S22-SP	0,16	1,01	0,28	1,56	0,43	30,90	8,54	
h-BN	Kusursuz	0,10	0,00	0,63	0,00	0,98	0,03	12,83
	1VN1	0,14	1,16	0,95	1,79	1,46	24,32	19,91
	1VN1-SP	0,14	1,20	0,96	1,85	1,49	25,80	20,73
	1VN2	0,14	-0,01	0,95	-1,79	1,47	-24,09	19,69
	1VN2-SP	0,14	-0,01	0,93	-1,77	1,44	-23,72	19,34
	1VB1	0,15	1,07	0,75	1,66	1,15	22,66	15,76
	1VB1-SP	0,14	1,14	0,96	1,76	1,48	24,14	20,22
	2VNB2	0,15	0,04	0,83	-1,48	1,27	-19,37	16,68
2VNB2-SP	0,15	0,05	1,00	-1,75	1,54	-22,96	20,16	

Boşluk kusurlu NSP ve SP tüm grafen ve silisen sistemlerde boşluk kusursuz sistemlerle yaklaşık aynı ya da daha az elektrik alan değeri elde edilmiştir. Boşluk kusuru ise elektrik alan değerini çok da etkilememiş ancak kapasitans değerlerinde ufak da olsa çoğunlukla azaltıcı yönde değişime sebep olmuştur. Ancak h-BN sisteminde elektrik alan değerlerinde nisbi bir artış ve kapasitans değerlerinde de hangi tabakada boşluk kusuru olduğuna bağlı olarak bir kapasitans değerine sebep olmuştur (Bkz. Tablo 4).

Şekil 6c da net Mulliken yük çiziminde gözükken altın yüzeyinde kusursuz sistemden farklı olarak az da olsa bir yük olduğu ve boşluk kusurunun olduğu tabakadaki boşluk kusurunun etrafındaki eksik bağlı atomlarda tepe yaptığı gözükmektedir. Potansiyel farkı arttıkça tepe değerleri artmaktadır. Şekil 5e 'de boşluk kusursuz sistem için öce artan sonra doyumluğa ulaşan kuantum kapasitans, Şekil 6f 'de boşluk kusurlu sistem için için neredeyse değişmeyen sabit bir davranış olarak görülmektedir. Kusursuz sistem için Şekil 5f 'de verilen I-V çizimine genel manada benzeyen bir I-V grafiği Şekil 6g 'de sunulmaktadır. Bu sonuçlarda görülen ilgili boşluk kusurunun kapasitans değerlerini az da olsa azalttığıdır. Boşluk kusurlarının kuantum kapasitansa katkısı Tablo 4 'de görüldüğü gibi ya çok az ya da azaltıcı şekildedir. Grafen sistemler için eğer boşluk kusuru aynı (tek ya da çift) tabakadan olursa ufak bir azalma ancak birer boşluk kusuru ayrı ayrı iki tabakada (2VC12) olursa ufakda olsa bir artış hem Mulliken hem de EP analizlerinde görülmektedir.

Şekil 7 'daki çizimler 1VC1-NSP ve 1VC1-SP için yapılmıştır. Yani aynı sistem için NSP ve SP durumlarının çizimleri sunulmuştur. Boşluk kusuru bir karbon atomu ilk tabakadan alınarak oluşturulmuştur (Şekil 7a). Elektron yoğunluğu çizimleri benzerdir (Şekil 7b). Şekil 7c-üst te 0 Volt için verilen NSP (sol) ve SP (sağ) çizimlerinde yine altın atomlarında SP için NSP de olduğu gibi bir elektrostatik potansiyel fark değeri görülmemektedir. Ancak bu durum 1 Volt potansiyel farkı altında değişmiş ve her iki çözümde benzer dağılıma ulaşmıştır (Şekil 7c-alt). ELF çizimlerinde yine SP için altın atomlarında değer görülmemektedir (Şekil 7d). Şekil 7e de verilen LDOS çizimleri ise kusursuz sistem çizimlerinden farklılık göstermektedir. Kusursuz durumda voltaj yokken simetrik olan dağılım voltaj varken sadece ilk tabaka görülmüştür. Kusurlu durumda ise sadece boşluk kusuru komşuluğundaki atomlarda az miktarda bir dağılım görülmektedir. 1VC1 tek boşluk kusurlu sistemdeki EP analizi ile elde edilen değer kusursuz sistemdeki değerine çok yakındır.





Şekil 7 Grafen kapasitör-1VC1 Boşluk Kusuru-Yoğunluklar Sol: NSP Sağ: SP (a) İstiflenme (stacking) sıralanışı ve Cihaz [Au (111) kaynak/kaynak uzanımı/SİSTEM/kaynak uzanımı/Au(111) kaynak] Yapısı (b) Elektron Yoğunluğu (\AA^{-3}) (c) Elektrostatik Potansiyel Fark ΔV_E (V) Üst: 0 Volt Alt: 1 Volt (d) Elektron Yerelleştirme Fonksiyonu (ELF) (e) Yerel Cihaz Durum Yoğunluğu (LDOS) ($\text{\AA}^{-3} \text{eV}^{-1}$)

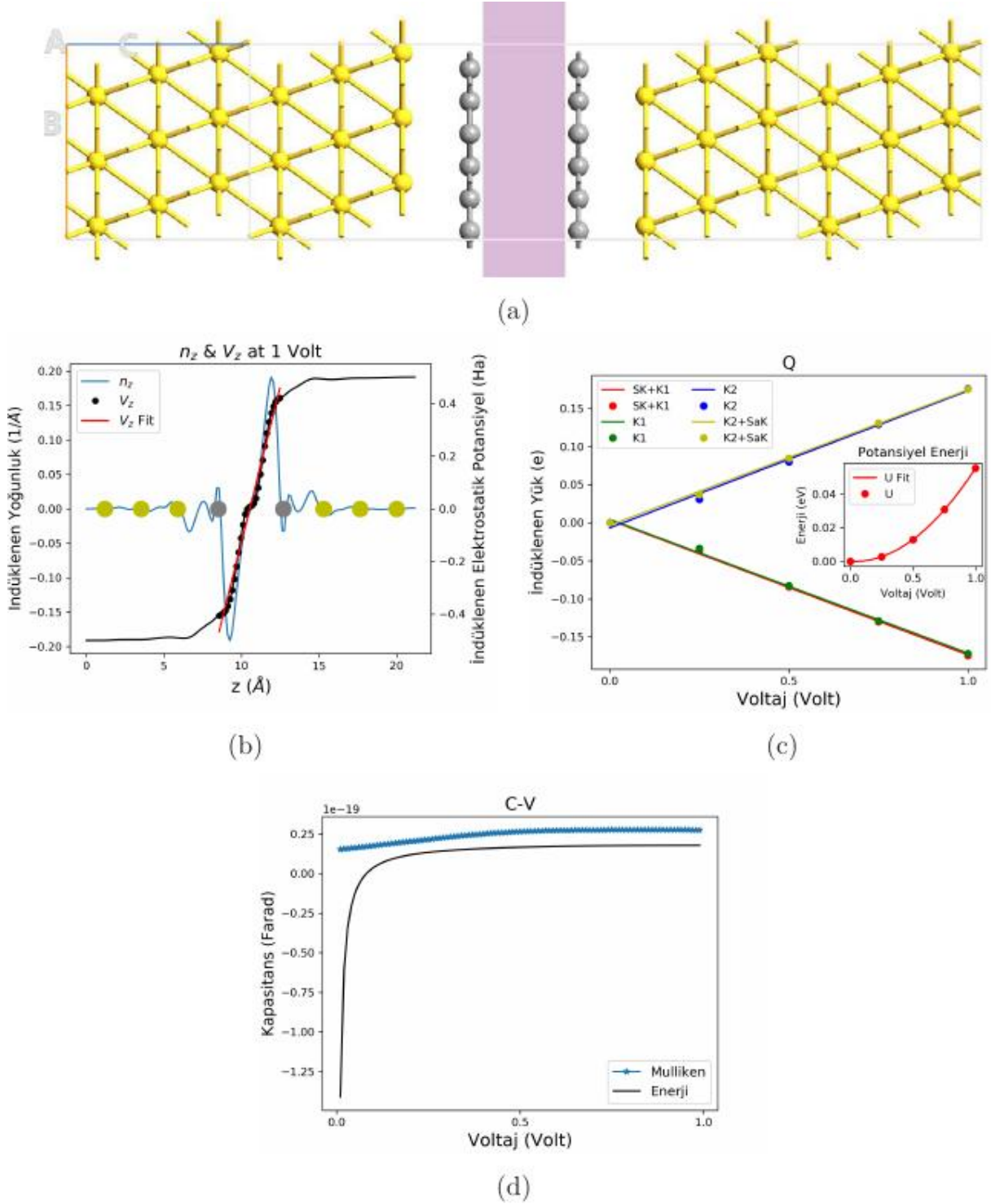
4.2.3 Grafen Kapasitör ve ortam dielektrik sabitinin değiştirilmesi

Tabakalar arasına ya bir dielektrik malzeme (h-BN) gibi veya boşluğun dielektrik sabitinin değiştirilerek (Implicit solvent method veya Spatial region) kapasitörün davranışı incelenebilir. Burada orta bölgeye dielektrik bir uzaysal bölge yerleştirilerek (Uzamsal bölge, Spatial region) boşluğun dielektrik sabitinin değiştirilmesi ile kuantum kapasitans çalışılmıştır. Optimum mesafe parametrelerine sahip kusursuz ama tabakalar arasındaki boşluğun dielektrik sabitinin değiştirildiği hedef sistemler için elde edilen kuantum, spesifik ve gravimetrik kapasitansları ve tabakalar arasındaki elektrik alanları Tablo 5 'de verilmiştir. Bu tabloda önerilen model nanokapasitör sistemleri için hem indüklenen yük hem de elektrostatik enerji analizi bulguları sunulmuştur. Optimum geometriye sahip olan grafen, silisen, h-BN çift tabaka sistemlerde dielektrik etkisi NSP durumu için incelenmiştir. Mevcut sonuçlardan görülen ortamın dielektrik sabitinin değiştirilmesi ($\epsilon_0 \rightarrow 10\epsilon_0$) grafen için kısmi bir artış, h-BN için EP analizinde ufak bir artış, ancak silisen için daha belirgin bir artışa yol açmıştır. Sonuçlar tabloda verilecek ve sadece grafen sistemi özelinde tartışılacaktır.

Tablo 5 Dielektrik Kapasitörler Çalışılan $10\epsilon_0$ dielektrik sistemlerin Mulliken Yük ve Elektrostatik Enerji Analizleri ile hesaplanan Kuantum Kapasitansları, Spesifik (Kapasitans/Alan) ve Gravimetrik (Kapasitans/Kütle) Kapasitansları.

Çalışılan Sistemlerin Kapasitans Değerleri		Kuantum Kapasitans C_Q (10^{-20} F)		Spesifik Kapasitans ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)		Gravimetrik Kapasitans (F/g)	
Sistem	Elektrik Alanı ($\text{V}/\text{\AA}$)	Mulliken Analizi	EP Analizi	Mulliken Analizi	EP Analizi	Mulliken Analizi	EP Analizi
Grafen AA	0.27	2.05	1.53	3.15	2.35	42.74	31.90
Grafen AA $10\epsilon_0$	0.24	2.81	1.89	4.34	2.92	58.80	39.54
Grafen AB $10\epsilon_0$	0.24	2.89	1.78	4.46	2.75	60.34	37.25
Silisen	0.24	1.99	1.68	3.07	2.59	53.32	44.99
Silisen $10\epsilon_0$	0.18	5.49	3.81	8.47	5.87	147.19	102.02
h-BN AA	0.10	0.00	0.63	0.00	0.98	0.03	12.83
h-BN AA $10\epsilon_0$	0.10	0.00	0.86	0.00	1.32	-0.02	17.30
h-BN AB $10\epsilon_0$	0.09	0.02	0.84	0.03	1.29	0.44	16.95

Grafen kapasitör için optimum ayırma parametrelerine sahip ve orta bölge boşluğunun dielektrik sabitinin değiştirildiği ($10\epsilon_0$) cihaz geometrisi Şekil 8 'de gösterilmektedir. Taşıma (z-) yönündeki indüklenmiş yük yoğunluklarının ve elektrostatik potansiyelin değişimleri Şekil 8b



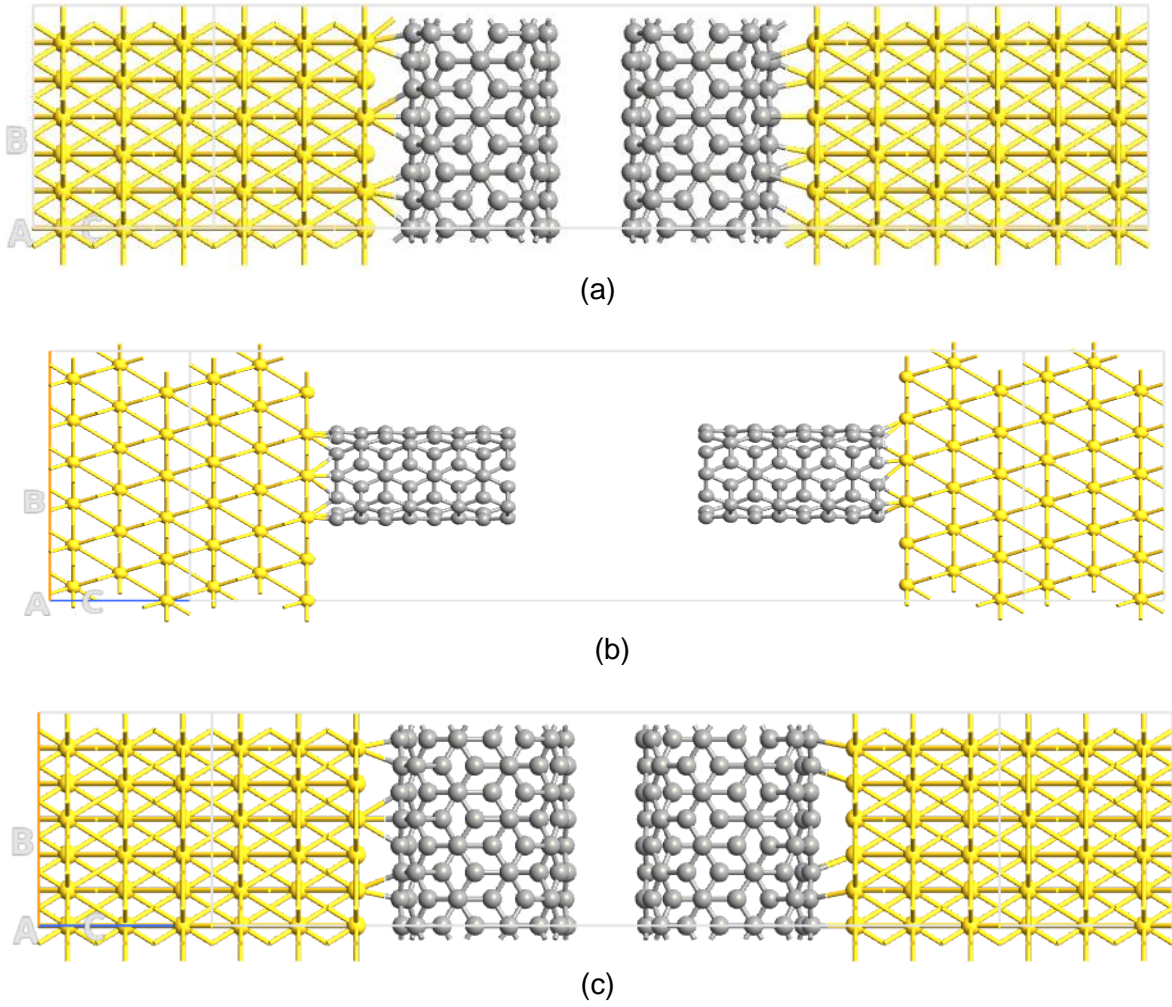
Şekil 8 Grafen kapasitör-Dielektrik $10\epsilon_0$ (a) İstiflenme ve Cihaz [Au(111) kaynak/kaynak uzanımı/SİSTEM+DIELEKTRİK/kaynak uzanımı/Au(111) kaynak]. (b) Tabakalar arasındaki indüklenen yük yoğunlukları (n_z , \AA^{-1}) ve elektrostatik potansiyel (V_z , Ha). Sarı/Gri benek kaynak uzanımı/tabaka atomlarına karşılık gelmektedir. (c) Kaynak (Sol; SK Sağ; SaK) ve tabakalarda (Katman 1; K1 Katman 2 K2) indüklenen yük (Q-V eğrisi, e-V). Elektrostatik potansiyel enerji eğrisi küçük resim olarak verilmiştir (U-V, eV-V). (d) Mulliken ve Enerji analizlerine göre C-V grafikleri (10^{-19} F-V).

'de verilmiştir. Elde edilen grafikler ve değerler boşluk dielektrik sabitinin değiştirilmediği (yani

vakum konfigürasyonu) durumdan belirgin bir farklılık göstermemektedir. Sol/sağ kaynaklar ve birinci/ikinci tabakalar için indüklenen yüke karşı voltaj (Q-V) eğrileri Şekil 8c 'de verilmiştir. Bu grafikde de davranışlar değişmemiştir. Hem Mulliken hem de Elektrostatik Enerji analizleri için kapasitans-potansiyel eğrileri Şekil 8d 'de verilmiştir. Mulliken ve Enerji analizleri için her iki eğrinin davranışı, (sıfır potansiyeldeki tekillik dışında) sabit bir kayma ile oldukça benzerdir. Burada görülen ayrıca bu grafik de vakum konfigürasyonu durumdan belirgin bir ölçüde farklılık göstermemektedir. Silisen sistemi içinde elde edilen grafikler sunulan grafen sistemi ile benzerlik göstermektedir.

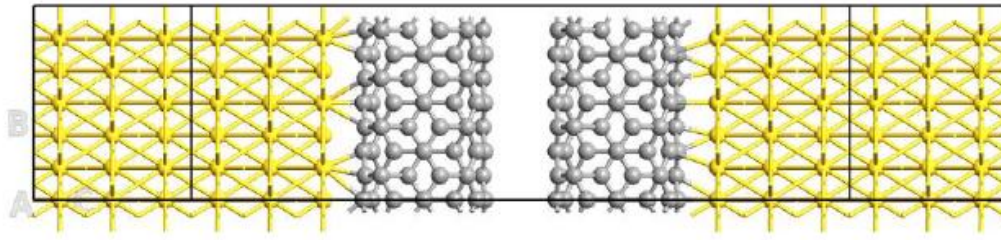
4.2.4 Karbon Nanotüp

Bir grafen tabakası bir tüpe yuvarlandığı zaman 1315 m²/g SSA'ya sahip [Peigney vd. (2001)] tek duvarlı karbon nanotüpleri (Single Wall Carbon Nanotube, SWNT) oluşturur. Tüp eksenini boyunca olan yüksek iletkenlik, tüplerin helisitesine (helicty) bağlıdır. Yüksek elektrik iletkenliği, yüksek SSA ile birlikte yüksek yük taşıma kapasitesi, elektrolit iyonları için yüksek gözeneklilik ve sıradışı mekanik özelliklere sahip olan karbon nanotüpler (KNT'ler), grafen gibi çekici süper kapasitör elektrot malzemeleridir [Niu vd. (1997), An vd. (2001)b, Frackowiak ve Béguin (2002), Baughman vd. (2002), Futaba vd. (2006), Kaempgen vd. (2009), Yu vd. (2009), Izadi-Najafabadi vd. (2010), Hu vd. (2012)]. Grafen durumunda olduğu gibi SWNT'lerinde demetler halinde yeniden düzenlenmesi çok muhtemeldir ve bu da daha düşük SSA ve spesifik kapasitans ile sonuçlanır. Öte yandan, KNT'ler sadece imalatı nispeten daha kolay olan rasgele dolaşık tüp matrisinde değil, aynı zamanda oldukça hizalı formlar olarak da üretilebilir. Dikey hizalama ve tüpler arasındaki açıklık mezoporoziteyi iyileştirdiğinden, dikey olarak hizalanmış KNT'lerin rastgele dolanmış benzerlerinden daha üstün olduğu bildirilmiştir. Etkin yüzey alanı ve elektrolit iyonlarının erişilebilirliği önemli ölçüde artmaktadır [Zhang vd. (2008)b]. Böylece, elektrolit iyonları kolaylıkla yayılabildiğinden, yük depolama/taşıma özellikleri geliştirilir ve nihayetinde kapasitör için enerji yoğunluğu artar. KNT'ler için tahmini teorik gravimetrik kapasite (357 m²/g SSA ile) yaklaşık 71-178 F/g [An vd. (2001)a] olarak sunulmuştur. KNT bazlı/türetilmiş süper kapasitörler için deneysel olarak bildirilen bazı kapasitanslar ~20-50 µF/cm² ve ~4-180 F/g değerini almaktadır [Niu vd. (1997), An vd. (2001)b]. Çalışılan metalik yapıdaki KNT sistemler Şekil 9 'da verilmiştir. Sunulan sonuçlar 4x4 ve 5x5 KNT ler içindir. Yapılan ön çalışmalar 4x4 KNT yüzeye dik tüp yapısının kapasitans değerlerinin daha yüksek olduğuna işaret etmektedir.

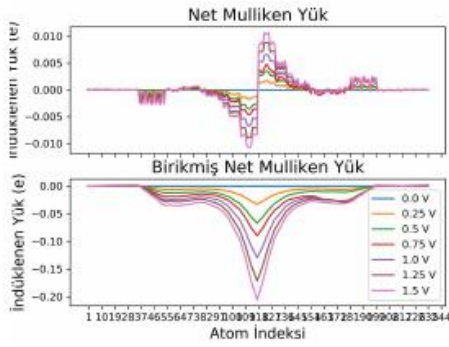


Şekil 9 (a) 4x4 KNT (b) 4x4 KNT dik (c) 5x5 KNT Cihaz/Sistem yapıları

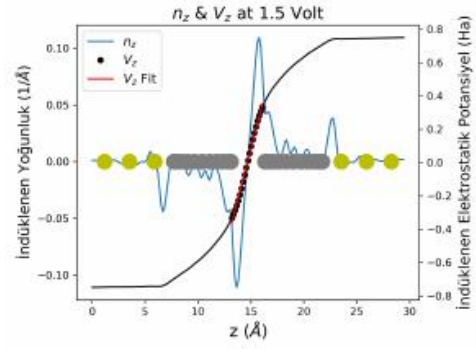
KNT kapasitör modelleri için yakınsama parametreleri hem kaynak hem de sistem için Toplam Enerjinin ve Fermi seviyesinin değişen örgü kesme değerleri/k-nokta örneklemeleri ile çalışılarak elde edildi. İlgili değerler Tablo 1 de sunulmuştur. KNT4x4 ve KNT5x5 kapasitörler için takip eden çalışmalarda kullanılan bu değerler sırasıyla 60 Hartree ve 6x6x100 şeklindedir. KNT (4,4 ve 5,5) kapasitörler için optimum ayırma parametrelerine sahip (Bkz. Tablo 2) cihaz geometrileri, Şekil 10a ve Şekil 11a 'da verilmiştir. Bu koltuk (armchair) tüp yapıları, metalik olmaları ve altın yüzeye yatay olarak hizalanmış olmaları rastgele dolaşık tüp matrisine benzemesinedeniyle seçilmiştir. Şekil 10b ve Şekil 11b 'de açıkça görüldüğü gibi, potansiyel farkı altında tabakalarda beklenen yük ayrımı gerçekleşmiş ve artan potansiyelle birlikte yükselmiştir. Grafen plakalardan farklı olarak her tüpte indüklenen Mulliken yüklerinin, karbon atomları arasında tekdüze dağılmak yerine altın yüzeyden uzak bölgede kapasitörün orta bölgesine doğru biriktiği görüldü. Ayrıca, altın yüzey atomlarında da küçük ama sıfır olmayan bir yük mevcuttur.



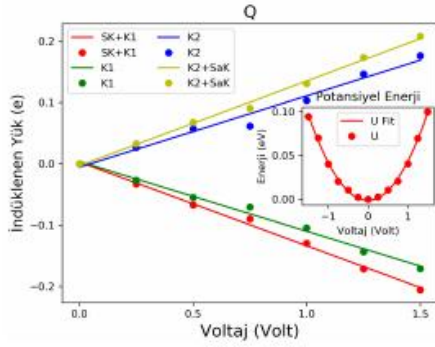
(a)



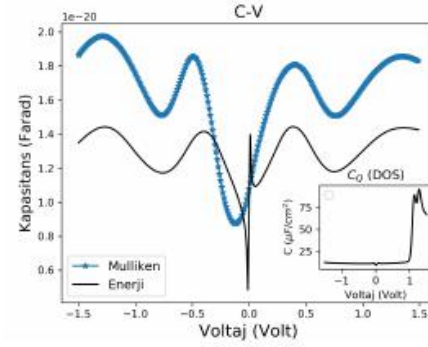
(b)



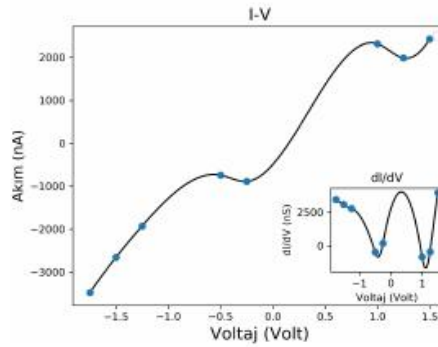
(c)



(d)



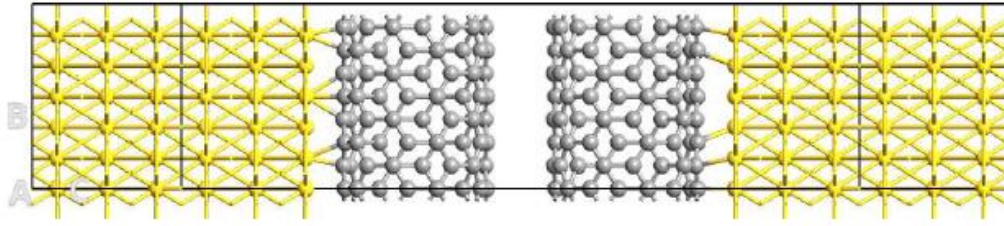
(e)



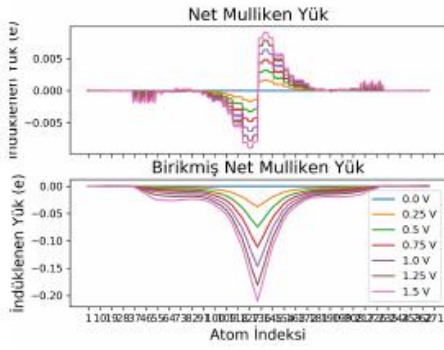
(f)

Şekil 10 KNT4x4 Kapasitör

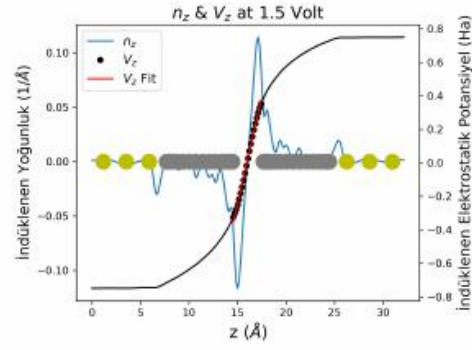
(a) İstiflenme ve Cihaz [Au (111) kaynak/kaynak uzanımı/SİSTEM/kaynak uzanımı/Au(111) kaynak]. (b) İndüklenen Net/Birikmiş Mulliken yükleri. (c) Tabakalar arasındaki indüklenen yük yoğunlukları (n_z , \AA^{-1}) ve elektrostatik potansiyel (V_z , Ha). Sarı/Gri benek kaynak uzanımı/tabaka atomlarına karşılık gelmektedir. (d) Kaynak (Sol; SK Sağ; SaK) ve tabaklarda (Katman1; K1 Katman2 K2) indüklenen yük (Q-V eğrisi, e-V). Elektrostatik potansiyel enerji eğrisi küçük resim olarak verilmiştir (U-V, eV-V). (e) Mulliken ve Enerji analizlerine göre C-V grafikleri (10^{-20} F-V). Sabit band yaklaşımına göre hesaplanan C-V eğrisi küçük resim olarak verilmiştir (C-V, $\mu\text{F}/\text{cm}^2\text{-V}$). (f) Akım-Voltage (I-V, nA-V) eğrisi. Diferensiyel İletkenlik (dI/dV-V) eğrisi küçük resim olarak verilmiştir.



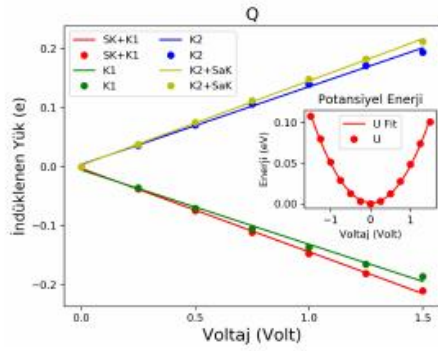
(a)



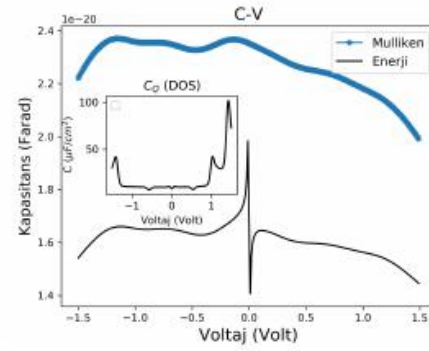
(b)



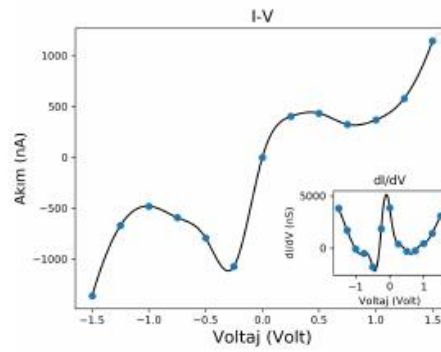
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 11 KNT5x5 Kapasitör (a) İstiflenme ve Cihaz [Au (111) kaynak/kaynak uzanımı/SİSTEM/kaynak uzanımı/Au(111) kaynak]. (b) İndüklenen Net/Birikmiş Mulliken yükleri. (c) Tabakalar arasındaki indüklenen yük yoğunlukları (n_z , \AA^{-1}) ve elektrostatik potansiyel (V_z , Ha). Sarı/Gri benek kaynak uzanımı/tabaka atomlarına karşılık gelmektedir. (d) Kaynak (Sol; SK Sağ; SaK) ve tabakalarda (Katman1; K1 Katman2 K2) indüklenen yük (Q-V eğrisi, e-V). Elektrostatik potansiyel enerji eğrisi küçük resim olarak verilmiştir (U-V, eV-V). (e) Mulliken ve Enerji analizlerine göre C-V grafikleri (10^{-20} F-V). Sabit band yaklaşımına göre hesaplanan C-V eğrisi küçük resim olarak verilmiştir (C-V, $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ -V). (f) Akım-Voltage (I-V, nA-V) eğrisi. Diferansiyel İletkenlik (dI/dV) eğrisi küçük resim olarak verilmiştir.

Her iki KNT sistemi için taşıma (z-) yönündeki indüklenen yük yoğunlukları ve elektrostatik potansiyel değişimleri Şekil 10c ve Şekil 11c 'de verilmiştir. Her tüp plakası, beklendiği gibi zıt yük birikimi sergiler. Tabaka üzerlerindeki oluşan indüklenmiş yük yoğunluğu ve ara bölgedeki oluşan elektrostatik potansiyelin eğimi (ara bölgedeki kırmızı çizgi) grafikleri beklenildiği gibidir. Altın yüzey atomlarındaki mevcut yükler, altın ve tüp yüzeyler arasındaki indüklenmiş yük yoğunlukları grafiklerinde gözle görülür tepelere yol açar. Yukarıda bahsedildiği gibi, indüklenen yükler esas olarak cihaz merkezinin yakınındaki kenar karbon atomlarında bulunur (kenarlarda gri benekler etrafında tepeler). Altın atomları bölgesinde elektrostatik potansiyel neredeyse düzdür ve daha sonra karbon atomları bölgesinde kademeli bir artış gösterir. Ardından, orta bölgede bir elektrik alanının oluşturulduğunu gösterecek şekilde tüpler arasında keskin bir artış (ayrıca bkz. Tablo 3) gözlenmiştir. Sol/sağ kaynaklar ve birinci/ikinci tüp plakaları için indüklenen yüke karşı voltaj eğrileri, Şekil 10d ve Şekil 11d 'de verilmiştir. Beklenen yük artışı değişen potansiyel farkıyla doğru orantılı olarak ortaya çıkar. Her iki KNT sistemi için temas mesafesi yaklaşımı ile uçlarda fazla yük en aza indirgenmesine rağmen, ortaya çıkan eğrilerin (birinci/ikinci tüp plakaları için negatif/pozitif eğimli çizgi) potansiyelde artışla biraz saptığı gözlenmiştir. Bu durum, yüzey eğrili sistemlerde ayırma mesafelerinde daha fazla dikkatle ayar yapılması gerekliliğinin bir göstergesi olabilir. Elektrostatik potansiyel enerji eğrileri küçük resim olarak verilmiş ve potansiyel farkla beklenen ikinci dereceden ilişkiyi göstermektedir.

Hem Mulliken hem de Elektrostatik Enerji analizleri için kapasitans-potansiyel eğrileri, Şekil 10e ve Şekil 11e 'de verilmiştir. Sistemlerin DOS grafikleri için sabit bant yaklaşımı sonucu elde edilen eğriler küçük resim olarak sunulmuştur. Sunulan C_Q grafikleri U şeklinde veya fiziksel olarak makul bir şekil sergilememektedir. Sabit bant yaklaşımı grafen gibi 2B sistemler için geliştirildiğinden bu sonuç beklenmelidir (Bkz. Bölüm *Sabit Bant Yaklaşımı: DFT DOS ile Kuantum Kapasitans Bulunması*). Öte yandan, önerdiğimiz model yaklaşımı tübüler sistemler için de anlamlı bir C-V eğrisi modeli üretebilmektedir.

KNT4x4 sistemi ile ilgili olarak, hem Mulliken hem de Enerji analizleri için C-V eğrileri makul ölçüde benzerdir. Bu sistemde grafen sisteminde olduğu gibi U-şekilli eğri ve kapasitans doygunluğu karakteristikleri gözlemlendi. Farklı bir davranış olarak, doyma noktasından sonra kapasitans düz olmaktan ziyade bir dalgalanma oluşmuştur. KNT5x5 sistemi için elde edilen C-V eğrisi ise sıfır potansiyel noktasına göre dışbükey şekilli ve biraz asimetriktir. İndüklenmiş Mulliken yükü ve elektrostatik enerji analiz eğrileri, enerji analizi için sıfır potansiyel farkı tekillik noktası dışında sabit bir fark ile makul ölçüde benzerdir. Akım voltaj

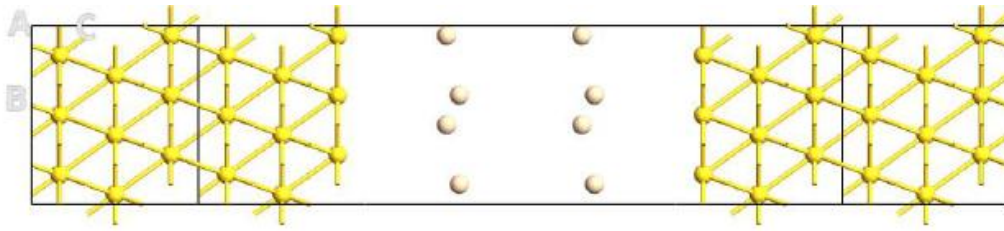
eğrileri (I-V, nA-V) Şekil 10f ve Şekil 11f 'de verilmiştir. Diferansiyel iletkenlik eğrileri (dI/dV-V) küçük resim olarak verilmiştir. I-V eğrilerinin doğrusal olmayan davranışı, KNT süperkapasitörleri için şarj/deşarj rejimleriyle makul ölçüde tutarlıdır.

4.2.5 Silisen Kapasitör

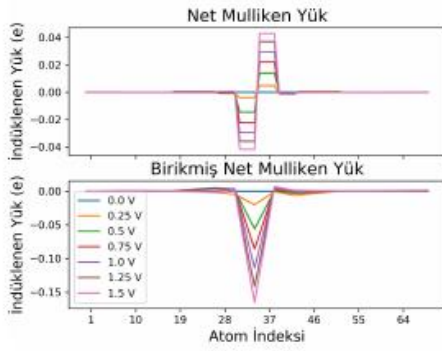
Bükümlü bir atomik katman yapısına sahip olan silisen, nano karbon malzemelere benzer yüksek bir SSA 'ya sahiptir [Zhao vd. (2016)]. Bu nedenle, süper kapasitör elektrotları için potansiyel bir aday sistemdir [Yang vd. (2018)]. Ayrıca Li iyonu adsorpsiyonları ve interkalasyon için mevcut önemi nedeniyle Li iyon piller için de bir anot malzemesi olarak kullanılması önerilmiştir [Zhuang vd. (2017)]. Bu nedenle, kuantum kapasitanslarının cihaz performansı üzerindeki etkisi ve katkısı çalışılmıştır.

Silisen kapasitör modeli için yakınsama parametreleri hem kaynak hem de sistem için Toplam Enerjinin ve Fermi seviyesinin değişen örgü kesme değerleri/k-nokta örneklemeleri ile çalışılarak elde edildi. İlgili değerler Tablo 1 de sunulmuştur. Silisen kapasitör için takip eden çalışmalarda kullanılan bu değerler sırasıyla 70 Hartree ve 3x3x100 şeklindedir. Silisen kapasitör için optimum ayırma parametrelerine sahip (Bkz. Tablo 2) cihaz geometrisi Şekil 12a 'da verilmiştir. Silisen tabakalarında düzlemsel yapıdan olan sapma yani iki atom arasındaki z yönündeki mesafe 0.54 Å dur. Elde edilen şekiller/eğriler bir ölçüde grafen sistemi ile benzerlik göstermektedir. Bu nedenle, sadece grafiklerdeki farklı yönler tartışılacaktır. Şekil 12b 'de görüldüğü gibi, her plakada indüklenen Mulliken yükleri, silisyum atomlarının sadece yarısı arasında eşit olarak dağılmıştır. Bu davranış aynı zamanda Şekil 12c 'de de gözlenmektedir çünkü indüklenen yükler çoğunlukla dış (orta bölgeye daha yakın) silisyum atomlarında bulunur. Tabaka üzerlerindeki oluşan indüklenmiş yük yoğunluğu ve ara bölgedeki oluşan elektrostatik potansiyelin eğimi (ara bölgedeki kırmızı çizgi) grafikleri beklenildiği gibidir. Ayrıca, iç (altın tabakasına daha yakın) silisyum atomları, yük yoğunluğu eğrisinde küçük ve ters işaretli bir tepe üretir.

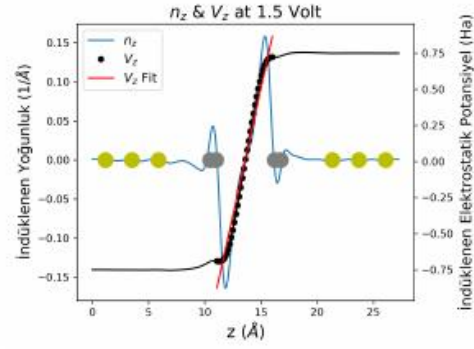
Hem Mulliken hem de Elektrostatik Enerji analizleri için kapasitans-potansiyel eğrileri Şekil 12d 'de verilmiştir. Karşılık gelen DOS verileri için sabit bant yaklaşım grafiği küçük resim olarak sunulmuştur. Sabit bant yaklaşımı C_Q 'ın biraz asimetrik olduğunu ve potansiyel bir pencere içinde tam aralık yerine -1 V'den 1 V'ye kadar doğrusal bir sabit artış gösterdiğini



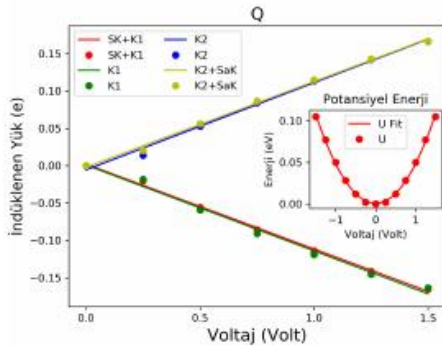
(a)



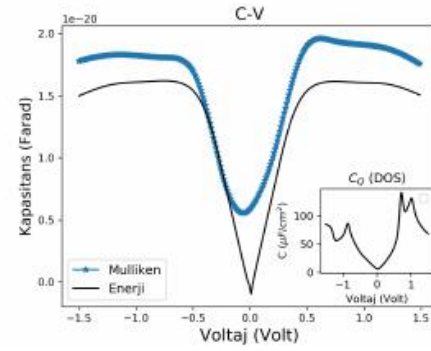
(b)



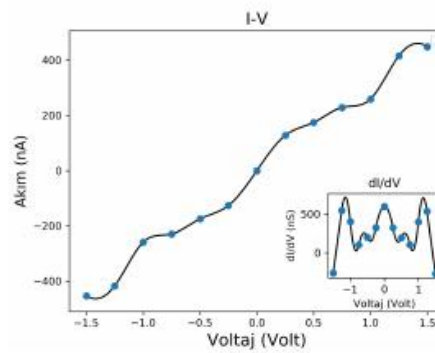
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 12 Silisen Kapasitör

(a) İstiflenme ve Cihaz [Au (111) kaynak/kaynak uzanımı/SİSTEM/kaynak uzanımı/Au(111) kaynak]. (b) İndüklenen Net/Birikmiş Mulliken yükleri. (c) Tabakalar arasındaki indüklenen yük yoğunlukları (n_z , \AA^{-1}) ve elektrostatik potansiyel (V_z , Ha). Sarı/Gri benek kaynak uzanımı/tabaka atomlarına karşılık gelmektedir. (d) Kaynak (Sol; SK Sağ; SaK) ve tabaklarda (Katman1; K1 Katman2 K2) indüklenen yük (Q-V eğrisi, e-V). Elektrostatik potansiyel enerji eğrisi küçük resim olarak verilmiştir (U-V, eV-V). (e) Mulliken ve Enerji analizlerine göre C-V grafikleri (10^{-20} F-V). Sabit band yaklaşımına göre hesaplanan C-V eğrisi küçük resim olarak verilmiştir (C-V, $\mu\text{F}/\text{cm}^2\text{-V}$). (f) Akım-Voltage (I-V, nA-V) eğrisi. Diferensiyel İletkenlik (dI/dV-V) eğrisi küçük resim olarak verilmiştir.

gözlemledik. Akım-voltaj eğrisi (I-V, nA-V) Şekil 12e 'de verilmiştir. Diferansiyel iletkenlik eğrisi ($dI/dV-V$) küçük resim olarak verilmiştir. I-V eğrisinin neredeyse doğrusal davranışı, silisyum süperkapasitörler için şarj/deşarj rejimleriyle makul ölçüde tutarlıdır. Silisenin Dirac noktasına yakın bantlardan türetilen Fermi hızının grafenden görece daha düşük olduğu bildirilmektedir [De Padova vd. (2013)]. Bu nedenle silisin C_Q 'ın grafenden daha fazla olması beklenir. Elektrostatik enerji analizi sonuçlarımız (Bkz Tablo 3) bu beklentiyi doğrulamaktadır.

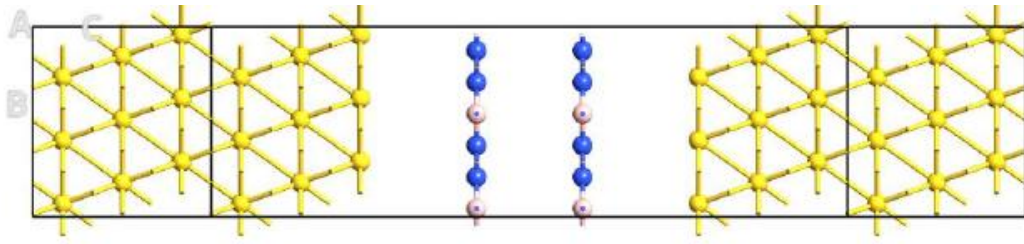
4.2.6 h-BN kapasitör

Simetrik Kapasitörler Bölümünde, yüksek elektronik iletkenliğe sahip elektrot malzemelerinin, yüksek güçlü enerji depolama uygulamalarına uygunluk için gösterge niteliğinde bir kriter olduğunun altı çizilmiştir. Bu nedenle, elektrot malzemeleri, tercihen çalışma voltajında elektronik bant yapılarında boşluk içermemelidir. Yani iletken olmalıdır. Grafendeki karbon atomuna benzer şekilde h-BN katmanında bor ve azot atomları bal peteği kafesinde kovalent olarak bağlanır. Kafes yapısı açısından benzerler. Yığın h-BN dolaylı bir bant aralıklı yarı iletken olmasına rağmen, yüksek kaliteli h-BN tek kristal ve h-BN ince filmi doğrudan 5,9 eV bant aralığına sahiptir [Shi vd. (2010)]. Kendi yayınímızda h-BN birim hücrenin bant aralığını (4.59 eV'lik bir doğrudan bant aralığı) DFT ve GGA yöntemlerini kullanarak hesapladık [Akman ve Özdoğan (2018)]. Kapasitör elektrot malzemesi olarak 24 atomluk bir çalışma hücresi için, manyetik olmayan temel durumda h-BN nanosheet değerinin bant aralığı QuantumATK paketi ile 4,64 eV olarak hesaplanmıştır. Çalışmamızda altıgen bor nitrür tabaka, birincisi harici bir elektrik alanı uygulayarak polarize edilebilen bir yalıtkan olduğundan [Shi vd. (2014)] ve ikinci olarakda önerilen beş aşamalı prosedür için bir test durumu olarak uygun bir sistem olduğundan özellikle seçilmiştir. Temel olarak, ayırma mesafelerini doğru bir şekilde tanımlamak için kullandığımız Adım 3 ve 4 'teki yaklaşımı doğrulamayı hedefledik. Uygun ayırma mesafelerini dikkate almadan (veya kaynaklarda/elektrotlarda indüklenen yükleri en aza indirmeden) hesaplamalar, beklenmedik bir şekilde elde edilen sıfır olmayan kapasitans değerleri olarak sonuçlandı. Bu durum yaklaşımımızı doğruluyor ve kritik bir konu olarak temas ve katman mesafelerinin doğru bir şekilde tahmin edilmesi gerekliliğini vurguluyoruz.

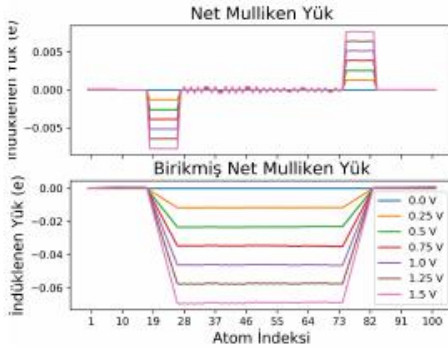
AA istiflenmeli h-BN kapasitör modeli için yakınsama parametreleri hem kaynak hem de sistem için Toplam Enerjinin vade Fermi seviyesinin değişen örgü kesme değerleri/k-nokta örneklemeleri ile çalışılarak elde edildi. İlgili değerler Tablo 1 de sunulmuştur. h-BN kapasitör

için takip eden çalışmalarda kullanılan bu değerler sırasıyla 70 Hartree ve $4 \times 4 \times 100$ şeklindedir. Çalışılan h-BN kapasitör modeli için optimum ayırma parametrelerine sahip (Bkz. Tablo 2) cihaz geometrisi Şekil 13a 'da verilmiştir. Şekil 13b 'de açıkça görüldüğü gibi, plakalarda gözlenen net indüklenmiş yük ve yük ayrımı yoktur. Plakalardaki azot ve bor atomları neredeyse eşit miktarlarda zıt yüklere sahiptir. Bor ve azot atomları üzerindeki bu yük dengesi indüklenen yük yoğunlukları grafiğinde de açıkça görülmektedir (Şekil 13c) . Her tabakanın çevresinde biri yukarıda biri aşağıda olmak üzere iki tepe vardır. Potansiyel farkının bu yüklerin miktarı üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 13g). Bu nedenle, uygulanan potansiyele bir yanıt olarak indüklenen yük, altın yüzey atomlarında (sarı daireler etrafında tepeler) bulunur ve artan potansiyelle yükselir. Elektrostatik potansiyel, ikisi altın-tabaka sınırında olmak üzere olan üç farklı bölgeye sahiptir. İki arayüz bölgesinden ayrı olarak, mevcut bir elektrik alanı (ayrıca bkz. Tablo 3) olarak tanımlanabilecek, kapasitörün orta bölgesinde plakalar arasında belirgin bir keskin artış gözlenir (Bkz. ara bölgedeki oluşan elektrostatik potansiyelin eğimi (ara bölgedeki kırmızı çizgi)). Sol/sağ kaynaklar ve birinci/ikinci plakalar için indüklenen yüke karşı voltaj eğrileri Şekil 13d verilmiştir. Birinci (K1) veya ikinci (K2) tabakada herhangi bir indüklenmiş yük olmadığı açıkça görülmektedir.

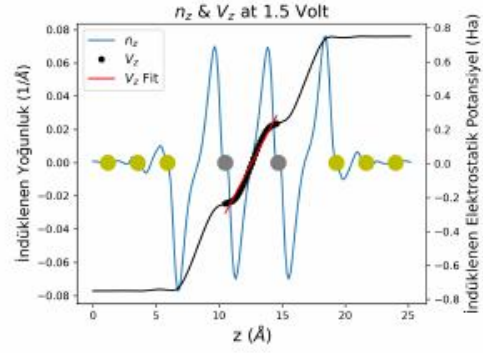
Hem Mulliken hem de Elektrostatik Enerji analizleri için kapasitans-potansiyel eğrileri Şekil 13e 'de verilmiştir. Geniş bant aralıklı h-BN sisteminin DOS için sabit bant yaklaşımı ile elde edilmiş C_Q grafiği küçük resim olarak sunulmuştur . Verilen potansiyel aralığında herhangi bir değere karşılık gelen eğri bulunmamaktadır. Mulliken analizi neredeyse sıfır kapasitans değerlerine sahipken, elektrostatik enerji analizinden sıfır olmayan sabit (tekillik noktası hariç) kapasitans elde edilir. Akım voltaj eğrisi (I-V, nA-V) Şekil 13e 'de, diferansiyel iletkenlik eğrisi de ($dI/dV-V$) küçük resim olarak verilmiştir. I-V eğrisinin doğrusal bir davranışı vardır ve elde edilen akım değerleri karbon sistemlerine göre iki merteye daha düşüktür. Bu doğrusal davranış, cihaz özelliklerinden ziyade kaynaklarda sabit yük artışı olarak açıklanabilir. AB istiflenmeli h-BN kapasitör de çalışılmış (Bkz. Şekil 18d ve Tablo 1,Tablo 2,Tablo 8) ve elde edilen sonuçların AA istiflenmeli h-BN kapasitörden çok farklı olmadığı görülmüştür.



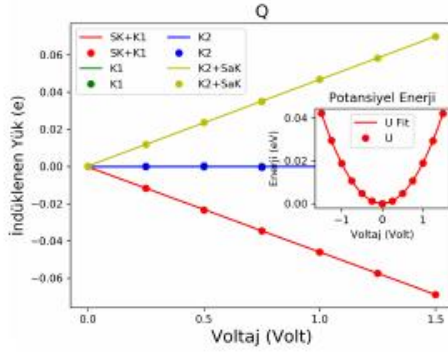
(a)



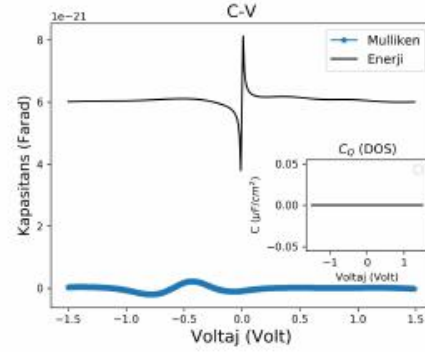
(b)



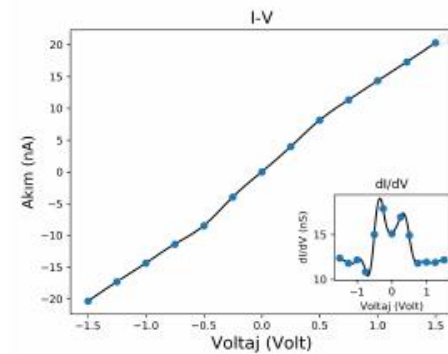
(c)



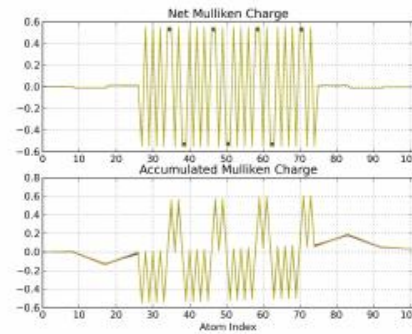
(d)



(e)



(f)

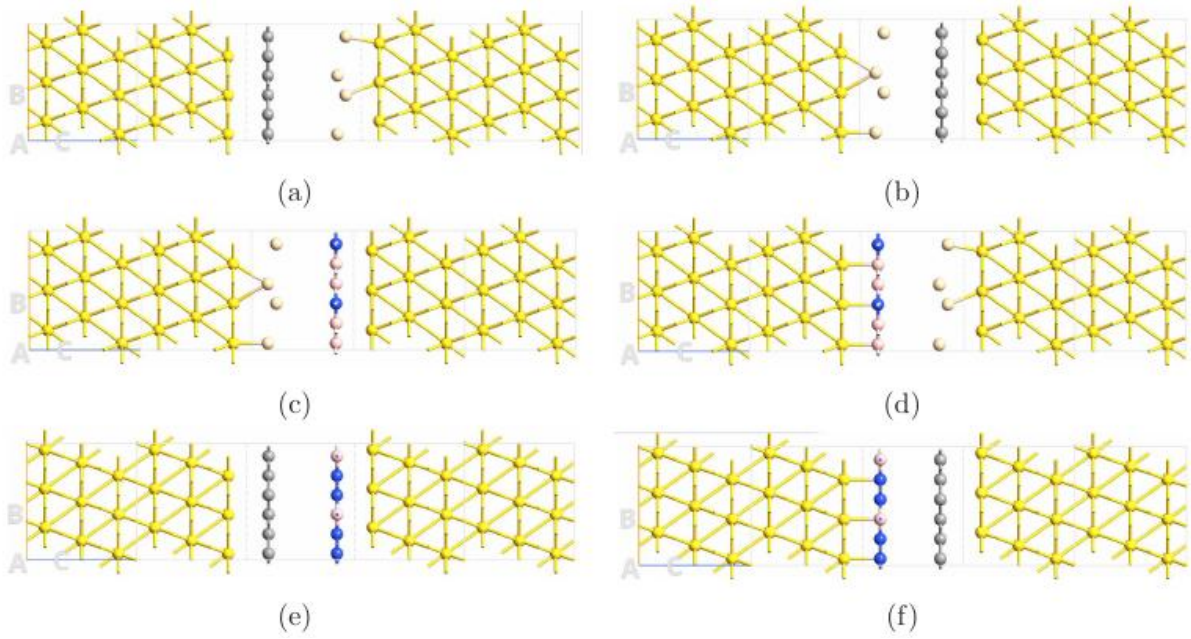


(g)

Şekil 13 h-BN Kapasitör (a) İstiflenme ve Cihaz [Au (111) kaynak/kaynak uzanımı/SİSTEM/kaynak uzanımı/Au(111) kaynak]. (b) İndüklenen Net/Birikmiş Mulliken yükleri. (c) Tabakalar arasındaki indüklenen yük yoğunlukları (n_z , \AA^{-1}) ve elektrostatik potansiyel (V_z , Ha). Sarı/Gri benek kaynak uzanımı/tabaka atomlarına karşılık gelmektedir. (d) Kaynak (Sol; SK Sağ; SaK) ve tabakalarda (Katman1; K1 Katman2 K2) indüklenen yük (Q-V eğrisi, e-V). Elektrostatik potansiyel enerji eğrisi küçük resim olarak verilmiştir (U-V, eV-V). (e) Mulliken ve Enerji analizlerine göre C-V grafikleri (10^{-20} F-V). Sabit band yaklaşımına göre hesaplanan C-V eğrisi küçük resim olarak verilmiştir (C-V, $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ -V). (f) Akım-Voltage (I-V, nA-V) eğrisi. Diferansiyel İletkenlik (dI/dV-V) eğrisi küçük resim olarak verilmiştir. (g) KM si 4.6 Å için tüm TM mesafelerinde Net/Birikmiş Mulliken yükleri.

4.3 Asimetrik Kapasitörler

Saf (pristine) grafen, hBN ve silisen malzemelerinden önerilen asimetrik kapasitörler modelleri çalışılmıştır. Optimum geometriye sahip olan çalışılan tüm çift tabaka asimetrik sistemler NSP durumu incelenmiştir. Grafen-silisen, silisen-grafen, silisen-hBN, hBN-silisen, grafen-hBN ve hBN-grafen sistemleri Şekil 14 'de verilmiştir.



Şekil 14 Çalışılan Asimetrik sistemler İstiflenme ve Cihaz [Au (111) kaynak/kaynak uzanımı/SİSTEM/kaynak uzanımı/Au(111) kaynak] Yapısı. (a) grafen-silisen (b) silisen-grafen(c) silisen-hBN (d) hBN-silisen (e) grafen-hBN (f) hBN-grafen.

Asimetrik kapasitör modellerimizde simetrik kapasitörler için bulunan KM değerleri ilgili sistemler için öntanımlı kullanılmıştır. Örneğin grafen-silisen sistemi için KM leri daha önce grafen için bulunan KM si olan 2,6 Å ve silisen için bulunan 4,6 Å değerleri alınmıştır. Daha sonra TM değerleri Bölüm Adım 4: Kuantum Kapasitans Hesaplamalarıyla Tabaka Mesafeleri (TM) 'de anlatıldığı gibi elde edilmiştir. Optimum mesafe parametreleri Tablo 2 'de sunulmuştur. Elde edilen bu KM ve TM mesafelerine sahip asimetrik kapasitör hedef sistemler için elde edilen kuantum, spesifik ve gravimetrik kapasitansları ve tabakalar arasındaki elektrik alanları

Tablo 6 'da verilmiştir. Bu tabloda önerilen model nanokapasitör hem de elektrostatik enerji analizi bulguları sunulmuştur. Mevcut sonuçlardan görülen asimetrik sistemlerde umulduğu

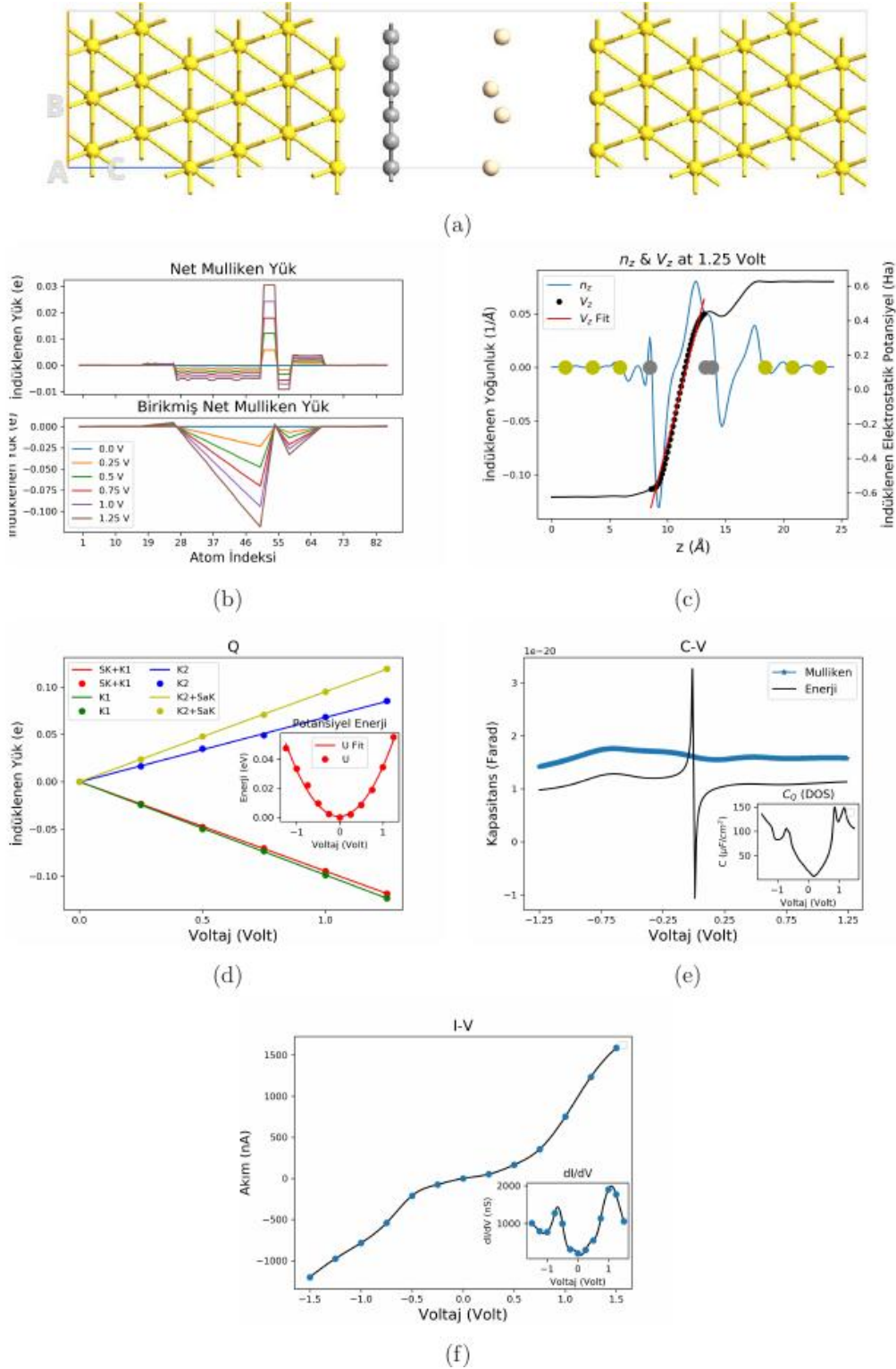
Tablo 6 Asimetrik Sistemlerin Kuantum, Spesifik ve Gravimetrik Kapasitansları Optimum KM/TM değerleri ile silisen/hBN/grafen/KNT sistemlerinin Mulliken Yük ve Elektrostatik Enerji (EP) Analizleri ile ilk tabakada hesaplanan Kuantum, Spesifik ve Gravimetrik Kapasitansları ve tabakalar arası Elektrik Alan.

Çalışılan Sistemlerin Kapasitans Değerleri		Kuantum Kapasitans C_Q (10^{-20} F)		Spesifik Kapasitans ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)		Gravimetrik Kapasitans (F/g)		
Sistem		Elektirik Alanı (V/Å)	Mulliken Analizi	EP Analizi	Mulliken Analizi	EP Analizi	Mulliken Analizi	EP Analizi
Asimetrik	Au/G-S/Au	0,21	1,61	1,10	2,49	1,69	33,67	22,91
	Au/S-G/Au	0,19	0,99	1,07	1,52	1,66	26,46	28,79
	Au/S-hBN/Au	0,14	1,01	0,84	1,56	1,30	27,10	22,50
	Au/hBN-S/Au	0,14	0,01	0,84	0,01	1,29	0,20	22,45
	Au/G-hBN/Au	0,14	1,11	0,93	1,71	1,44	23,18	19,48
	Au/hBN-G/Au	0,14	0,01	0,88	0,01	1,35	0,14	17,71

gibi bir kapasitans artmasına yol açmadığıdır. Sistem kapasitansi ilk tabakada kullanılan malzeme ile sınırlı olmakta ve hatta simetrik sistemlerden daha düşük sonuçlara ulaşılmıştır. Sonuçlar **Tablo 6** 'da verilmiştir ve sadece grafen-silisen sistemi özelinde tartışılacaktır.

4.3.1 Grafen-silisen kapasitör

Grafen-silisen asimetrik kapasitör modeli için yakınsama parametreleri hem kaynak hem de sistem için Toplam Enerjinin vede Fermi seviyesinin değişen örgü kesme değerleri/k-nokta örneklemeleri ile çalışılarak elde edildi. İlgili değerler Tablo 1 'de sunulmuştur. Grafen-silisen kapasitör için takip eden çalışmalarda kullanılan bu değerler sırasıyla 100 Hartree ve $6 \times 6 \times 100$ şeklindedir. Grafen-silisen kapasitör için optimum ayırma parametrelerine sahip cihaz geometrisi Şekil 15 'de gösterilmektedir. Şekil 15b 'de açıkça görüldüğü gibi, potansiyel farkının uygulanması tabakalarda beklenen yük ayrımını gerçekleştirir ve bu yükler artan uygulanan potansiyel ile çoğalır. Ancak burada görülen her iki farklı tabakadaki yük miktarlarında farklıdır. Ayrıca silisen tabakada altın yüzeyine yakın silisyum atomlarında da yük bulunmakta ama yaptıkları katkı azaltıcı yöndedir. Böylece grafen-silisen asimetrik kapasitöründe grafen tabakasındaki yük depolaması grafen simetrik kapasitöründen daha az olmuştur. Her plakadaki indüklenen Mulliken yükleri, karbon ve silisyum atomları arasında hemen hemen aynı şekilde dağıtılır. Uygulanan potansiyel fark arttıkça tabakalardaki



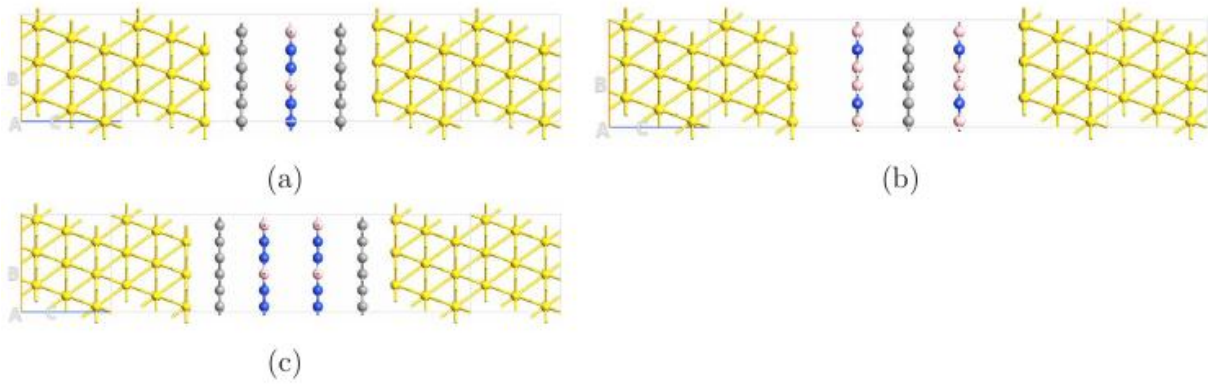
Şekil 15 Grafen-Silisen Asimetrik Kapasitör (a) İstiflenme ve Cihaz [Au (111) kaynak/kaynak uzanımı/SİSTEM/kaynak uzanımı/Au(111) kaynak]. (b) İndüklenen Net/Birikmiş Mulliken yükleri. (c) Tabakalar arasındaki indüklenen yük yoğunlukları (n_z , \AA^{-1}) ve elektrostatik potansiyel (V_z , Ha). Sarı/Gri benek kaynak uzanımı/tabaka atomlarına karşılık gelmektedir. (d) Kaynak (Sol; SK Sağ; SaK) ve tabakalarda (Katman1; K1 Katman2 K2) indüklenen yük (Q - V eğrisi, e-V). Elektrostatik potansiyel enerji eğrisi küçük resim olarak verilmiştir (U - V , eV-V). (e) Mulliken ve Enerji analizlerine göre C-V grafikleri (10^{-20} F-V). Sabit band yaklaşımına göre hesaplanan C-V eğrisi küçük resim olarak verilmiştir (C-V, $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ -V). C_0 (DOS) küçük resim olarak verilmiştir. (f) Akım-Voltage (I-V, nA-V) eğrisi. Diferansiyel İletkenlik (dI/dV -V) eğrisi küçük resim olarak verilmiştir. (g) Birim hücre için sabit band yaklaşımına göre hesaplanan C-V eğrisi (C-V, $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ -V).

atomlarda indüklenen yük dağılımlarında bozulmalar az da olsa görülmektedir. Aynı zamanda yine silisen tabakası tarafındaki kaynakda fazla yükler görülmüş ve artan potansiyelle artmaktadırlar. Taşıma (z-) yönündeki indüklenmiş yük yoğunluklarının ve elektrostatik potansiyelin değişimleri Şekil 15c 'de verilmiştir. Tabaka üzerlerindeki oluşan indüklenmiş yük yoğunluğu ve ara bölgedeki oluşan elektrostatik potansiyelin eğimi grafikleri beklenildiği gibidir. Sol/sağ kaynaklar ve birinci/ikinci tabakalar için indüklenen yüke karşı voltaj (Q-V) eğrileri Şekil 15d 'de verilmiştir. Yukarıda da bahsedildiği gibi altın atomlarında bulunan doğru temas mesafesi yaklaşımımızla kaynaklarda bulunan fazla yükden dolayı ikinci (silisen) plaka için oluşan pozitif eğimli eğride artan potansiyelle artan bir ayrışma gözlenmektedir. Elektrostatik potansiyel enerji eğrisi küçük resim olarak verilmiştir. Potansiyel farkla beklenen ikinci dereceden ilişkiyi göstermekte ama bir asimetri oluşmuştur.

Hem Mulliken hem de Elektrostatik Enerji analizleri için kapasitans-potansiyel eğrileri Şekil 15e 'de verilmiştir. Mulliken ve Enerji analizleri için her iki eğrinin davranışı, sabit bir kayma ve sıfır potansiyeldeki tekillik dışında oldukça benzerdir. Kapasitör modelinde kullanılan grafen ve silisen tabakalar sisteminden elde edilen DOS verileri için sabit bant yaklaşımı sonucu elde edilen C_Q küçük resim olarak sunulmuştur. Tabakalar arasındaki etkileşim az olduğundan sistemin DOS grafiği dolayısıyla da C_Q grafiği bu her iki sistemin basitçe birleşiminden oluşmaktadır. Kuantum kapasitans bir potansiyel farkına göre artan bir davranış değil sabit bir değer aralığındadır. Akım gerilim eğrisi (I-V, nA-V) Şekil 15f 'de ve ayrıca diferansiyel iletkenlik eğriside (dI/dV-V) küçük resim olarak verilmiştir. I-V eğrisinde gözükende silisen tabakadaki nerdeyse doğrusal davranışın hakim olmasıdır. Grafen-silisen sisteminde elde edilen sonuçlar asimetrik sistemlerin ilk tabaka malzemesi ile sınırlayıcı ve hatta kuantum kapasitansı azaltıcı yönde olduğudur. Bu durum çalışılan diğer asimetrik sistemlerde de gözlenmiştir.

4.4 Çok Tabakalı Kapasitörler

Grafen ve h-BN malzemelerinden önerilen çok tabakalı kapasitörler modelleri çalışılmıştır. Optimum geometriye sahip olan çalışılan tüm çok tabaka sistemler NSP durumu incelenmiştir. Grafen-hBN-grafen, hBN-grafen-hBN ve grafen-hBN-hBN-grafen sistemlerinin geometrileri Şekil 16 'de verilmiştir.



Şekil 16 Çalışılan Çok Katmanlı sistemler İstiflenme ve Cihaz [Au (111) kaynak/kaynak uzanımı/SİSTEM/kaynak uzanımı/Au(111) kaynak] Yapısı. (a) grafene h-BN grafen (b) h-BN graphene h-BN (c) graphene h-BN h-BN grafen.

Çok tabakalı kapasitör modellerimizde simetrik kapasitörler için bulunan KM değerleri ilgili sistemler için öntanımlı kullanılmıştır. Örneğin grafen-hBN-grafen sistemi için KM leri daha önce grafen için bulunan KM si olan 2,6 Å değeri alınmıştır. Daha sonra TM (grafen-hBN mesafesi) değerleri Bölüm Adım 4: Kuantum Kapasitans Hesaplamalarıyla Tabaka Mesafeleri (TM) 'de anlatıldığı gibi 3.0-3.7 Å aralığı taranarak elde edilmiştir. Optimum mesafe parametreleri Tablo 2 'de sunulmuştur. Böylece grafen-hBN-grafen sistemi için TM si olarak 3.5 Å bulunmuştur. Elde edilen bu KM ve TM mesafelerine sahip çok tabakalı kapasitör hedef sistemler için elde edilen kuantum, spesifik ve gravimetrik kapasitansları ve tabakalar arasındaki elektrik alanları Tablo 7 'de verilmiştir. Bu tabloda önerilen model nanokapasitör sistemleri için hem indüklenen yük hem de elektrostatik enerji analizi bulguları sunulmuştur. Mevcut sonuçlardan görülen çok tabakalı sistemlerde umulduğu gibi, orta bölgede bir dielektrik işlevi görebilecek h-BN sistemlerinin kapasitans artmasına yol açmadığıdır. Sistem kapasitansı asimetrik sistemlerde olduğu gibi ilk tabakada kullanılan malzeme ile sınırlı olmakta ve hatta simetrik sistemlerden daha düşük sonuçlara ulaşılmıştır. Ancak çok tabakalı sistemlerde tabaka mesafelerinin etkisi ya da yüksek potansiyel farkı altında çalışabilmeleri ihtimalleri gibi hususların daha iyi anlaşılması gerekebilir. Çok tabakalı sistemler için elde

Tablo 7 Çok Tabakalı Sistemlerin Kuantum, Spesifik ve Gravimetrik Kapasitansları Optimum KM/TM değerleri ile silisen/hBN/grafen/KNT sistemlerinin Mulliken Yük ve Elektrostatik Enerji (EP) Analizleri ile ilk tabakada hesaplanan Kuantum, Spesifik ve Gravimetrik Kapasitansları ve tabakalar arası Elektrik Alan.

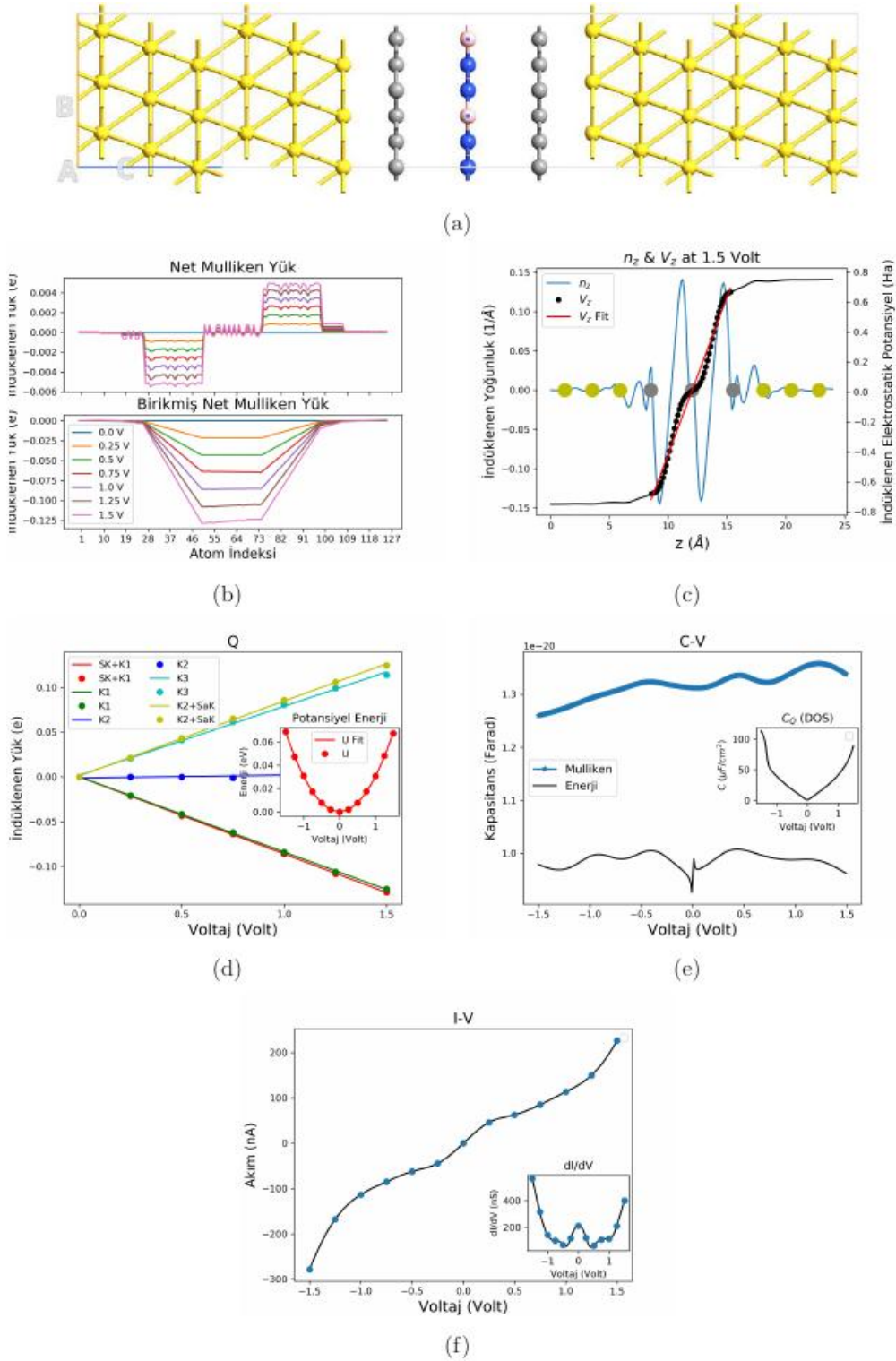
Çalışılan Sistemlerin Kapasitans Değerleri		Kuantum Kapasitans C_Q (10^{-20} F)		Spesifik Kapasitans ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)		Gravimetrik Kapasitans (F/g)		
Sistem		Elektirik Alanı ($\text{V}/\text{\AA}$)	Mulliken Analizi	EP Analizi	Mulliken Analizi	EP Analizi	Mulliken Analizi	EP Analizi
Çok Tabaka	Au/G-h-BN-G/Au	0.14	1.26	0.97	1.95	1.49	26.41	19.58
	Au/h-BN-G-h-BN/Au	0.06	-0.04	0.50	-0.07	0.77	-0.89	10.06
	Au/G-h-BN-h-BN-G/Au	0.09	0.74	0.66	1.15	1.01	15.54	13.71

edilen sonuçlar Tablo 7 'de verilmiştir ve sadece grafen-hBN-grafen sistemi özelinde tartışılacaktır.

4.4.1 Grafen-hBN-grafen kapasitör

Grafen-hBN-grafen ve diğer çok tabakalı kapasitör modeli için yakınsama parametreleri için daha önce simetrik sistemler için bulunan örgü kesme değerleri/k-nokta örneklemeleri kullanıldı. İlgili değerler Tablo 1 'de sunulmuştur. Grafen-hBN-grafen kapasitör için takip eden çalışmalarda kullanılan bu değerler sırasıyla 60 Hartree ve $6 \times 6 \times 100$ şeklindedir. Grafen-hBN-grafen kapasitör için optimum ayırma parametrelerine sahip cihaz geometrisi Şekil 17 'de verilmiştir. Şekil 17b 'de açıkça görüldüğü gibi, potansiyel farkının uygulanması tabakalarda beklenen yük ayrımını gerçekleştirir ve bu yükler artan uygulanan potansiyel ile çoğalır. Ancak burada görülen davranış ortadaki olan h-BN tabakasında farklıdır. Tabakalar üzerinde görülen yük indeklenmeleri daha önce bu malzemelerin simetrik kapasitörlerde gösterdiği davranışa uygundur. Yani grafen tabaka yük indüklenmesi olurken h-BN tabakada olmamıştır. Bu durumda da asimetrik kapasitörlerde olduğu gibi çok tabakalı kapasitörlerde de yük depolaması karşılık gelen simetrik kapasitörlerden daha az olmuştur. hBN-grafen-hBN sisteminde ise ortadaki grafen tabakasında hiç yük gözlenmemiştir.

Her grafen tabakasında indüklenen Mulliken yükleri karbon atomları arasında hemen hemen aynı şekilde dağıtılır. Uygulanan potansiyel fark arttıkça tabakalardaki atomlarda indüklenen yük dağılımlarında bozulmalar az da olsa görülmektedir. Taşıma (z-) yönündeki indüklenmiş yük yoğunluklarının ve elektrostatik potansiyelin değişimleri Şekil 17c 'de verilmiştir. Tabaka



üzerlerindeki oluşan indüklenmiş yük yoğunluğu ve ara bölgedeki oluşan elektrostatik potansiyelin eğimi grafikleri beklenildiği gibidir. Buradaki dağılım davranış biçimleri yine grafen ve h-BN sistemlerinin simetrik kapasitörlerde gösterdiği davranışlar gibidir. Sol/sağ kaynaklar ve birinci/ikinci/üçüncü tabakalar için indüklenen yüke karşı voltaj (Q-V) eğrileri Şekil 17d 'de verilmiştir. Uygun temas mesafesi yaklaşımımızla kaynaklarda bulunan fazla yükten dolayı az da olsa ikinci grafen plaka için oluşan pozitif eğimli eğride artan potansiyelle artan ufak bir ayrışma gözlenmektedir. Yukarıda da bahsedildiği gibi bu grafikde de grafen ve h-BN sistemlerin ayrı ayrı davranışlarının sonucu olan bir yapı oluşmuştur. Grafen tabakalarda doğrusal artan bir yük indüklenmesi oluşurken h-BN tabakada oluşmamıştır Elektrostatik potansiyel enerji eğrisi küçük resim olarak verilmiştir. Potansiyel farkla beklenen ikinci dereceden ilişkiyi göstermektedir.

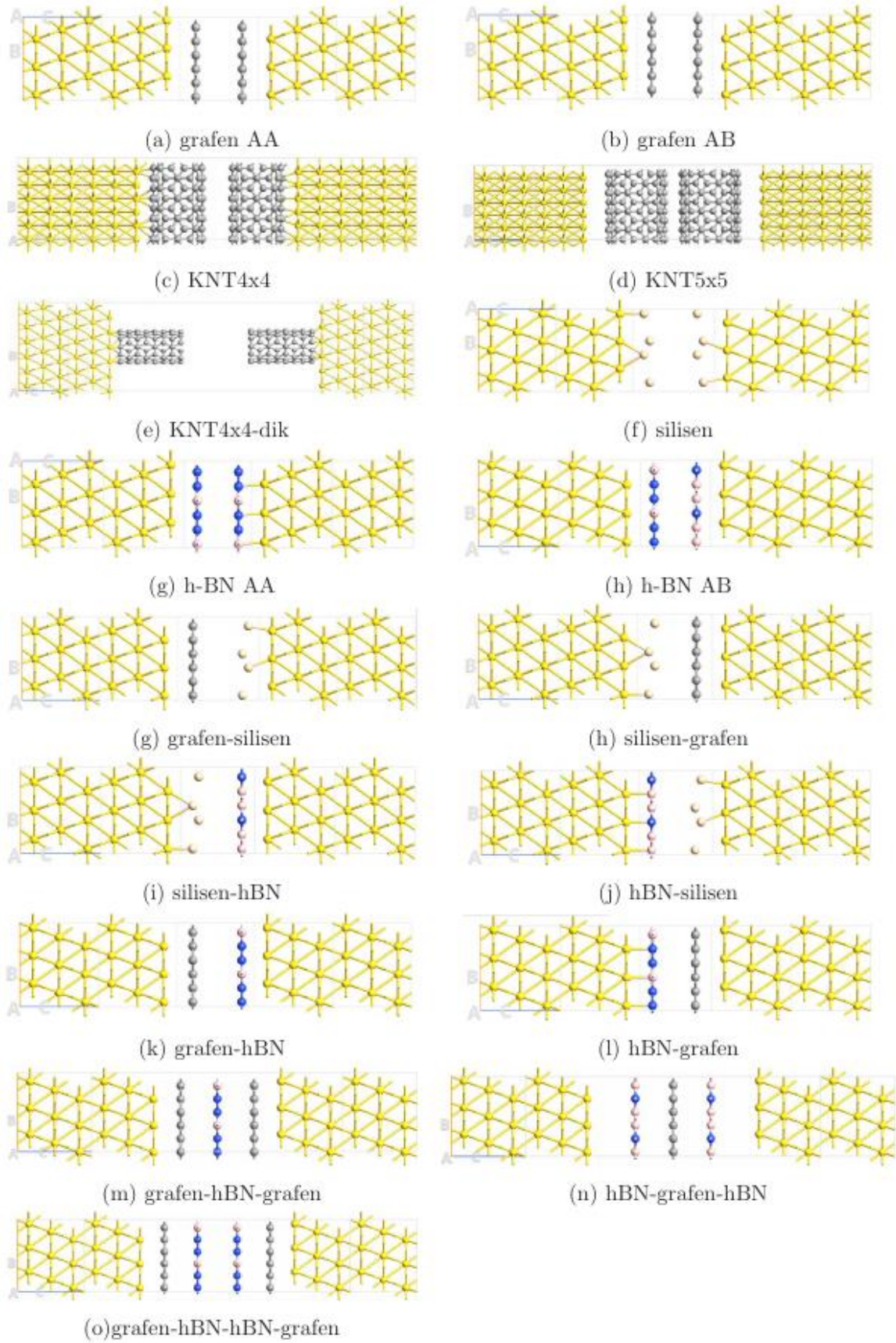
Hem Mulliken hem de Elektrostatik Enerji analizleri için kapasitans-potansiyel eğrileri Şekil 17e 'de verilmiştir. Mulliken ve Enerji analizleri için her iki eğrinin davranışı, sabit bir kayma ve sıfır potansiyeldeki tekillik dışında oldukça benzerdir. Kapasitör modelinde kullanılan grafen ve h-BN tabakalar sisteminden elde edilen DOS verileri için sabit bant yaklaşımı sonucu elde edilen C_Q küçük resim olarak sunulmuştur. Tabakalar arasındaki etkileşim az olduğundan sistemin DOS grafiği dolayısıyla da C_Q grafiği bu her grafen ve h-BN tabakalarının basitçe birleşiminden oluşmaktadır. Kuantum kapasitans bir potansiyel farkına göre artan bir davranış değil de neredeyse sabit bir değer aralığındadır. Akım gerilim eğrisi (I-V, nA-V) Şekil 17f 'de ve ayrıca diferansiyel iletkenlik eğrisinde (dI/dV-V) küçük resim olarak verilmiştir. I-V eğrisinde gözükende h-BN tabakadaki nerdeyse doğrusal davranışın hakim olmasıdır. Grafen-hBN-grafen sisteminde elde edilen sonuçlar çok tabakalı sistemlerinde de ilk tabaka malzemesi ile sınırlayıcı ve hatta kuantum kapasitansı azaltıcı yönde olduğudur. Bu durum çalışılan diğer çok tabakalı sistemlerde de gözlenmiştir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Proje önerisi kapsamında çalışılan sistemler üç sınıfa ayrılmıştır: Simetrik, Asimetrik ve Çok Tabakalı kapasitör modelleri. Çalışılan sistemlerin geometrileri Şekil 18 da verilmiştir. Simetrik kapasitörler (Grafen-Grafen, KNT-KNT, Silisen-Silisen ve hBN-hBN) her iki tabakanın aynı, asimetrik kapasitörler (grafen, silisen, hBN) içinde farklı malzemeden olması olarak tanımlanmıştır. Grafen ve hBN kapasitör için biri AA istifleme diğeri AB istiflenme olarak iki modeli çalışıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda istiflemenin kuantum kapasitans değerleri üstünde belirleyici bir etken rolü olmadığı görülmüştür.

Proje genel çerçevede yapılanlar şu şekilde sıralanabilir;

- kaynak/kaynak uzanımı boyutlarının yeterince uzun olduğundan emin olunması. Hem kaynak hem de kaynak uzanımı 3 katmana (Au111 den oluşturulmuş) sahiptir.
 - sunulan sistemlerin kapasitans hesabında van der Waals (vdW, dispersiyon kuvvetleri) etkilerinin kayda değer bir önemi bulunmaması.
 - elektrot ve tabakalardaki yüklerin ayrı ayrı hesaba katılarak kapasitans hesaplarının yapılması.
 - spin kutuplanmasının kapasitans değerleri üzerinde etkisinin çalışılan malzemenin temel durum enerjisine bağlılığı. Temel durumun manyetik olduğu bilinen sistemler dışında sadece boşluk kusurlarında spin kutuplanması dikkate alınmalıdır.
 - taşıyım yönü dışındaki diğer yönler için (x-, y-) doğru k-nokta örneklemesinin ve örgü kesme değerlerinin bulunması (Adım 1),
 - hedef sistemlerin elektronik bant yapılarının ve durum yoğunluğu fonksiyonlarının bulunması (Adım 2).
 - çalışılan sistemlerin kontak mesafeleri (KM) ve tabaka mesafeleri (TM) parametrelerinin geometri optimizasyonu ile bulunamayacağını görülmüştür. Saçınım bölgesinde bulunan sistemin KM ve TM bulunabilmesi amacıyla, sistemlerin geometri optimizasyonlarının yapılması için oldukça uzun bir süre harcanmasına rağmen genel bir çözüm bulunulamamıştır. Böylece basitçe deneme yanılma yöntemine geçilmiş ve yapılan KM ve TM taramaları sonucunda önerilen model sistemin kapasitansını en doğru verecek geometrik değerler bulunmaya çalışılmıştır.
- çalışılan sistemlerin KM ve TM parametrelerinin basit tarama ile kapasitans hesapları ile bulunmasının yetersiz kalması. Önceki maddede görülen çözümsüzlük üzerine basit tarama yöntemi ile KM ve TM değerleri bulunmaya çalışılmıştır. Genel olarak uygulanabilir bir yaklaşım olmasına rağmen hem zaman alıcı hem de yanıltıcı



Şekil 18 Çalışılan sistemler: Simetrik, Asimetrik, Çok Tabakalı kapasitör modelleri İstiflenme ve cihaz [Au (111) kaynak/kaynak uzanımı/SİSTEM/kaynak uzanımı/Au(111) kaynak] yapısı.

olabilmektedir. Bu yaklaşım bizi yukarıda bahsi geçen hBN AA simetrik kapasitör sistemindeki yanlış sonuca götürmüştür.

- çalışılan sistemlerin KM ve TM parametrelerinin kaynaklardaki/tabakalardaki yüklerin en aza indirgenmesi yaklaşımı ile bulunması (Adım 3). Bu süreçler sonucunda daha tutarlı ve doğru bir yaklaşım oluşturulmaya çalışılmıştır. Temel yaklaşımımız yine KM ve TM üzerinedir ancak bu sefer tüm mesafelerde kapasitans taranması yerine elektrotlardaki ve tabakalardaki yüklerin (Mulliken analizi ile) incelenmesi, elektrotlardaki (altın atomları) yükün minimize olması ve mesafeye göre değişimlerinin analizi yapılmasıdır. Bu yaklaşımla KM leri hassasiyetle bulunabilmekte ve TM leri için bir alt sınır ortaya koymaktadır.
- çalışılan sistemlerin TM parametrelerinin kapasitans hesapları ile bulunması (Adım 4). Bir önceki adımda elde edilen alt sınır ile belli bir mesafe aralıkta 0.1 ya da 0.2 Å arttırma ile model sistemin kuantum kapasitansları bulunmuştur. Daha sonra bu bilgi ve sistemdeki Mulliken yüklerin analizi ile en uygun TM parametre değeri her sistem için bulunmuştur.
- optimal KM ve TM parametrelili sistemlerin 0,25 Volt potansiyel fark aralığı ile -1,5 Volt +1,5 Volt bölgesinde çalışılması ile bu sistemlerin net/birikmiş Mulliken yükleri, indüklenen yük yoğunluğu, indüklenen elektrostatik potansiyel, indüklenen yük-potansiyel (C-V) ve akım-potansiyel (I-V) grafiklerinin üretiminin yapılması ile sistemlerin kuantum, spesifik ve gravimetrik kapasitanslarının bulunması (Adım 5),

Bu geliştirdiğimiz yaklaşım ile elde edilen KM ve TM mesafeleri için bulunan kuantum spesifik ve gravimetrik kapasitanslarını Tablo 8 Sistemlerin Kuantum, Spesifik ve Gravimetrik Kapasitansları 'nda sunulmuştur. Çalışılan sistemlerin yukarıda bahsedilen adımlarda (yakınsama parametreleri, her bir kaynak/tabakadaki yüklerin KM ve TM değerlerine göre değişimleri, elektronik bant yapıları, durum yoğunluğu fonksiyonları) elde edilen çizimler ilgili sistemlerde proje çalışması boyunca üretilmiştir. Ayrıca kapasitans değerleri "Çalışılan Sistemlerin Kapasitans Değerleri" tablolarında sunulmuştur. İstiflenme (stacking) sıralanışı ve Cihaz [Au (111) kaynak/kaynak uzanımı/SİSTEM/kaynak uzanımı/Au(111) kaynak] Yapısı, Elektron Yoğunluğu, Elektrostatik Potansiyel Fark, Elektron Yerelleştirme Fonksiyonu, Yerel Durum Yoğunluğu, Net/Birikmiş Mulliken Yük, İndüklenmiş Yük, Kapasitans-Voltaj (C-V) Eğrisi, İndüklenmiş Yoğunluk/Elektrostatik Potansiyel, Elektrostatik Enerji, Akım-Voltaj Eğrisi (I-V), Diferensiyel İletkenlik, Taşınım Spekturumu grafikleri üretilmiş ve gerektiğinde verilmiştir. Oluşturulan cihaz sistemlerin elektronik bant yapılarının ise açık sınır (yarı-sonlu/açık sistemler) ile yazılım tarafından hesaplanamadığı görülmüştür. Dolayısıyla taşınım katılan Fermi seviyesi etrafındaki elektronik durum bilgilerinin DOS grafiklerinden görülmesi hedeflenmiştir.

Tablo 8 Sistemlerin Kuantum, Spesifik ve Gravimetrik Kapasitansları Optimum KM/TM değerleri ile silisen/hBN/grafen/KNT sistemlerinin Mulliken Yük ve Elektrostatik Enerji (EP) Analizleri ile ilk tabakada hesaplanan Kuantum, Spesifik ve Gravimetrik Kapasitansları ve tabakalar arası Elektrik Alan.

Çalışılan Sistemlerin Kapasitans Değerleri		Kuantum Kapasitans C_Q (10^{-20} F)		Spesifik Kapasitans ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)		Gravimetrik Kapasitans (F/g)		
Sistem	Elektrik Alanı ($\text{V}/\text{\AA}$)	Mulliken Analizi	EP Analizi	Mulliken Analizi	EP Analizi	Mulliken Analizi	EP Analizi	
Simetrik	Au/G-G/Au	0,27	2,05	1,53	3,15	2,35	42,74	31,90
	Au/G-G'/Au	0,28	2,06	1,47	3,18	2,27	42,99	30,80
	Au/KNT4x4-KNT4x4/Au	0,18	2,26	1,71	1,79	1,36	17,70	13,40
	Au/KNT5x5-KNT5x5/Au	0,18	2,43	1,80	1,65	1,23	15,22	11,31
	Au/S-S/Au	0,24	1,99	1,68	3,07	2,59	53,32	44,99
	Au/hBN-hBN/Au	0,10	0,00	0,63	0,00	0,98	0,03	12,83
	Au/hBN-hBN'/Au	0,10	0,00	0,62	0,00	0,95	0,05	12,50
Asimetrik	Au/G-S/Au	0,21	1,61	1,10	2,49	1,69	33,67	22,91
	Au/S-G/Au	0,19	0,99	1,07	1,52	1,66	26,46	28,79
	Au/S-hBN/Au	0,14	1,01	0,84	1,56	1,30	27,10	22,50
	Au/hBN-S/Au	0,14	0,01	0,84	0,01	1,29	0,20	22,45
	Au/G-hBN/Au	0,14	1,11	0,93	1,71	1,44	23,18	19,48
	Au/hBN-G/Au	0,14	0,01	0,88	0,01	1,35	0,14	17,71
Çok Tabaka	Au/G-h-BN-G/Au	0,14	1,26	0,97	1,95	1,49	26,41	19,58
	Au/h-BN-G-h-BN/Au	0,06	-0,04	0,50	-0,07	0,77	-0,89	10,06
	Au/G-h-BN-h-BN-G/Au	0,09	0,74	0,66	1,15	1,01	15,54	13,71

İndüklenmiş yük miktarları ve elektrik alanı kavramları kapasitans hesabı için gereklidir. Yani elektron taşınım süreci olmadığından taşınım spektrumları ve I-V grafiklerinin üretilmesi ile elde mevcut olan kapasitör özellikleri ile doğrudan bir ilişki kurulamazsa, I-V grafikleri süper kapasitörlerin deneysel araştırmalarında şarj/deşarj rejimlerinde ve süreçlerin Faradayik olup olmadığı gibi konularda bilgiler verebilmektedir. Proje kapsamında çalıştığımız simetrik kapasitörler için elde ettiğimiz I-V grafikleri literatürle genel manada uyum içerisindedir.

Optimal KM/TM değerlerinde simetrik kapasitörler için en yüksek değer Kuantum Kapasitans olarak grafen çift tabaka kapasitörde, Gravimetrik Kapasitans olarak silisen çift tabaka kapasitörde olmuştur ve sonrasında grafen ve KNT ler gelmektedir. hBN için bir kapasitan beklenildiği gibi bulunamamıştır. Asimetrik ve Çok Tabakalı kapasitörlerde ise kuantum kapasitans değeri kaynağa (kaynak/gider-source/drain) hangi malzemenin yakın olmasına bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak asimetrik/çok tabakalı kapasitörlerde ilk tabakada

kullanılan malzemenin cihazın indüklenen yük dağılımlarında ve kapasitans özelliklerinde belirleyici olduğu görülmüştür. Öncelikle bulunan değerler simetrik kapasitörlerden daha yüksek değildir. Ancak tabakalar arasında oluşan elektrik alanı “model sistem” olarak geçerli sistemler olabileceklerini göstermektedir. Önerdiğimiz yaklaşım hem çift katman düzlemsel hem de düzlemsel olmayan süper kapasitörlerde çalışabilmekte ve potansiyel farkı altında indüklenen yüklerin miktarı ve dağılımının detaylı anlaşılması ile elektrolit iyonlarının adsorpsiyonları için kalitatif bir açıklama getirebilmektedir.

6. KAYNAKÇA

- [qua ()a] Atomic-scale Capacitance Version: P-2019.03, (https://docs.quantumatk.com/tutorials/atomic-scale_capacitance/atomic-scale_capacitance.html) Accessed: 2021-03-08.
- [qua ()b] QuantumATK version Q-2019.12, Synopsys QuantumATK (<https://www.synopsys.com/silicon/quantumatk.html>) Accessed: 2021-03-08.
- [Akman ve Özdogan (2018)] Akman, N. ve Özdogan, C. 2018. "Island shape, size and interface dependency on electronic and magnetic properties of graphene hexagonal-boron nitride (h-bn) in-plane hybrids", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 115, 187 – 198.
- [An vd. (2001)a] An, K. H., Kim, W. S., Park, Y. S., Choi, Y. C., Lee, S. M., Chung, D. C., Bae, D. J., Lim, S. C., ve Lee, Y. H. 2001a. "Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes", *Advanced Materials*, 13(7), 497–500.
- [An vd. (2001)b] An, K. H., Kim, W. S., Park, Y. S., Moon, J.-M., Bae, D. J., Lim, S. C., Lee, Y. S., ve Lee, Y. H. 2001b. "Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes", *Advanced Functional Materials*, 11(5), 387–392.
- [Andreas (2015)] Andreas, H. A. 2015. "Self-Discharge in Electrochemical Capacitors: A Perspective Article", *Journal of The Electrochemical Society*, 162(5), A5047–A5053.
- [Aparicio vd. (2010)] Aparicio, S., Atilhan, M., ve Karadas, F. 2010. "Thermophysical properties of pure ionic liquids: Review of present situation", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(20), 9580–9595.
- [Aricò vd. (2005)] Aricò, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J.-m., ve Schalkwijk, W. V. A. N. 2005. "Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices", *Nature Materials*, 4(May), 366–377.
- [Arunachalam ve Fleischer (2008)] Arunachalam, V. S. ve Fleischer, E. L. 2008. "The global energy landscape and materials innovation", *MRS Bulletin*, 33(4), 264–276.
- [Baughman vd. (2002)] Baughman, R. H., Zakhidov, A. A., ve de Heer, W. A. 2002. "Carbon Nanotubes-the Route Toward Applications", *Science*, 297(5582), 787–792.
- [Biener vd. (2011)] Biener, J., Stadermann, M., Suss, M., Worsley, M. A., Biener, M. M., Rose, K. A., ve Baumann, T. F. 2011. "Advanced carbon aerogels for energy applications", *Energy and Environmental Science*, 4(3), 656–667.
- [Biswas vd. (2019)] Biswas, K., Bandyopadhyay, J., ve De, D. 2019. "A computational study on the quantum transport properties of silicene-graphene nano-composites", *Microsystem Technologies*, 25(5), 1881–1899.

- [Boda vd. (2002)] Boda, D., Fawcett, W. R., Henderson, D., ve Sokoowski, S. 2002. "Monte Carlo, density functional theory, and Poisson-Boltzmann theory study of the structure of an electrolyte near an electrode", *Journal of Chemical Physics*, 116(16), 7170–7176.
- [Bogdanowicz vd. (2020)] Bogdanowicz, R., Dettlaff, A., Skiba, F., Trzcinski, K., Szkoda, M., Sobaszek, M., Ficek, M., Dec, B., MacEwicz, L., Wyrebski, K., Pasciak, G., Geng, D., Ignaczak, A., ve Ryl, J. 2020. "Enhanced Charge Storage Mechanism and Long-Term Cycling Stability in Diamondized Titania Nanocomposite Supercapacitors Operating in Aqueous Electrolytes", *Journal of Physical Chemistry C*, 124(29), 15698–15712.
- [Brandbyge vd. (2002)] Brandbyge, M., Mozos, J.-L., Ordejón, P., Taylor, J., ve Stokbro, K. 2002. "Density-functional method for nonequilibrium electron transport", *Physical Review B*, 65(16), 165401.
- [Brezesinski vd. (2010)] Brezesinski, T., Wang, J., Tolbert, S. H., ve Dunn, B. 2010. "Ordered mesoporous α -MoO₃ with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors", *Nature Materials*, 9(2), 146–151.
- [Burke (2000)] Burke, A. 2000. "Ultracapacitors: Why, how, and where is the technology", *Journal of Power Sources*, 91(1), 37–50.
- [Burke (2007)] Burke, A. 2007. "R&d considerations for the performance and application of electrochemical capacitors", *Electrochimica Acta*, 53(3), 1083–1091.
- [Burke (2010)] Burke, A. 2010. "Ultracapacitor technologies and application in hybrid and electric vehicles", *International Journal of Energy Research*, 34(2), 133–151.
- [Burt vd. (2014)] Burt, R., Birkett, G., ve Zhao, X. S. 2014. "A review of molecular modelling of electric double layer capacitors.", *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 16(14), 6519–6538.
- [Büttiker (1993)] Büttiker, M. 1993. "Capacitance, admittance, and rectification properties of small conductors", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 5(50), 9361–9378.
- [Büttiker vd. (1985)] Büttiker, M., Imry, Y., Landauer, R., ve Pinhas, S. 1985. "Generalized many-channel conductance formula with application to small rings", *Physical Review B*, 31(10), 6207–6215.
- [Celzard vd. (2002)] Celzard, A., Collas, F., Marañchón, J., Furdin, G., ve Rey, I. 2002. "Porous electrodes-based double-layer supercapacitors: pore structure versus series resistance", *Journal of Power Sources*, 108(1), 153–162.
- [Chen (2017)] Chen, G. Z. 2017. "Supercapacitor and supercapattery as emerging electrochemical energy stores", *International Materials Reviews*, 62(4), 173–202.
- [Chen vd. (2010)] Chen, S., Zhu, J., Wu, X., Han, Q., ve Wang, X. 2010. "Graphene oxide-MnO₂ nanocomposites for supercapacitors", *ACS Nano*, 4(5), 2822–2830.

- [Chen ve Dai (2013)] Chen, T. ve Dai, L. 2013. “Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors”, *Materials Today*, 16(7-8), 272–280.
- [Chen vd. (2011)a] Chen, Y., Zhang, X., Zhang, D., Yu, P., ve Ma, Y. 2011a. “High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes”, *Carbon*, 49(2), 573–580.
- [Chen vd. (2011)b] Chen, Z., Augustyn, V., Wen, J., Zhang, Y., Shen, M., Dunn, B., ve Lu, Y. 2011b. “High-performance supercapacitors based on intertwined KNT/V 2O 5 nanowire nanocomposites”, *Advanced Materials*, 23(6), 791–795.
- [Cheng vd. (2011)] Cheng, Q., Tang, J., Ma, J., Zhang, H., Shinya, N., ve Qin, L.-C. 2011. “Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density.”, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 13(39), 17615–17624.
- [Chmiola vd. (2010)] Chmiola, J., Largeot, C., Taberna, P.-L., Simon, P., ve Gogotsi, Y. 2010. “Monolithic Carbide-Derived Carbon Films for Micro-Supercapacitors”, *Science*, 328(5977), 480–483.
- [Chmiola vd. (2006)] Chmiola, J., Yushin, G., Gogotsi, Y., Portet, C., Simon, P., ve Taberna, P. L. 2006. “Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer”, *Science*, 313(5794), 1760–1763.
- [Choi vd. (2006)] Choi, D., Blomgren, G. E., ve Kumta, P. N. 2006. “Fast and Reversible Surface Redox Reaction in Nanocrystalline Vanadium Nitride Supercapacitors”, *Advanced Materials*, 18(9), 1178–1182.
- [Choi ve Yoon (2015)] Choi, H. ve Yoon, H. 2015. “Nanostructured electrode materials for electrochemical capacitor applications”, *Nanomaterials*, 5(2), 906–936.
- [Choi vd. (2012)] Choi, H.-J., Jung, S.-M., Seo, J.-M., Chang, D. W., Dai, L., ve Baek, J.-B. 2012. “Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors”, *Nano Energy*, 1(4), 534–551.
- [Christen ve Büttiker (1996)] Christen, T. ve Büttiker, M. 1996. “Low frequency admittance of a quantum point contact”, *Physical Review Letters*, 77(1), 143–146.
- [Chu ve Braatz (2002)] Chu, A. ve Braatz, P. 2002. “Comparison of commercial supercapacitors and high-power lithium-ion batteries for power-assist applications in hybrid electric vehicles: I. initial characterization”, *Journal of Power Sources*, 112(1), 236–246.
- [Conte (2010)] Conte, M. 2010. “Supercapacitors Technical Requirements for New Applications”, *Fuel Cells*, 10(5), 806–818.
- [Conway (1999)] Conway, B. E. 1999. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*.
- [Cottineau vd. (2006)] Cottineau, T., Toupin, M., Delahaye, T., Brousse, T., ve Bélanger, D. 2006. “Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical

supercapacitors”, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 82(4 SPEC. ISS.), 599–606.

[Dai vd. (2009)] Dai, J., Li, J., Zeng, H., ve Cui, X. 2009. “Measurements on quantum capacitance of individual single walled carbon nanotubes”, *Applied Physics Letters*, 94(9), 93114.

[De Padova vd. (2013)] De Padova, P., Vogt, P., Resta, A., Avila, J., Razado-Colambo, I., Quaresima, C., Ottaviani, C., Olivieri, B., Bruhn, T., Hirahara, T., Shirai, T., Hasegawa, S., Carmen Asensio, M., ve Le Lay, G. 2013. “Evidence of Dirac fermions in multilayer silicene”, *Applied Physics Letters*, 102(16), 163106.

[Dhawale vd. (2013)] Dhawale, D. S., Mane, G. P., Joseph, S., Anand, C., Ariga, K., ve Vinu, A. 2013. “Enhanced Supercapacitor Performance of N-Doped Mesoporous Carbons Prepared from a Gelatin Biomolecule”, *ChemPhysChem*, 14(8), 1563–1569.

[Du Pasquier vd. (2003)] Du Pasquier, A., Plitz, I., Menocal, S., ve Amatucci, G. 2003. “A comparative study of li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications”, *Journal of Power Sources*, 115(1), 171–178.

[Dunn vd. (2011)] Dunn, B., Kamath, H., ve Tarascon, J. M. 2011. “Electrical energy storage for the grid: A battery of choices”, *Science*, 334(6058), 928–935.

[Eftekhari (2019)] Eftekhari, A. 2019. “Metrics for Fast Supercapacitors as Energy Storage Devices”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(4), 3688–3691.

[El-Kady ve Kaner (2013)] El-Kady, M. F. ve Kaner, R. B. 2013. “Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage”, *Nature Communications*, 4(1), 1475.

[El-Kady vd. (2012)] El-Kady, M. F., Strong, V., Dubin, S., ve Kaner, R. B. 2012. “Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors”, *Science*, 335(6074), 1326–1330.

[Feng vd. (2009)] Feng, G., Zhang, J. S., ve Qiao, R. 2009. “Microstructure and capacitance of the electrical double layers at the interface of ionic liquids and planar electrodes”, *Journal of Physical Chemistry C*, 113(11), 4549–4559.

[Frackowiak (2007)] Frackowiak, E. 2007. “Carbon materials for supercapacitor application”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9(15), 1774–1785.

[Frackowiak ve Béguin (2001)] Frackowiak, E. ve Béguin, F. 2001. “Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors”, *Carbon*, 39(6), 937–950.

[Frackowiak ve Béguin (2002)] Frackowiak, E. ve Béguin, F. 2002. “Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons”, *Carbon*, 40(10), 1775–1787. *Carbon Nanotubes: The Present State*.

- [Futaba vd. (2006)] Futaba, D. N., Hata, K., Yamada, T., Hiraoka, T., Hayamizu, Y., Kakudate, Y., Tanaïke, O., Hatori, H., Yumura, M., ve Iijima, S. 2006. "Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as supercapacitor electrodes", *Nature Materials*, 5(12), 987–994.
- [Ginley vd. (2008)] Ginley, D., Green, M. A., ve Collins, R. 2008. "Solar energy conversion toward 1 terawatt", *MRS Bulletin*, 33(4), 355–364.
- [Gogotsi ve Simon (2011)] Gogotsi, Y. ve Simon, P. 2011. "True performance metrics in electrochemical energy storage", *Science*, 334(6058), 917–918.
- [González vd. (2016)] González, A., Goikolea, E., Barrena, J. A., ve Mysyk, R. 2016. "Review on supercapacitors: Technologies and materials", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 1189–1206.
- [Gu ve Yushin (2014)] Gu, W. ve Yushin, G. 2014. "Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene", *WIREs Energy and Environment*, 3(5), 424–473.
- [Hadjipaschalis vd. (2009)] Hadjipaschalis, I., Poullikkas, A., ve Efthimiou, V. 2009. "Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(6), 1513–1522.
- [Hou vd. (2011)] Hou, J., Shao, Y., Ellis, M. W., Moore, R. B., ve Yi, B. 2011. "Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: Fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(34), 15384–15402.
- [Hu vd. (2006)] Hu, C.-C., Chang, K.-H., Lin, M.-C., ve Wu, Y.-T. 2006. "Design and Tailoring of the Nanotubular Arrayed Architecture of Hydrous RuO₂ for Next Generation Supercapacitors", *Nano Letters*, 6(12), 2690–2695.
- [Hu vd. (2012)] Hu, S., Rajamani, R., ve Yu, X. 2012. "Flexible solid-state paper based carbon nanotube supercapacitor", *Applied Physics Letters*, 100(10), 104103.
- [Huang vd. (2008)] Huang, J., Sumpter, B. G., ve Meunier, V. 2008. "Theoretical model for nanoporous carbon supercapacitors.", *Angewandte Chemie*, 47(3), 520–524.
- [Izadi-Najafabadi vd. (2010)] Izadi-Najafabadi, A., Yasuda, S., Kobashi, K., Yamada, T., Futaba, D. N., Hatori, H., Yumura, M., Iijima, S., ve Hata, K. 2010. "Extracting the Full Potential of Single-Walled Carbon Nanotubes as Durable Supercapacitor Electrodes Operable at 4 V with High Power and Energy Density", *Advanced Materials*, 22(35), E235–E241.

- [Jauho vd. (1994)] Jauho, A.-P., Wingreen, N. S., ve Meir, Y. 1994. "Time-dependent transport in interacting and noninteracting resonant-tunneling systems", *Phys. Rev. B*, 50, 5528–5544.
- [Jiang vd. (2011)] Jiang, D.-e., Jin, Z., ve Wu, J. 2011. "Oscillation of Capacitance inside Nanopores", *Nano Letters*, 11(12), 5373–5377.
- [Jiang vd. (2013)] Jiang, H., Lee, P. S., ve Li, C. 2013. "3d carbon based nanostructures for advanced supercapacitors", *Energy Environ. Sci.*, 6(1), 41–53.
- [John vd. (2004)] John, D. L., Castro, L. C., ve Pulfrey, D. L. 2004. "Quantum capacitance in nanoscale device modeling", *Journal of Applied Physics*, 96(9), 5180–5184.
- [Kaempgen vd. (2009)] Kaempgen, M., Chan, C. K., Ma, J., Cui, Y., ve Gruner, G. 2009. "Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes", *Nano Letters*, 9(5), 1872–1876.
- [Kang vd. (2011)] Kang, J., Wei, S. H., Zhu, K., ve Kim, Y. H. 2011. "First-principles theory of electrochemical capacitance of nanostructured materials: Dipole-assisted subsurface intercalation of lithium in pseudocapacitive TiO₂ anatase nanosheets", *Journal of Physical Chemistry C*, 115(11), 4909–4915.
- [Kötz ve Carlen (2000)] Kötz, R. ve Carlen, M. 2000. "Principles and applications of electrochemical capacitors", *Electrochimica Acta*, 45(15–16), 2483–2498.
- [Landauer (1970)] Landauer, R. 1970. "Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices", *Philosophical Magazine*, 21(172), 863–867.
- [Largeot vd. (2008)] Largeot, C., Portet, C., Chmiola, J., Taberna, P.-L., Gogotsi, Y., ve Simon, P. 2008. "Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor", *Journal of the American Chemical Society*, 130(9), 2730–2731.
- [Lee vd. (2012)] Lee, J. W., Nilson, R. H., Templeton, J. A., Griffiths, S. K., Kung, A., ve Wong, B. M. 2012. "Comparison of molecular dynamics with classical density functional and Poisson-Boltzmann theories of the electric double layer in nanochannels", *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(6), 2012–2022.
- [Li vd. (2012)] Li, J., Cheng, X., Shashurin, A., ve Keidar, M. 2012. "Review of electrochemical capacitors based on carbon nanotubes and graphene", *Graphene*, 1(July), 1–13.
- [Li vd. (2015)] Li, K.-B., Shi, D.-W., Cai, Z.-Y., Zhang, G.-L., Huang, Q.-A., Liu, D., ve Yang, C.-P. 2015. "Studies on the equivalent serial resistance of carbon supercapacitor", *Electrochimica Acta*, 174, 596–600.
- [Liu vd. (2010)] Liu, C., Yu, Z., Neff, D., Zhamu, A., ve Jang, B. Z. 2010. "Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density", *Nano Letters*, 10(12), 4863–4868.

- [Liu vd. (2008)] Liu, J., Cao, G., Yang, Z., Wang, D., Dubois, D., Zhou, X., Graff, G. L., Pederson, L. R., ve Zhang, J.-G. 2008. "Oriented Nanostructures for Energy Conversion and Storage", *ChemSusChem*, 1(8), 676–697.
- [Lockett vd. (2008)] Lockett, V., Sedev, R., Ralston, J., Horne, M., ve Rodopoulos, T. 2008. "Differential capacitance of the electrical double layer in imidazolium-based ionic liquids: Influence of potential, cation size, and temperature", *Journal of Physical Chemistry C*, 112(19), 7486–7495.
- [Luryi (1988)] Luryi, S. 1988. "Quantum capacitance devices", *Applied Physics Letters*, 52(6), 501–503.
- [Lv vd. (2009)] Lv, W., Tang, D. M., He, Y. B., You, C. H., Shi, Z. Q., Chen, X. C., Chen, C. M., Hou, P. X., Liu, C., ve Yang, Q. H. 2009. "Low-temperature exfoliated graphenes: Vacuum-promoted exfoliation and electrochemical energy storage", *ACS Nano*, 3(11), 3730–3736.
- [Mastragostino vd. (2001)] Mastragostino, M., Arbizzani, C., ve Soavi, F. 2001. "Polymer-based supercapacitors", *Journal of Power Sources*, 97-98, 812–815. Proceedings of the 10th International Meeting on Lithium Batteries.
- [Mastragostino vd. (2002)] Mastragostino, M., Arbizzani, C., ve Soavi, F. 2002. "Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors", *Solid State Ionics*, 148(3-4), 493–498.
- [Merlet vd. (2013)] Merlet, C., Péan, C., Rotenberg, B., Madden, P. A., Simon, P., ve Salanne, M. 2013. "Simulating Supercapacitors: Can We Model Electrodes As Constant Charge Surfaces?", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(2), 264–268.
- [Miller ve Burke (2008)] Miller, J. R. ve Burke, A. F. 2008. "Electrochemical capacitors: Challenges and opportunities for real-world applications", *Electrochemical Society Interface*, 17(1), 53–57.
- [Monkhorst ve Pack (1976)] Monkhorst, H. J. ve Pack, J. D. 1976. "Special points for brillouin-zone integrations", *Physical Review B*, 13(12), 5188–5192.
- [Murashko vd. (2017)] Murashko, K., Nevstrueva, D., Pihlajamaki, A., Koiranen, T., ve Pyrhonen, J. 2017. "Cellulose and activated carbon based flexible electrical double-layer capacitor electrode: Preparation and characterization", *Energy*, 119, 435–441.
- [Naoi ve Morita (2008)] Naoi, K. ve Morita, M. 2008. "Advanced polymers as active materials and electrolytes for electrochemical capacitors and hybrid capacitor systems", *Electrochemical Society Interface*, 17(1), 44–48.
- [Nian ve Teng (2002)] Nian, Y. ve Teng, H. 2002. "Nitric acid modification of activated carbon electrodes for improvement of electrochemical capacitance", *Journal of the*

Electrochemical Society, 149(8), A1008–A1014. Copyright: Copyright 2008 Elsevier B.V., All rights reserved.

[Nitta vd. (2015)] Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., ve Yushin, G. 2015. “Li-ion battery materials: present and future”, *Materials Today*, 18(5), 252–264.

[Niu vd. (1997)] Niu, C., Sichel, E. K., Hoch, R., Moy, D., ve Tennent, H. 1997. “High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes”, *Applied Physics Letters*, 70(11), 1480–1482.

[Obreja (2008)] Obreja, V. V. N. 2008. “On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material-a review”, *Physica E*, 40(7), 2596–2605.

[Ozolinš vd. (2013)] Ozolinš, V., Zhou, F., ve Asta, M. 2013. “Ruthenia-based electrochemical supercapacitors: Insights from first-principles calculations”, *Accounts of Chemical Research*, 46(5), 1084–1093.

[Paek vd. (2012)] Paek, E., Pak, A. J., ve Hwang, G. S. 2012. “A computational study of the interfacial structure and capacitance of graphene in [bmim][pf6] ionic liquid”, *Journal of The Electrochemical Society*, 160(1), A1–A10.

[Pak vd. (2013)] Pak, A. J., Paek, E., ve Hwang, G. S. 2013. “Relative contributions of quantum and double layer capacitance to the supercapacitor performance of carbon nanotubes in an ionic liquid”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(45), 19741–19747.

[Pandolfo ve Hollenkamp (2006)] Pandolfo, A. G. ve Hollenkamp, A. F. 2006. “Carbon properties and their role in supercapacitors”, *Journal of Power Sources*, 157(1), 11–27.

[Pech vd. (2010)] Pech, D., Brunet, M., Durou, H., Huang, P., Mochalin, V., Gogotsi, Y., Taberna, P.-L., ve Simon, P. 2010. “Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon”, *Nature Nanotechnology*, 5(9), 651–654.

[Peigney vd. (2001)] Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsa, R., ve Rousset, A. 2001. “Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes”, *Carbon*, 39(4), 507–514.

[Perdew vd. (1996)] Perdew, J. P., Burke, K., ve Ernzerhof, M. 1996. “Generalized gradient approximation made simple”, *Physical Review Letters*, 77, 3865.

[Petrosyan vd. (2005)] Petrosyan, S. A., Rigos, A. A., ve Arias, T. A. 2005. “Joint density-functional theory: Ab initio study of Cr₂O₃ surface chemistry in solution”, *Journal of Physical Chemistry B*, 109(32), 15436–15444.

[Pomorski vd. (2004)] Pomorski, P., Pastewka, L., Roland, C., Guo, H., ve Wang, J. 2004. “Capitance, induced charges, and bound states of biased carbon nanotube systems”, *Physical Review B*, 69(11), 115418.

- [Ponomarenko vd. (2010)] Ponomarenko, L. A., Yang, R., Gorbachev, R. V., Blake, P., Mayorov, A. S., Novoselov, K. S., Katsnelson, M. I., ve Geim, A. K. 2010. “Density of states and zero Landau level probed through capacitance of graphene”, *Phys. Rev. Lett.*, 105, 136801.
- [Pumera (2011)] Pumera, M. 2011. “Graphene-based nanomaterials for energy storage”, *Energy and Environmental Science*, 4(3), 668–674.
- [Qian vd. (2007)] Qian, Z., Li, R., Hou, S., Xue, Z., ve Sanvito, S. 2007. “An efficient nonequilibrium Green’s function formalism combined with density functional theory approach for calculating electron transport properties of molecular devices with quasi-one-dimensional electrodes”, *Journal of Chemical Physics*, 127(19), 194710.
- [Radin vd. (2015)] Radin, M. D., Ogitsu, T., Biener, J., Otani, M., ve Wood, B. C. 2015. “Capacitive charge storage at an electrified interface investigated via direct first-principles simulations”, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 91(12), 125415.
- [Rogers ve Seddon (2003)] Rogers, R. D. ve Seddon, K. R. 2003. “Ionic Liquids-Solvents of the Future?”, *Science*, 302(5646), 792–793.
- [Rudge vd. (1994)] Rudge, A., Davey, J., Raistrick, I., Gottesfeld, S., ve Ferraris, J. P. 1994. “Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors”, *Journal of Power Sources*, 47(1-2), 89–107.
- [Sharma ve Bhatti (2010)] Sharma, P. ve Bhatti, T. S. 2010. “A review on electrochemical double-layer capacitors”, *Energy Conversion and Management*, 51(12), 2901–2912.
- [Shi vd. (2014)] Shi, G., Hanlunmyuang, Y., Liu, Z., Gong, Y., Gao, W., Li, B., Kono, J., Lou, J., Vajtai, R., Sharma, P., ve Ajayan, P. M. 2014. “Boron nitride-graphene nanocapacitor and the origins of anomalous size-dependent increase of capacitance.”, *Nano Letters*, 14(4), 1739–44.
- [Shi vd. (2010)] Shi, Y., Hamsen, C., Jia, X., Kim, K. K., Reina, A., Hofmann, M., Hsu, A. L., Zhang, K., Li, H., Juang, Z.-Y., Dresselhaus, M. S., Li, L.-J., ve Kong, J. 2010. “Synthesis of few-layer hexagonal boron nitride thin film by chemical vapor deposition.”, *Nano Letters*, 10(10), 4134–4139.
- [Simon ve Gogotsi (2008)] Simon, P. ve Gogotsi, Y. 2008. “Materials for electrochemical capacitors”, *Nature Materials*, 7(11), 845–854.
- [Sivakkumar vd. (2007)] Sivakkumar, S., Kim, W. J., Choi, J.-A., MacFarlane, D. R., Forsyth, M., ve Kim, D.-W. 2007. “Electrochemical performance of polyaniline nanofibres and polyaniline/multi-walled carbon nanotube composite as an electrode material for aqueous redox supercapacitors”, *Journal of Power Sources*, 171(2), 1062–1068.
- [Smidstrup vd. (2020)] Smidstrup, S., Markussen, T., Vancraeyveld, P., Wellendorff, J., Schneider, J., Gunst, T., Verstichel, B., Stradi, D., Khomyakov, P. A., Vej-Hansen, U. G.,

- Lee, M.-E., Chill, S. T., Rasmussen, F., Penazzi, G., Corsetti, F., Ojanperä, A., Jensen, K., Palsgaard, M. L. N., Martinez, U., Blom, A., Brandbyge, M., ve Stokbro, K. 2020. “Quantumatk: An integrated platform of electronic and atomic-scale modelling tools”, *J. Phys: Condens. Matter*, 32(1), 015901.
- [Song vd. (2018)] Song, C., Wang, J., Meng, Z., Hu, F., ve Jian, X. 2018. “Density Functional Theory Calculations of the Quantum Capacitance of Graphene Oxide as a Supercapacitor Electrode”, *ChemPhysChem*, 19(13), 1579–1583.
- [Stoller vd. (2011)] Stoller, M. D., Magnuson, C. W., Zhu, Y., Murali, S., Suk, J. W., Piner, R., ve Ruoff, R. S. 2011. “Interfacial capacitance of single layer graphene”, *Energy & Environmental Science*, 4(11), 4685–4689.
- [Stoller vd. (2008)] Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J., ve Ruoff, R. S. 2008. “Graphene-based ultracapacitors”, *Nano Letters*, 8(10), 3498–3502.
- [Stradi vd. (2016)] Stradi, D., Martinez, U., Blom, A., Brandbyge, M., ve Stokbro, K. 2016. “General atomistic approach for modeling metal-semiconductor interfaces using density functional theory and nonequilibrium green’s function”, *Physical Review B*, 93(15), 155302.
- [Stradi vd. (2019)] Stradi, D., Vej-Hansen, U. G., Khomyakov, P. A., Lee, M. E., Penazzi, G., Blom, A., Wellendorff, J., Smidstrup, S., ve Stokbro, K. 2019. “Atomistic modeling of nanoscale ferroelectric capacitors using a density functional theory and non-equilibrium Green’s-function method”, *International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices, SISPAD, 2019-Septe*, 203–206.
- [Sun vd. (2011)] Sun, Y., Wu, Q., ve Shi, G. 2011. “Graphene based new energy materials”, *Energy and Environmental Science*, 4(4), 1113–1132.
- [Tang vd. (2012)] Tang, Z., Tang, C. H., ve Gong, H. 2012. “A high energy density asymmetric supercapacitor from nano-architected Ni(OH)₂/Carbon nanotube electrodes”, *Advanced Functional Materials*, 22(6), 1272–1278.
- [Taylor vd. (2001)] Taylor, J., Guo, H., ve Wang, J. 2001. “Ab initio modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices”, *Physical Review B*, 63(24), 245407.
- [Toupin vd. (2004)] Toupin, M., Brousse, T., ve Bélanger, D. 2004. “Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor”, *Chemistry of Materials*, 16(16), 3184–3190.
- [Vatamanu vd. (2010)] Vatamanu, J., Borodin, O., ve Smith, G. D. 2010. “Molecular insights into the potential and temperature dependences of the differential capacitance of a room-temperature ionic liquid at graphite electrodes”, *Journal of the American Chemical Society*, 132(42), 14825–14833.

- [Vivekchand vd. (2008)] Vivekchand, S. R. C., Rout, C., Subrahmanyam, K. S., Govindaraj, A., ve Rao, C. N. R. 2008. "Graphene-based electrochemical supercapacitors", *Journal of Chemical Sciences*, 120(1), 9–13.
- [Wang vd. (2008)] Wang, D.-W., Li, F., ve Cheng, H.-M. 2008. "Hierarchical porous nickel oxide and carbon as electrode materials for asymmetric supercapacitor", *Journal of Power Sources*, 185(2), 1563–1568.
- [Wang vd. (2012)] Wang, G., Zhang, L., ve Zhang, J. 2012. "A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors", *Chem. Soc. Rev.*, 41(2), 797–828.
- [Wang ve Pilon (2013)] Wang, H. ve Pilon, L. 2013. "Mesoscale modeling of electric double layer capacitors with three-dimensional ordered structures", *Journal of Power Sources*, 221, 252–260.
- [Wang vd. (2007)] Wang, Y., Jiang, W., Yan, T., ve Voth, G. A. 2007. "Understanding ionic liquids through atomistic and coarse-grained molecular dynamics simulations", *Accounts of Chemical Research*, 40(11), 1193–1199.
- [Wang vd. (2009)] Wang, Y., Shi, Z., Huang, Y., Ma, Y., Wang, C., Chen, M., ve Chen, Y. 2009. "Supercapacitor devices based on graphene materials", *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(30), 13103–13107.
- [Weinstein ve Dash (2013)] Weinstein, L. ve Dash, R. 2013. "Supercapacitor carbons", *Materials Today*, 16(10), 356–357.
- [Winter ve Brodd (2004)] Winter, M. ve Brodd, R. J. 2004. "What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?", *Chemical Reviews*, 104(10), 4245–4269.
- [Wood vd. (2014)] Wood, B. C., Ogitsu, T., Otani, M., ve Biener, J. 2014. "First-Principles-Inspired Design Strategies for Graphene-Based Supercapacitor Electrodes", *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(1), 4–15.
- [Wu vd. (2010)] Wu, Z. S., Ren, W., Wang, D. W., Li, F., Liu, B., ve Cheng, H. M. 2010. "High-energy MnO₂ nanowire/graphene and graphene asymmetric electrochemical capacitors", *ACS Nano*, 4(10), 5835–5842.
- [Xia vd. (2009)] Xia, J., Chen, F., Li, J., ve Tao, N. 2009. "Measurement of the quantum capacitance of graphene", *Nature Nanotechnology*, 4(8), 505–509.
- [Xu ve Angell (2003)] Xu, W. ve Angell, C. A. 2003. "Solvent-free electrolytes with aqueous solution-like conductivities.", *Science (New York, N.Y.)*, 302, 422–5.
- [Yang vd. (2007)] Yang, C.-M., Kim, Y.-J., Endo, M., Kanoh, H., Yudasaka, M., Iijima, S., ve Kaneko, K. 2007. "Nanowindow-Regulated Specific Capacitance of Supercapacitor Electrodes of Single-Wall Carbon Nanohorns", *Journal of the American Chemical Society*, 129(1), 20–21.

- [Yang vd. (2018)] Yang, G. M., Xu, Q., Fan, X., ve Zheng, W. T. 2018. “Quantum Capacitance of Silicene-Based Electrodes from First-Principles Calculations”, *Journal of Physical Chemistry C*, 122(4), 1903–1912.
- [Yang vd. (2015)] Yang, G. M., Zhang, H. Z., Fan, X. F., ve Zheng, W. T. 2015. “Density functional theory calculations for the quantum capacitance performance of graphene-based electrode material”, *Journal of Physical Chemistry C*, 119(12), 6464–6470.
- [Yoo vd. (2011)] Yoo, J. J., Balakrishnan, K., Huang, J., Meunier, V., Sumpter, B. G., Srivastava, A., Conway, M., Mohana Reddy, A. L., Yu, J., Vajtai, R., ve Ajayan, P. M. 2011. “Ultrathin planar graphene supercapacitors”, *Nano Letters*, 11(4), 1423–1427.
- [Yu vd. (2010)] Yu, A., Roes, I., Davies, A., ve Chen, Z. 2010. “Ultrathin, transparent, and flexible graphene films for supercapacitor application”, *Applied Physics Letters*, 96(25), 253105.
- [Yu vd. (2009)] Yu, C., Masarapu, C., Rong, J., Wei, B., ve Jiang, H. 2009. “Stretchable Supercapacitors Based on Buckled Single-Walled Carbon-Nanotube Macrofilms”, *Advanced Materials*, 21(47), 4793–4797.
- [Yu vd. (2011)] Yu, G., Hu, L., Liu, N., Wang, H., Vosgueritchian, M., Yang, Y., Cui, Y., ve Bao, Z. 2011. “Enhancing the Supercapacitor Performance of Graphene/MnO₂ Nanostructured Electrodes by Conductive Wrapping”, *Nano Letters*, 11(10), 4438–4442.
- [Yu vd. (2013)a] Yu, G., Xie, X., Pan, L., Bao, Z., ve Cui, Y. 2013a. “Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors”, *Nano Energy*, 2(2), 213–234.
- [Yu vd. (2013)b] Yu, G. L., Jalil, R., Belle, B., Mayorov, A. S., Blake, P., Schedin, F., Morozov, S. V., Ponomarenko, L. A., Chiappini, F., Wiedmann, S., Zeitler, U., Katsnelson, M. I., Geim, A. K., Novoselov, K. S., ve Elias, D. C. 2013b. “Interaction phenomena in graphene seen through quantum capacitance”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(9), 3282–3286.
- [Yu vd. (2015)] Yu, Z., Tetard, L., Zhai, L., ve Thomas, J. 2015. “Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions”, *Energy Environ. Sci.*, 8(3), 702–730.
- [Zhai vd. (2011)] Zhai, Y., Dou, Y., Zhao, D., Fulvio, P. F., Mayes, R. T., ve Dai, S. 2011. “Carbon materials for chemical capacitive energy storage”, *Advanced Materials*, 23(42), 4828–4850.
- [Zhan vd. (2017)] Zhan, C., Lian, C., Zhang, Y., Thompson, M. W., Xie, Y., Wu, J., Kent, P. R., Cummings, P. T., Jiang, D. E., ve Wesolowski, D. J. 2017. “Computational Insights into Materials and Interfaces for Capacitive Energy Storage”, *Advanced Science*, 4(7).

- [Zhan vd. (2015)] Zhan, C., Neal, J., Wu, J., ve Jiang, D. E. 2015. “Quantum Effects on the Capacitance of Graphene-Based Electrodes”, *Journal of Physical Chemistry C*, 119(39), 22297–22303.
- [Zhang vd. (2008)a] Zhang, H., Cao, G., Wang, Z., Yang, Y., Shi, Z., ve Gu, Z. 2008a. “Growth of Manganese Oxide Nanoflowers on Vertically-Aligned Carbon Nanotube Arrays for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage”, *Nano Letters*, 8(9), 2664–2668.
- [Zhang vd. (2008)b] Zhang, H., Cao, G., Yang, Y., ve Gu, Z. 2008b. “Comparison Between Electrochemical Properties of Aligned Carbon Nanotube Array and Entangled Carbon Nanotube Electrodes”, *Journal of The Electrochemical Society*, 155(2), K19.
- [Zhang ve Zhao (2009)] Zhang, L. L. ve Zhao, X. S. 2009. “Carbon-based materials as supercapacitor electrodes”, *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2520–2531.
- [Zhang vd. (2010)] Zhang, L. L., Zhou, R., ve Zhao, X. S. 2010. “Graphene-based materials as supercapacitor electrodes”, *J. Mater. Chem.*, 20(29), 5983–5992.
- [Zhao vd. (2016)] Zhao, J., Liu, H., Yu, Z., Quhe, R., Zhou, S., Wang, Y., Liu, C. C., Zhong, H., Han, N., Lu, J., Yao, Y., ve Wu, K. 2016. “Rise of silicene: A competitive 2d material”, *Progress in Materials Science*, 83, 24–151.
- [Zheng (2005)] Zheng, J. P. 2005. “Theoretical Energy Density for Electrochemical Capacitors with Intercalation Electrodes”, *Journal of The Electrochemical Society*, 152(9), A1864.
- [Zhu vd. (2011)] Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M. D., Ganesh, K. J., Cai, W., Ferreira, P. J., Pirkle, A., Wallace, R. M., Cychosz, K. a., Thommes, M., Su, D., Stach, E. a., ve Ruoff, R. S. 2011. “Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene”, *Science*, 332(6037), 1537–1541.
- [Zhuang vd. (2017)] Zhuang, J., Xu, X., Peleckis, G., Hao, W., Dou, S. X., ve Du, Y. 2017. “Silicene: A Promising Anode for Lithium-Ion Batteries”, *Advanced Materials*, 29(48), 1606716.