

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBON GRAFEN ŞERİTLERDEKİ KUSURLARIN
ANALİZİ

MEHMET ALİ BAYKAL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2016

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBON GRAFEN ŞERİTLERDEKİ
KUSURLARIN ANALİZİ

MEHMET ALİ BAYKAL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. SAVAŞ BERBER

GEBZE
2016

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**ANALYSIS OF DEFECTS IN CARBON
GRAPHENE RIBBONS**

MEHMET ALİ BAYKAL
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

THESIS SUPERVISOR
PROF.DR. SAVAŞ BERBER

GEBZE
2016



GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/06/2016 tarih ve 2016/43 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 20/07/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Mehmet Ali Baykal'ın tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :Prof. Dr. Savaş Berber

ÜYE

:Prof. Dr. Yusuf Yerli

ÜYE

:Yrd. Doç. Dr. Ali Zerentürk

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Grafenin uygulamalarının gelişmesinde en önemli hususlardan birisi, tamamen yüzeyden oluşmasından dolayı, oluşacak kusurların fiziksel özellikleri ne ölçüde etkileyeceği ve bu kusurların yeniden yapılandıktan sonra göç edip edemeyeceğidir. Bu tezde, atomik yapı optimizasyonları ve toplam enerji hesaplamaları ile kusurların tavlama yöntemleriyle ne ölçüde kusursuz bir sisteme ulaşılabileceği araştırıldı. Kusurların elektronik ve manyetik özelliklere olumlu ya da olumsuz katkıları spin polarize yoğunluk fonksiyoneli hesaplamaları ile araştırıldı.

Grafen şeritlerde yeniden yapılanmanın geniş ölçekli yapısal değişimlere sebep olduğunun gözlemlendiği bu çalışmada, en kararlı ve geriliminin en aza indirildiği durum araştırıldı. Taban durum, yeni oluşan bağdan kazanılan enerji ile gerilme enerjisinin dengesine bağlı olduğundan, en kararlı yapı gerilimin şerit kenarından faydalanarak en aza indirildiği durumda elde edilmektedir. Yeni bağ, şerit eksenine ile ne kadar büyük açı yaparsa toplam enerji o kadar düşmekte ve sistem daha kararlı olmaktadır.

Kusur durumları Fermi seviyesi civarında oluşmakta ve eşleşmemiş elektron kaynaklı oldukları için değiş-tokuş yarılmasına uğramaktadırlar. Kusur durumları ile kenar durumları arasındaki hibridizasyon elektronik yapıya hükmeder. Eşleşmenin ferromanyetik veya antiferromanyetik olmasına göre elektronik yapı kontrol edilebilmektedir. Atomik yapı elektronik yapıyı belirlerken kenarlara injekte edilecek spin yönelimine göre elektronik yapıyı değiştirmek mümkündür. Tüm bu renkliliğine rağmen elektronik yapının kontrolü imkânsız gibi gözükse de elde edilecek akım genellikle spin polarize olacaktır. Spin polarize akıma kusurdaki yerel durumların katkısı mobilitesi düşük olduğu için önemsiz olsa da kusur durumu kenar durumlarını etkilediğinden kenarlardan oluşan spin polarize akımı da etkileyebilecektir.

Anahtar Kelimeler: Grafen, Nano-şerit, Zikzak grafen nano-şerit (ZGNŞ), Koltuk grafen nano-şerit (KGNŞ), SIESTA.

SUMMARY

One of the most important considerations in the development of graphene applications are the modification of physical properties due to defects and the possibility of self-healing and self-removal. In this work, structure optimizations and total energy calculations are employed to find the equilibrium geometry and the energetics of defects, and thus the possibility of annealing of defects is assessed. The magnetic and electronic properties of reconstructed defects are investigated by spin polarized density functional theory calculations.

I find that the optimum reconstruction occurs when the new bond makes the biggest angle with the ribbon edge, in which case the strain is released by the existence of the edge.

Defects introduce new states near the Fermi level. Since they are originated from unpaired electrons, these new states experiences exchange splitting. The second most important contribution to the electronic structure comes from the edge states. Thus, the hybridization between the edge and the defect states determine the electronic and magnetic properties. I considered that the edge and the defect states couple ferromagnetically or antiferromagnetically. Although the electronic structure is first influenced by the atomic structure, the preferential injection of spin states to the edges may be crucial in determining the electronic properties. In spite of the fragile electronic structure, spin polarized current is always possible. I find that the localized defect states determine the spin polarized current since they influence the current on edges.

KeyWords: Graphene, Nano-ribbon, Zigzaggraphanenano-ribbon (ZGNŞ), Koltukgraphanenano-ribbon(KGNŞ), SIESTA.

TEŞEKKÜR

Başta, yüksek lisans eğitimimde desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bu çalışmanın tamamlanmasını sağlayan çok kıymetli, saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Savaş BERBER' e,

Bütün çalışmam boyunca bilgi, tecrübe ve sıcak dostluğunu benimle paylaşan değerli arkadaşım Dr. Erdem BALCI' ya,

Sahip olduğum her şeyde emekleri ve katkılarının olması yanında çalışmamı tamamlayabilmem için beni sürekli motive eden saygıdeğer annem Müşerref Hanım ve saygıdeğer babam Baki Beye,

Her türlü desteklerinden dolayı sevgili eşim Şükran Hanıma,

Yoğun çalışma hayatı içerisinde fedakârlıkta bulunarak yardımlarını esirgemeyen yeğenim Mehmet Akif'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. GRAFEN	3
2.1. Grafenin Örgü Yapısı	3
2.1.1. Kiral (Chiral) Vektörü (Ch)	6
2.1.2. Öteleme Vektörü (T)	7
2.1.3. Simetri Vektörü (R)	8
2.1.4 Birim Hücre ve Ters Uzay Bölgesi	9
2.2. Grafen Nano Şeritler	10
2.3. Grafenin Enerji Bant Yapısı	11
2.4. Grafenin Enerji Spektrumu	13
3. METOD	15
3.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)	16
3.2. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)	16
3.3. Sözde Potansiyel Yaklaşımı (Pseudo Potansiyel)	17
3.4. Band Yapısı Hesaplama Yöntemleri	19
3.4.1. Band Yapısı	19
3.4.2. Durum Yoğunluğu (DOS)	20
4. GRAFENDE BOŞLUK KUSURLARININ ATOMİK, ELEKTRONİK VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ	22
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	39
KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	42

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
Å	: 1 x 10 ⁻¹⁰ metre
\vec{C}_h	: Kiral (<i>Chiral</i>) vektörü
E _F	: Fermi enerji seviyesi
E _g	: Yasak bant aralığı
nm	: 1 x 10 ⁻⁹ metre
sc	: Basit kübik örgü
Y	: Elektronik durumun dalga fonksiyonu
H	: Sistemin toplam enerji operatörü (Hamiltonyen)
S _{xc} (r)	: Değiş-tokuş enerjisi
DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (<i>Density Functional Theory</i>)
DOS	: Durum Yoğunluğu (<i>Density of States</i>)
GGA	: Genelleştirilmiş Yoğunluk Yaklaşımı
KGNS	: Koltuk Grafen Nano-Şerit
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
SIESTA	: <i>The Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms</i>
XC	: Değiş-tokuş ve Korelasyon (<i>Exchange and Correlation</i>)
ZGNS	: Zig-zag Grafen Nano-Şerit

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: a) Grafenin örgü yapısı b) Birinci Brillouin Bölgesi.	4
2.2: Grafen üzerinde Kiral ve Öteleme vektörlerinin gösterimi.	6
2.3: Uzay grubu simetri işlemi $\vec{R}(\psi/\tau)$.	9
2.4: Birim hücre ve ters uzay bölgesi.	10
2.5: a) Zig-zag grafen nano-şerit b) Koltuk grafen nano-şerit.	11
2.6: Grafenin enerji spektrumu.	13
3.1: Pseudo potansiyel, Pseudo ve gerçek dalga fonksiyonları.	17
4.1: <i>Koltuk</i> (6,6) grafen şeritlerde boşluk kusurunun yeniden yapılanması.	23
4.2: Açılı yönde yeniden yapılanmış boşluk kusurunun elektronik ve manyetik yapısı.	24
4.3: Açılı yönde yeniden yapılanmış boşluk kusurunda net spin polarizasyonu.	26
4.4: Zig-zag (8,0) grafen şeritlerde boşluk kusurunun yeniden yapılanması.	27
4.5: Zig-zag grafen şeritte dik yönde yeniden yapılanmış boşluk kusurunun elektronik ve manyetik yapısı.	28
4.6: Zig-zag grafen şeritte dik yönde yeniden yapılanmış boşluk kusurunda net spin polarizasyonu. Anti-ferromanyetik eşleşim durumunda spin polarize çözüm mümkün değildir. Sadece gösterilen Ferromanyetik eşleşimde spin polarize çözüm vardır.	29
4.7: Zig-zag grafen şeritte açılı yeniden yapılanmış boşluk kusurunun elektronik ve manyetik yapısı.	30
4.8: Zig-zag grafen şeritte açılı yönde yeniden yapılanmış boşluk kusurunda net spin polarizasyonu. Sadece Ferromanyetik durumda spin polarize çözüm mümkündür.	35
4.9: Kiral (8,2) grafen şeritlerde boşluk kusurunun atomik yapısı.	31
4.10: Kiral (8,2) grafen şeritte dik yönde yeniden yapılanmış boşluk kusurunun elektronik ve manyetik yapısı.	32
4.11: Kiral (8,2) grafen şeritlerde neredeyse dik yönde yeniden yapılanmış boşluk kusurunda net spin polarizasyonu.	33

4.12: Kiral (8,2) grafen şeritte açılı yönde yeniden yapılanmış boşluk kusurunun elektronik ve manyetik yapısı.	34
4.13: Kiral (8,2) grafen şeritlerde açılı yönde yeniden yapılanmış boşluk kusurunda net spin polarizasyonu.	35
4.14: Kiral (8,4) grafen şeritlerde boşluk kusurunun yeni oluşan bağın, atomik yapısı.	36
4.15: Kiral (8,4) grafen yeniden yapılanmış boşluk kusurunun elektronik ve manyetik yapısı.	37
4.16: Boşluk kusuruna sahip (8,4) grafen şeritlerde net spin polarizasyonu.	38

1. GİRİŞ

Günümüzde malzeme bilimi çok önem arz etmektedir. Doğada var olanı amaca yönelik işleyebilmek kadar, teknolojik olarak yeni yapılar elde etmekte önemlidir. Örneğin tüm düşük boyutlu sistemler (sıfır boyut, tek boyut, iki boyut) teknolojik olarak elde edilen sistemlerdir. Bu sistemlerin enerji seviyeleri kesikli olduğu için, kalınlıkları ile oynayarak isteğe uygun sistemler elde edebiliriz. Bu yapılardan örneğin grafen yüksek iletkenliğe sahip olması yanında ayrıca esnek olduğundan birçok alanda kullanılabilir. Bu tür yapıların iletkenlik özelliklerini çalışmak bu tür sistemlerin daha iyi anlaşılmasını sağladığı gibi kullanılacağı alanlara ışık tutacaktır, iki boyutlu yapıların önemli bir özelliği yüksek mobilite değerlerine sahip olmalarıdır. Bu özellik baş döndürücü bir hızla gelişen elektronik endüstrisinde en önemlilerinden bir tanesidir. Ayrıca bu yapıların dokunmatik, saydam panellerde, ışık ve güneş enerjisi panellerinde kullanılma olasılığı da vardır.

Bütün bu yapılar arasında, iki boyutlu (2B) karbon allotroplarından (aynı elementin uzayda farklı şekildeki kristaller) olan grafen, diğer allotropların elektronik özelliklerini anlayabilmemizi sağlar.

Grafen, karbon atomlarının oluşturduğu altıgen yapıların bir bal peteği şeklinde düzenlenmiş halidir.

Fullerenler, karbon atomlarının küresel olarak düzenlenmesinden meydana gelen moleküllerdir ve sarmalanmış grafen olarak düşünülerek, grafenden elde edilebilirler [1]. Karbon nanotüpler ise grafenin nanometrik çapa ve mikrometrik uzunluğa sahip içi boş silindirik şeklinde rulolanmış, sadece altıgen yapıya sahip bir boyutumsu yapılardır [2], [3].

Eşsiz özelliklere sahip grafen, malzeme bilimi ve yoğun madde fiziğinin son yıllarda en çok çalışılan malzemesidir. Son derece yüksek kristal ve elektronik kaliteye sahiptir. Grafen, yalnızca bir atom kalınlığında olan malzemelerin yeni bir sınıfını temsil etmektedir. Bu haliyle düşük boyutlu sistemlere yeni katkılar sağlamak ve uygulamalar için daha verimli bir zemin hazırlama potansiyeline sahiptir. Grafen, iki boyutlu bal peteği örgü içerisine sıkıca paketlenmiş karbon atomlarının düz tek tabakasına verilen isimdir. Prensip olarak grafen, altmış yıldır çalışıldı ve çeşitli karbon bazlı malzemelerin özelliklerini tanımlamak için yaygın bir şekilde kullanıldı.

Örneğin grafit aslında grafen tabakalarından oluşan ve çok uzun bir süredir bilinen bir malzemedir.

İdeal olarak tarifini yaptığımız grafeni kusursuz olarak üretimi yapılmak istense de elde edilen grafenler belli kusurlar içerebilmektedir [4]. Karbon grafenlerde önüne geçilemeyen kusurlardan biri ise kenar kusurudur. Grafenlerin sentezleme yöntemlerinin çoğunda asimetrik bir yapı olduğundan, temelde grafenlerin tamamına grafen-şerit olarak bakılabilir. Sentezleme sırasında ve sonrasında isteyerek veya istemeyerek safsızlık ve kusurların oluşması, bunların kararlılığının ve oluşturduğu yeni elektronik ve manyetik özelliklerinin anlaşılması, grafenlerin uygulamalarının yaygınlaşmasında önemlidir.

Bu yapıların üretim sonrası içerdiği safsızlıkların giderilmesi malzemenin kalitesini arttırmakta ayrıca uygulamalarda yer alan malzemelerin sahip oldukları özellikleri tam anlamıyla gösterilmesi sağlanmaktadır. Bu tezin asıl amacı karbon grafenlerdeki basit kusurlu durumlarda, kusurun farklı yerlerdeki göstereceği davranış değişikliklerini inceleyerek kusursuz grafen yapıları oluşturmaya veya kusurları gidermeye yönelik çözümler öngörmektir. Kusurların yeniden yapılanması, göç etmesi ve oluşan yeni sistemlerin elektronik ve manyetik özellikleri değerlendirilerek, kusurları yok etmenin mümkün olup olmadığı araştırılmıştır.

2. GRAFEN

Grafen, karbon atomlarının düzlem üzerinde oluşturdukları düzgün geometrik yapıdır. Kurşun kalem ucu olarak bildiğimiz karbon grafiti oluşturan katmanlardır. Bu yapı bilinen bal peteği örgü yapısındaki kenarların her kesiştikleri noktalarda bir karbon atomunun bulunmasıyla oluşur. Böylece grafen yapı içerisindeki her karbon atomu üç ayrı karbon atomuyla bağ komşuluğu içerisinde. sp^2 hibritleşmesi ile oluşan 1,42 Å uzunluğundaki bağlar ile trigonal düzlemsel bir yapıda bağlanan karbon atomları aralarında σ - bantı oluştururlar. σ - bantı sayesinde çok güçlü bir örgü yapısına sahip olan grafen, saydam olmakla birlikte ısı ve elektriği çok iyi bir şekilde iletmektedir. Grafen içerisinde elektronlar fotonlar gibi davranabilmekte yani, saniyede 800 km gibi bir hızla hareket edebilmektedir. Brillouin bölgesi içinde Dirac noktası civarında oluşan konik şekilli bant dağılımı, elektronların ve deşiklerin tıpkı 10^6 m/s hızla hareket eden kütesiz fermiyonlar gibi hareket etmelerinin sebebidir [5], [11].

Grafen, bilinen en ince malzeme olması, ısıyı en iyi şekilde iletmesi, içerisinde elektronların kolayca hareket edebiliyor olması, en küçük atomu bile geçirmeyen iki boyutlu sık kafes yapısı, vücut içerisinde bulunan iyonik sıvılarda yapısı bozulmadan kalabilmesi, gibi özelliklerinden dolayı grafen, yeni teknolojik gelişmeler açısından heyecan uyandırmış ve seri üretimi oldukça zor olmasına rağmen son yılların üzerinde en çok çalışılan nano yapılarından olmuştur.

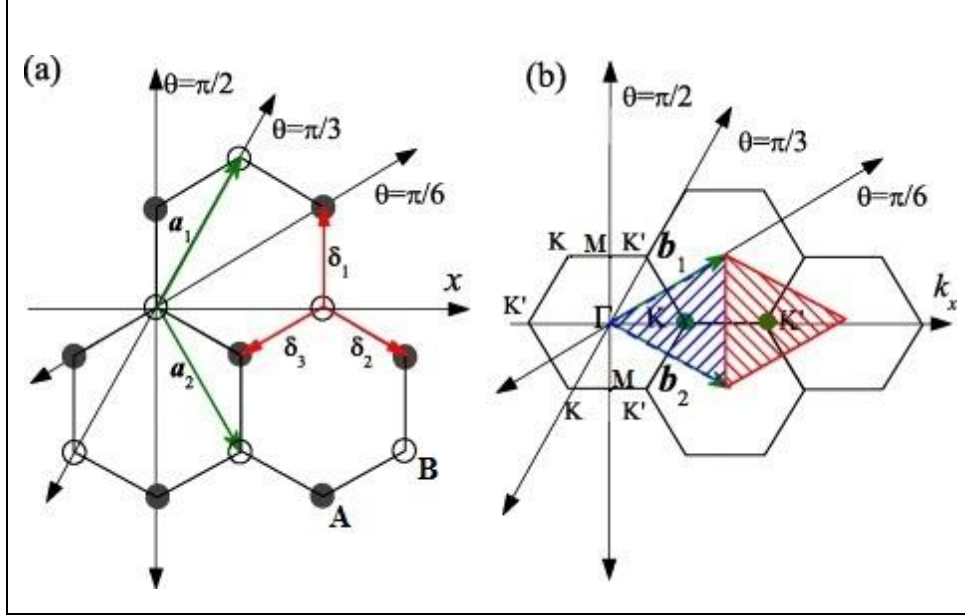
İlk olarak 2004 te sentezlenen [6] grafen üretiminde epitaksiyel büyütme [7], kaydırma, silisyum-karbon, kimyasal buharlaştırma [8] ve kimyasal ayrıştırma yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır [9], [10].

Mukavemet, esneklik, elektron hareketliliği, termal iletkenlik gibi özellikleri bakımından sıra dışı durum sergileyen grafen, birçok alanda kullanılabilir olması ve yeni teknolojik gelişmelerde çığır açabileceğinden, bir çok bilim dalında araştırılmaktadır.

2.1. Grafenin Örgü Yapısı

Altıgen petek örgü şeklinde karbon atomlarının düzlem üzerinde dizilmesinden oluşan grafen Şekil 2.1.a)'da gösterilen \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 vektörleri ile tanımlanır. Örgünün

her birim hücre içinde iki atom bulunur ve bu atomların birbirlerinden farklı A ve B isimli karbon atomları olduğu kabul edilebilir. Bu atomlara farklı isimler verilmesi atomların farklı yönelimlerinden dolayıdır.



Sekil 2.1: a) Grafenin örgü yapısı b) Birinci Brillouin Bölgesi

Şekil 2.1 a)'daki örgü yapısında \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 vektörleri birim örgü vektörleridir. En yakın komşu atoma uzaklığı gösteren, $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$, $\vec{\delta}_3$ ise birim öteleme vektörleridir. Şekil 2.1 b) iki boyutlu grafenin birinci Brillouin bölgesi olup Γ , M, K, K' noktaları bu bölgenin en yüksek simetri noktaları, \vec{b}_1 ve \vec{b}_2 vektörleri ise momentum uzayında ters örgü vektörleridir.

Sıkı-bağ yaklaşımı ile grafenin elektronik yapısı tanımlanabilmektedir. Konum uzayında birim örgü vektörleri \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 .

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3})\end{aligned}\tag{2.1}$$

Burada örgü sabiti "a" değeri altıgenin birim vektör büyüklüğüdür ve altıgen geometrisinden dolayı iki karbon atomu arası uzaklığın $\sqrt{3}$ katına eşit olur. Böylece $a = 1,42 \text{ \AA} \times \sqrt{3} = 2,46 \text{ \AA}$ büyüklüğündedir [1], [12].

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 = \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2 = a^2, \quad \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 = a^2/2 \quad (2.2)$$

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.3)$$

(2.2) denklemi ile momentum uzayında ters örgü vektörleri olan \vec{b}_1 ve \vec{b}_2 hesaplanabilir.

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}) \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3}) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Brillouin bölgesinde bulunan K ve K' noktaları Dirac noktalarıdır ve grafen yapısını daha iyi anlamamızı sağlar. Bu noktalar geometrik hesaplamalarla bulunur ve birbirine eşit olmaz.

$$\begin{aligned} K &= \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \\ K' &= \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Yüksek simetriye sahip olan diğer Γ ve M noktaları ise;

$$\begin{aligned} \Gamma &= (0,0) \\ M &= \left(\frac{2\pi}{3a}, 0 \right) \end{aligned} \quad (2.6)$$

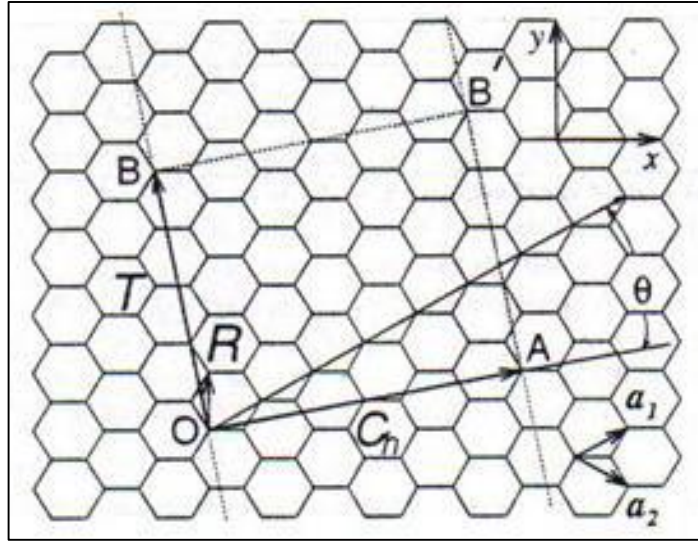
şeklinde tanımlanır ve böylece Γ 'nin Brillouin bölgesindeki en yüksek simetri noktası olduğu anlaşılır. Γ noktası minimum enerjiye sahip olduğundan parçacığın bulunma olasılığının en yüksek olduğu noktadır. Grafen yapı $K = K'$ noktasında metalik özellik gösterir. $K = K'$ noktalarında taşıyıcıların özellikleri Dirac denklemi ile bulunabilir. $K = 0$ civarında eşitlik lineer artarken bu noktadan uzaklaştıkça kuadratik bir artış söz konusudur [13].

2.1.1. Kiral (Chiral) Vektörü (\vec{C}_h)

Kiral vektörü tek duvarlı bir karbon nanotüpünün yapısını belirler. \vec{C}_h sembolü ile gösterilir. Aşağıdaki bir bir nanaotüpün yuvarlanmamış görüntüsü resmedilmektedir. Resimde gösterilen \vec{OA} ve \vec{OB} vektörleri karbon nanotüpünün sırasıyla Kiral ve öteleme vektörüdür. kiral vektörünün gerçek uzay birim vektörü \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 cinsinden ifade edecek olursak ;

$$\vec{C}_h = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 \quad (n, m \text{ tamsayıdır, } 0 \leq |m| \leq n) \quad (2.7)$$

$n=m$ koşulu sağlandığı takdirde koltuk nanotüp [$\vec{C}_h = (n, n)$] oluşacağı gibi $n=0$ koşulu sağlandığında ise zig-zag nanotüp [$\vec{C}_h = (n, 0)$] oluşur. Diğer tüm (n, m) durumlarında kiral vektörleri ve kiral nanotüpleri elde edilir.



Şekil 2.2: Grafen üzerinde Kiral ve Öteleme vektörlerinin gösterimi.

Kiral nanotüpleri altıgen simetrisi nedeniyle $\vec{C}_h = (n, m)$ olur ve $0 < |m| < n$ şartının sağlandığı kabul edilir. Karbon nanotüpün çevresi Kiral vektörünün büyüklüğü ile verilir ve $L = |\vec{C}_h|$ dir. Karbon nanotüpün çapı d_t ;

$$d_t = \frac{L}{\pi} ; L = |\vec{C}_h| \sqrt{C_h C_h} = a \sqrt{n^2 + m^2 + mn} \quad (2.8)$$

Burada "a" değeri altıgenin birim vektör büyüklüğüdür ve altıgen geometrisinden dolayı iki karbon atomu arası uzaklığın $\sqrt{3}$ katına eşit olur. Böylece $a = 1,42 \text{ \AA} \times \sqrt{3} = 2,46 \text{ \AA}$ büyüklüğündedir.

Kiral açısı θ ; Kiral vektörü \vec{C}_h ile altıgenin birim vektörü olan \vec{a}_1 arasındaki açıdır ve bal peteği örgüsündeki altıgen simetrisinden dolayı θ 'nın değeri $0 \leq |\theta| \leq 30^\circ$ aralığındadır. Kiral açısı olan θ ; nanotüp ekseninin yönü ile ilişkili olan altıgenin eğim açısı ve spiral simetrisinin özelliğini belirlemektedir. Zig-zag nanotüpte $\theta = 0^\circ$ ve koltuk nanotüpte $\theta = 30^\circ$ olur [14].

$$\cos \theta = \frac{C_h a_1}{|C_h| |a_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (2.9)$$

2.1.2. Öteleme Vektörü

Şekil 2.2'deki \vec{OB} vektörü \vec{T} vektörel sembol ile gösterilen öteleme vektörüdür. Öteleme vektörü bir boyutlu karbon nanotüpün birim vektörüdür. \vec{OB} nanotüp eksenine paralel kirale vektörüne diktir. vektörünün \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 baz vektörleri cinsinden değeri aşağıdaki gibidir;

$$\vec{T} = t_1 \cdot \vec{a}_1 + t_2 \cdot \vec{a}_2 = (t_1, t_2) \quad (2.10)$$

\vec{T} örgü vektörü ilk örgü noktasına karşılık geldiğinden dolayı \vec{t}_1 ve \vec{t}_2 değerlerinin 1 den başka ortak böleni yoktur. $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ ve (2.7),(2.8), (2.10) numaralı denklemleri kullanarak

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R}, \quad t_2 = \frac{2n + m}{d_R} \quad (2.11)$$

elde edilir. d_R , $(2m + n)$ ve $(2n + m)$ değerlerinin ortak bölenlerinin en büyüğüdür. Öteleme vektörünün uzunluğu ise;

$$T = |\vec{T}| = \sqrt{3}L/d_R \quad (2.12)$$

olur. Bir boyutlu karbon nanotüpün birim hücresi \vec{C}_h ve \vec{T} vektörleri tarafından belirlenen Şekil 2.2' deki OAB'B bir paralelkenardır. Nanotüpün birim hücresinin alanı $|\vec{C}_h \times \vec{T}|$ ve bir altıgenin alanı $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$ olduğuna göre, bir nanotüpte yer alan her bir altıgen birim hücresi sayısı olan N ise;

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + mn)}{d_R} = \frac{2L^2}{a^2 d_R} \quad (2.13)$$

şeklinde hesaplanır. Her bir altıgen 2 karbon atomu içerdiğinden karbon nanotüpün her birim hücresinde $2N$ atom yer alır.

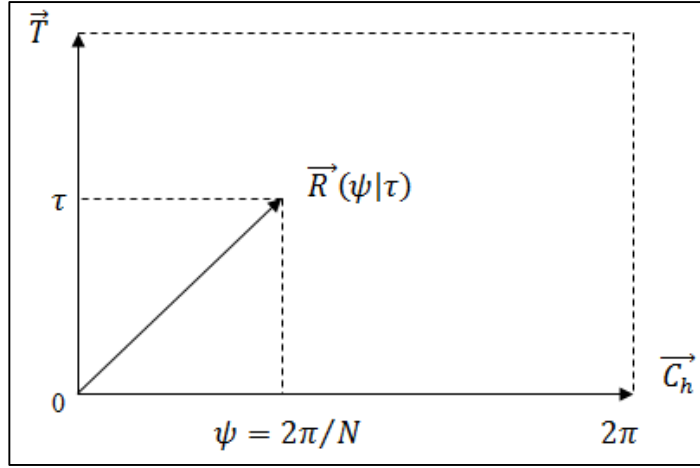
2.1.3. Simetri Vektörü (\vec{R})

Nanotüpteki karbon atomlarının koordinatlarını belirlemek için \vec{R} vektörünü kullanırız. \vec{R} vektörünü belirlemek için nanotüpteki \vec{C}_h ve \vec{T} vektörlerinin üzerindeki \vec{R} vektörünün izdüşüm ifadelerini kullanmak gerekir. \vec{R} simetri vektörü \vec{C}_h yönünde en küçük bileşene sahip konum vektörüdür. \vec{R} vektörünü \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 terimleri ile ifade edersek;

$$\vec{R} = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2 \equiv (p,q) \quad (2.14)$$

p ve q değerinin 1 den başka ortak böleni olmayacağından \vec{R} nin \vec{C}_h bileşeni $\vec{T} \times \vec{R}$ değeri ile doğru orantılıdır

$$\vec{T} \times \vec{R} = (t_1q + t_2p).(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (2.15)$$



Şekil 2.3: Uzay grubu simetri işlemi $\vec{R} \left(\frac{\psi}{\tau} \right)$.

$\vec{R}(\psi|\tau)$ ψ nanotüp eksenini etrafındaki dönme açısıdır $T=1$ en küçük konum vektörü değerine göre p ve q değerlerini seçersek

$$t_1q - t_2p = 1 \quad (0 < mp - nq \leq N) \quad (2.16)$$

\vec{R} simetri vektörü \vec{T} vektörü yönündeki τ ötelemesi ile ψ açısı tarafından nanotüp eksenindeki rotasyonu içerir ve kiral nanotüpün temel uzay grup simetrisi işlemini yansıtır. \vec{R} vektörü fiziksel anlamda \vec{C}_h kiral vektörü üzerindeki \vec{R} 'nin izdüşümü ψ açısıdır ve L/dt ile ölçeklidir. \vec{T} öteleme vektörü üzerindeki \vec{R} 'nin izdüşümü karbon nanotüpün bir boyutlu uzay grubunun temel simetri operatörü olan τ ötelemesidir [15].

2.1.4. Birim Hücre ve Ters Uzay Bölgesi

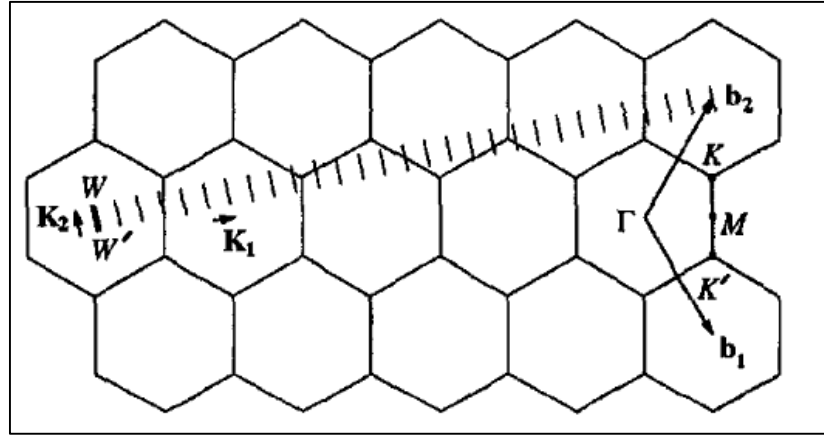
Kiral vektörü ve öteleme vektörünün oluşturduğu dikdörtgen bir karbon nanotüpü için gerçek uzaydaki birim hücre si olarak tanımlanır. Bu birim hücrede $2N$ tane karbon atomu olduğundan N çift tane π -bonding ve π^* -antibonding elektronik enerji bandları oluşur. Benzer şekilde birim hücredeki her bir karbon atomun yer değiştirme vektörü sonucunda fonon dağılım bağıntısı $6N$ dal içerir.

Nanotüp eksenini boyunca olan \vec{K}_2 ve çevresi yönündeki \vec{K}_1 ters uzay vektörlerini $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$ bağıntısı ile elde edebiliriz. Burada \vec{R}_i ve \vec{K}_j sırasıyla gerçek ve ters uzaydaki birim vektördür. (2.11) ve (2.13) denklemleri kullanılarak;

$$\begin{aligned} \vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 &= 2\pi & \vec{T} \cdot \vec{K}_1 &= 0 \\ \vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 &= 0 & \vec{T} \cdot \vec{K}_2 &= 2\pi \end{aligned} \quad (2.17)$$

değerleri elde edilir. Son olarak \vec{K}_1 ve \vec{K}_2 için aşağıdaki ifadeler elde edilir.

$$\begin{aligned} \vec{K}_1 &= \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2) \\ \vec{K}_2 &= \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 + n\vec{b}_2) \end{aligned} \quad (2.18)$$



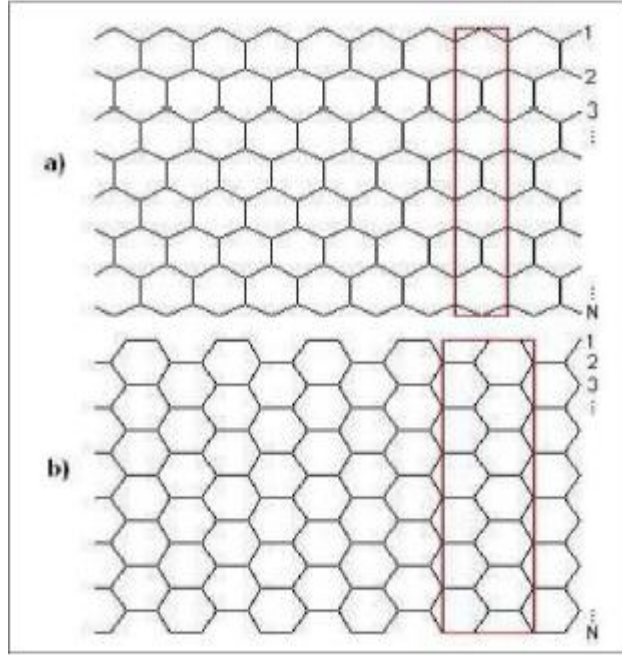
Şekil 2.4: Karbon nanotüpün Brillouin bölgesi ve ters uzay vektörleri.

Burada \vec{b}_1 ve \vec{b}_2 iki boyutlu grafitin ters uzay örgü vektörüdür. Şekil 2.4' te $\vec{C}_h = (4,2)$ olan Kiral nanotüp için \vec{K}_1 ve \vec{K}_2 ters uzay örgü vektörleri gösterilmiştir. WW' çizgi segmentleri bu bir boyutlu malzemenin birinci Brillouin bölgesidir [16].

2.2. Grafen Nano Şeritler

Grafen nano-şeritlerin spektrumu onların zikzak ya da koltuk şeklinde olan kenarların türüne bağlıdır. Şekil 2.5.a)' da zig-zag şeritleri, Şekil 2.5.b)' de ise koltuk

şeritler gösterilmektedir. Yani şeritlerin kısa kenarındaki kenar durumuna göre zig-zag veya koltuk olarak adlandırılmaktadır. Bu duruma göre eğer Şekil 2.5.a)'daki gibi x-yönünde sonsuz şerit seçilirse önceki durumun aksine koltuk şeritler üretilir, tersine y-yönünde makroskopik olarak büyük ama x-yönünde sınırlı bir şerit seçiminde ise zig-zag kenarlı nano-şerit elde edilmektedir.



Şekil 2.5: a) Zig-zag grafen nano-şerit. b) Koltuk grafen nano-şerit.

Deneysel bakış noktasından grafen nano-şerit kenarlar son derece pürüzlüdürler. Bu tarz kenar düzensizliği, kenar durumlarının özelliklerini ciddi derecede değiştirebilir. Bu durum hem Anderson lokalizasyonuna, hem de Coulomb etkilerine ve quantum Hall etkisindeki anormalliklere neden olur. Ayrıca hidrojen ve diğer elementler ile kenar pasifleştirmedeki problem deneysel olarak henüz net bir şekilde anlaşılmış değildir. Kenar pasifleştirmelerinin teorik örnekleme grafen nanoşeritlerin kenarında elektronik özellikler üzerinde onların güçlü bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir [17].

2.3. Grafenin Enerji Band Yapısı

Grafenin elektronik özellikleri, normal bir metalin uyduğu teoriye uymamasına rağmen iyi bir metalik özellik gösterir. Grafen özel kimyasal bağ yapısından dolayı dış safsızlıklara karşı daha az enerji kaybı ile cevap verdiği için diğer yarı iletkenlere oranla elektriksel iletkenliği oldukça kuvvetlidir. Grafen sıfır aralıklı bir yarı iletken olup, düşük enerjili elektronik uyarımları Dirac fermiyonları aracılığıyla tanımlanır.

Grafende bal peteği örgü yapısından dolayı, enerji-momentum ilişkisi de birçok malzemedeki farklıdır. Göreli olmayan elektronların boşluktaki hareketi için enerji momentimi ilişkisi $E = p^2 / 2m$ şeklinde verilir. Çok sayıda malzeme elektronlarla örgü yapısındaki etkileşimde ve elektronların kendi aralarındaki etkileşiminde bu enerji momentimi ilişkisine uyar. Ancak, bal peteği örgü yapısına sahip olan grafende enerji momentum ilişkisi $E = \pm V_F p$ şeklindedir. Burada, artı ve eksi işaret grafenin iki konisi veya band yapısı olarak düşünülebilir. Bu ilişki nötrino gibi kütsüz rölativistik parçacıkların dağılım bağıntısı ile aynıdır. Yalnız, burada c ışık hızı yerine V_F (ışık hızının 300 de biri) Fermi hızı kullanılır. Bu enerji-momentum ilişkisindeki farklılık grafen elektronlarının farklı fiziklerinden kaynaklanmaktadır.

Metalleri tanımlamak için genellikle bir enerji bandı gerekmesine rağmen, grafende göreli sistem gibi iki bandı vardır, biri parçacıklar diğeri ise deşiklerdir. Uyarılmamış grafende parçacık bandı boş, deşik bandları ise tamamen doludur. Ayrıca, grafen sıradan yarı iletkenlerden de farklıdır. Grafenin band yapısını hesaplamak için sıkı bağlanma (tight-binding) metodu kullanıldı. Grafenin band yapısı ilk olarak 1947 yılında Wallace tarafından hesaplandı [18]. Bu metotta, herhangi bir ilkel birim hücrede bir elektronun dalga fonksiyonu ait olduğu atomun üzerinde lokalizedir fakat en yakın komşu atomlarına ait elektronların dalga fonksiyonları ile de örtüştüğü bölgeler olabilir. Grafen örgüde A tipi bir atomun en yakın komşuları üç eşit B tipi atomdur. A tipi bir atomun p_z dalga fonksiyonu onun üç tane en yakın komşusunun p_z dalga fonksiyonları ile örtüştüğü bölgeler vardır. Böylece grafen için enerji dağılımı

$$E(k)_{\pm} = \pm \sqrt{H_{AB}(k) H_{AB}^*(k)} \quad (2.19)$$

$$H_{AB}(k) = \frac{1}{N} \sum_j^N \sum_{m=1}^3 e^{-ik \cdot R_m} E_m \quad (2.20)$$

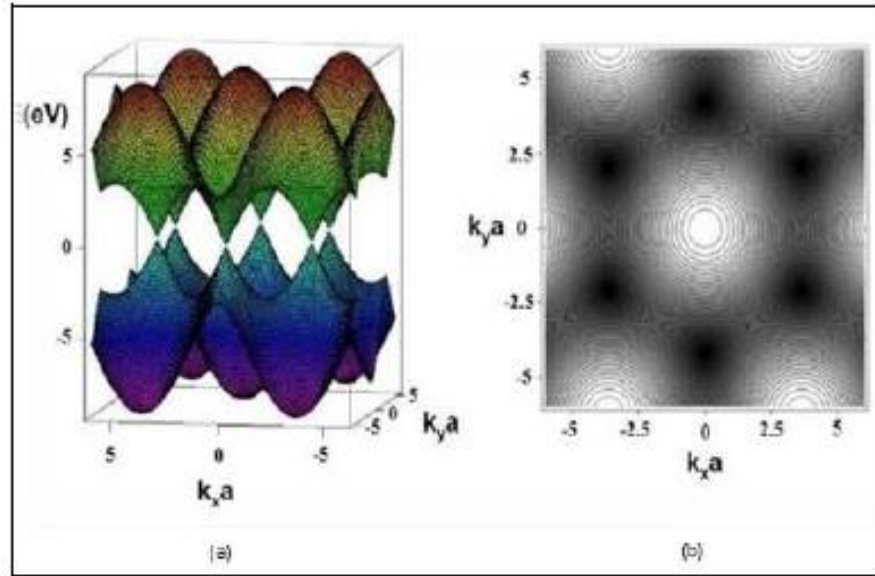
$$H_{AB}(k) = \gamma (e^{-ik \cdot R_1} + e^{-ik \cdot R_2} + e^{-ik \cdot R_3}) \quad (2.21)$$

$$H_{AB}(k) = \gamma (e^{-i\frac{a\sqrt{3}}{3}k_x} + e^{-i(-\frac{a\sqrt{3}}{3}k_x + \frac{a}{2}k_y)} + e^{-i(-\frac{a\sqrt{3}}{6}k_x + \frac{a}{2}k_y)}) \quad (2.22)$$

Grafen düşük enerji uyarımları olan kütlelessiz, Dirac fermiyonları olarak tasvir edilebilmektedirler. Enerji bant yapısı ise Brillouin bölgesindeki simetri noktaları incelenerek anlaşılabilir [1],[19].

2.4. Grafenin Enerji Spektrumu

Grafen, valans bantına ve iletim bantına sahiptir ve bunlar Şekil (2.5) 'te görüldüğü gibi Brillouin bölgesindeki K ve K' noktalarında birbirine dokunmaktadır. Enerji-momentum ilişkisi bu noktalarda lineerdir ve foton benzeri davranmaktadır.



Şekil 2.6: Grafenin enerji spektrumu. a) Enerji spektrum gösterimi. b) Spektrumun kontör gösterimi.

Grafendeki elektronlar için sıkı-bag Hamiltonyenin basit formu,

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^+ b_{\sigma,j} + h.c.) - t' \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^+ a_{\sigma,j} + b_{\sigma,i}^+ b_{\sigma,j} + h.c.) \quad (2.23)$$

şeklinde ifade edilmektedir ve burada $a_{\sigma,i}(a_{\sigma,i}^+)$ bölgede elektron yaratma (yok etme) operatörlerini, $\sigma(\sigma = \uparrow\downarrow)$ spinin durumlarını göstermektedir. t ise yakın komşuluklar arasında *hopping* (atlama) enerjisidir ve birinci yakın komşuluk için yaklaşık 2,7eV 'dur. (2.23) denklemleri ile verilen Hamiltonyen için enerji spektrumu,

$$E(k_x, k_y) = \pm \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad (2.24)$$

şeklinde yazılabilir. Burada + işareti π bantları, - işareti ise π^* bantları içinegeçildir. Açıkça, bantların enerjilerinin sıfır nokta etrafında simetrik olmasından dolayı, elektron-boşluk simetrisi görülmektedir. Grafenin bant yapısının tümü sıkı-bağ Hamiltonyeni kullanılarak elde edilebilir ve (2.24) denklemleri ile sıkı bağ yaklaşımı kullanılarak hesaplanan grafenin enerji dağılımı bağıntısını vermektedir. Bu denklemin Fermi hızlarında, Dirac eşitliğini sağladığı bilinmektedir [1].

3. METOD

Kuantum Fiziğinin oluşmaya başladığı andan günümüze gelinceye kadar birçok alt dalı oluşmuştur. Kuramı oluşturan bilim insanları birçok zorluğa da işaret etmişlerdir. Bu zorlukların altında çok parçacıklı sistemler için Schrödinger denkleminin çözümü yatmaktadır.

1927 yılında Born-Oppenheimer çok parçacıklı sistemler için toplam dalga fonksiyonunun, elektronik dalga fonksiyonu biçiminde yazılabilir olduğunu öngörmüş böylece yaklaşık çözüm yöntemleri geliştirilmeye başlanmıştır [20]. 1957 de Hartree-Fock teorisinin geliştirilmesi çok parçacık sistemleri için toplam enerjinin ve enerjiye bağlı olan pek çok fiziksel ve kimyasal niceliğin, Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümüyle elde edilmesini mümkün hale getirmiştir [21]. 1964 te ise Hohenberg ve Kohn Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (*Density Functional Theory*, DFT) ile sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu kullanarak hesaplama yapmak yerine, konum ve zamanın bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu kullanarak hesaplama yapma yöntemini geliştirmişlerdir [22].

Karmaşık yapılarda sonuca ulaşmayı kolaylaştırmak için çeşitli programlar geliştirilmektedir. DFT temelli bu programlar temel olarak sistemi optimize edip toplam enerjiyi hesaplamaktadırlar. Bunların başında SIESTA, ABINIT, Quantum Espresso, Wien2k, Castep ve Gaussian gibi programlar gelmektedir. Derinleşen araştırmalar neticesinde artan atom sayısı nedeniyle bilgisayar programları oldukça hızlı bir gelişim grafiği izlemiştir. Bu sayede Hamiltonyen doğrusal ölçekli hesaplamalarının algoritmalarla çözülmesinde önemli bir artış gözlemlenmiştir.

Schrödinger denkleminin çözümü olan ve sistemi tanımlayan dalga fonksiyonu, sistemin tüm serbestlik derecelerinin fonksiyonudur. Hamiltonyen de sistemin serbestlik derecesi arttıkça oldukça karmaşık hale gelir ve böylece Schrödinger denkleminin çok parçacıklı bir sistem için çözümü imkânsızlaşır. Bunun üstesinden gelebilmek için bazı yaklaşımlar yaparak denklemi çözülebilir hale getirmek zorunluluğu doğmuştur. Bu nedenle bu etkileşmelerin modellenmesinde yaklaşık yöntemlere ihtiyaç duyulmuştur. Bunun için geliştirilen yaklaşımlardan biri Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (*Local Density Approximation*, LDA) diğeri ise Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımıdır (*Generalized Gradient Approximation*, GGA).

3.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli $E_{xc}[\rho]$ sabit yoğunluklu (düzgün elektron gazı) elektron sistemindeki çok elektron etkileşimlerine ait bilinen sonuçları kullanır [22]. Yaklaşımın hem hesaplama kolaylığı hem de şaşırtıcı derecede doğru sonuçlar verdiği görülmüştür. LDA yaklaşımında, bir molekül veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir ve her noktadaki elektronun, çevresindeki aynı yoğunluklu öteki elektronlarla aynı çok cisim etkileşmeye maruz kaldığı varsayılır. O zaman tüm moleküllerin veya bir katı maddenin toplam değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli, bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali olarak verilir.

3.2. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)

Yerel yoğunluk yaklaşımından bir adım daha ileri gidilerek genelleştirilmiş gradyan yaklaşımının (GGA) oluşturulmuştur [23]. Bu yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımına ek olarak, her noktada elektronik yük yoğunluğunun (ρ) yanı sıra bu yoğunluğun $|\nabla n(\vec{r})|$ olarak ifade edilen gradyanının da hesaplanması gerektiği fikrine dayanır. Bu yaklaşımın genel şekli,

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int F_{xc}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (3.1)$$

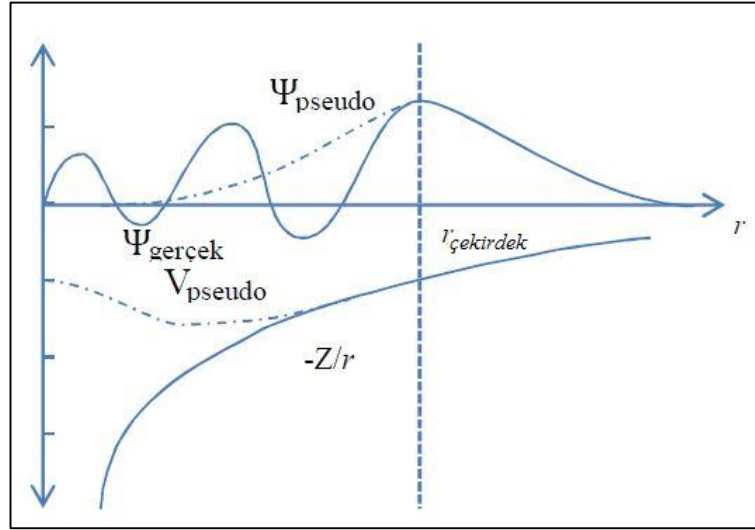
şeklindedir. Bu denklemdeki F_{xc} fonksiyonelinin yapısını pek çok bilim insanı tarafından çalışılmıştır. GGA'da değiş-tokuş korelasyon enerjisi bir F_{xc} fonksiyoneli ile yerel yoğunluk yaklaşımı üzerine eklenerek,

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_x^{unif} F_{xc}(r_s, s) d\vec{r} \quad (3.2)$$

şekline genişletildi [24].

3.3. Söзде Potansiyel Yaklaşımı (*Pseudo* Potansiyel)

Pseudo potansiyel, verilen bir yarıçap, çekirdek yarıçapı ($r_{\text{çekirdek}}$) olarak alınarak gerçek potansiyel gibi üretilir. Benzer şekilde her bir pseudo-dalga fonksiyonu Şekil 3.1'de gösterildiği gibi $r_{\text{çekirdek}}$ kesme yarıçapının ötesinde uygun gerçek dalga fonksiyonuna uymalıdır [25], [26].



Şekil 3.1: *Pseudo* potansiyel, *Pseudo* ve gerçek dalga fonksiyonları.

Pseudo potansiyel kullanımı kor elektronlardan kurtulmak için elverişli bir yöntemdir. Bu yöntemle düzgün uzaysal noktalar üzerinde yük yoğunluğunun akıcı bir şekilde yayılması olanaklı hale gelmektedir. SIESTA her bir l açısız momentum değeri için farklı bir $V_l(r)$ açısız potansiyeli barındıran bir yarı reel veri dosyasını okuyarak bu potansiyeli kullanır [27]. Genellikle Troullier-Martins parametrelerini kullanılır. Kleinman ve Bylander (KB) tarafından önerilen bu yarı yerel formu tamamen yerel olmayan forma dönüştürmek için;

$$\hat{V}^{PS} = V_{\text{yerel}}(r) + \hat{V}^{KB} \quad (3.3)$$

$$v_{ln}^{KB} = \langle \varphi_{ln} | \delta V_l(r) | \varphi_{ln} \rangle \quad (3.4)$$

Burada $\delta V_l(r)$ KB nin yansıtma fonksiyonu olup $r = |\vec{r}|$, $r = (\vec{r}/r)$ dir.

$$\chi_{ln}^{KB}(r) = \delta V_l(r) \varphi_{ln}(r) \quad (3.5)$$

Burada ise φ_{ln} fonksiyonu Blöchl'un önerdiği ortogonalizasyon sırasında kullanılan ϵ_{ln} enerjili yarı yerel *pseudo* potansiyelinin ψ_{ln} özdeğerlerinden elde edilir [28].

Pseudo potansiyelinin yerel kısmı olan $V_{yerel}(r)$ keyfidir ve yarı yerel $V_l(r)$ potansiyeline eklenmek zorundadır. Ancak böylece tamamı *pseudo* potansiyelinin çekirdek yarıçapının $r_{çekirdek}$ dışında tüm elektronların potansiyeline eşit olur. Böylece $r > r_{çekirdek}$ için $\delta V_l(r) = 0$ 'dır. $V_{yerel}(r)$ gerçek uzay noktalarını temsil eden tek *pseudo* potansiyel kısmıdır ve bu potansiyeli pozitif yük dağılımı tarafından oluşturulan bir potansiyele eşitleyebiliriz:

$$\rho^{yerel}(r) \propto \exp[-(\sinh(abr)/\sinh(b))^2] \quad (3.6)$$

burada a ve b optimum gerçek uzay yerelleştirme ve ters uzay yakınsama durumlarını eşzamanlı olarak sağlayacak bir değer olarak seçilir. Daha sonra bazı testler sonucunda $b = 1$ ve $a = 1,82/r_{çekirdek}$ alınır.

$r_{çekirdek}$ dışında $V_l(r) = V_{yerel}(r)$ olduğundan dolayı $\chi_{ln}^{KB}(r)$ değeri ϵ_{ln} değeri hesaba katılmaksızın tam olarak sıfır olur. Genellikle her bir açısız momentum için tek bir yansıtıcı olarak $\chi_{ln}^{KB}(r)$ yeterli olur. Bu durumda normal yolumuzu takip ederek değerlik atomik öz değeri olan ϵ_l değeri ϵ_{ln} değerine eşitlenir ve denklem 3.4'teki $\varphi_l(r)$ fonksiyonu ψ_l öz durumlarına karşılık gelecek şekilde belirlenir. Bazı durumlarda özellikle alkali metallerde bazı kor elektronları çok delokalize olduğundan yarı kor durumdadırlar. Bu durumlarda eğer hem yarı kor durumunun hem de değerlik elektronlarının açısız momentumları aynı ise *pseudo* potansiyel iyonlar için üretilir. Bu durum iki bağımsız KB yansıtıcı içermektedir ve bunlardan biri değerlik durumları için diğeri yarı kor içindir. Yine de *pseudo* potansiyelimiz ultrasofttan ziyade norm-conserving'tir. Çünkü potansiyelimiz dalga fonksiyonundan ziyade tam olarak gerçek uzay noktalarını temsil eden sadece elektron yoğunluğunu ihtiva eder. Ayrıca SIESTA içerisinde *pseudo* potansiyelinin yerel olmayan kısmı daha az işlemci zamanı harcamasından dolayı diğeri yöntemlere göre daha ucuz bir operatöre sahiptir. Bunun sonucunda da SIESTA kodunda daha büyük açısız momentuma sahip orbitaller kullanabiliriz.

3.4. Band Yapısı Hesaplama Yöntemleri

Band yapısı bilindiği gibi kristal yapıları ve kristal bağları (metalik, iyonik,kovalent gibi) ile fiziksel özellikler arasında bir ilişki kurar. Band yapısı hesaplamalarının hemen hemen hepsi “tek-elektron sistemi” üzerine kuruludur [27]. Yani malzemelerin pek çok özelliği bir periyodik potansiyel seçilerek, bu periyodik potansiyel içinde hareket eden tek bir elektronun davranışını inceleyerek anlaşılabilceği varsayımına dayanır. Tek bir elektron için problemi daima potansiyel ve potansiyel içindeki elektron seviyelerine “öz-uyumlu” olarak alınarak çözülür. Hesaplamaların boyutu ise parçacık sayısının üssü şeklindedir. Bu durumda N tane parçacığa sahip olan M tane örgü konumuna sahip olursak, Schrödinger denklemi tek-parçacık problemi olarak ele alındığında M^N değişkenli olmayacak, $M \times N$ tane değişkenli olacaktır. Periyodik tek-elektron problemine indirgendiğinde bile Schrödinger denkleminin çözümü yine de kolay olmaz. Örnek olarak atom numarası 79 olan altın, atom başına bir elektron düşecek şekilde bir kutuya konulduğu düşünüldüğünde, bir bakıma çekirdeğin çevresindeki diğer 78 elektron tarafından perdelenecektir. Bu etki *pseudo* potansiyel kavramı ile hesaplamalara dahil edilmektedir. Pseudo potansiyeller, aynı anda iki ayrı amaca hizmet ederler. Bir taraftan katıların hemen hemen serbest elektron modelinin doğrulanmasını sağlayıp iyonik Coulomb potansiyelinin dalga fonksiyonlarının bulunma sorununa açıklık getirir böylece daha zayıf potansiyelli benzer problemlerin çözümünü mümkün kılar. Diğer bir yandan, bir katıhal probleminin boyut ve çeşitliliğini önemli ölçüde arttıran bir araç görevi yapar.

3.4.1. Band Yapısı

Orbitallari durgun bir atomun serbest elektronları doldurur. Orbitaller ise atomun kesikli enerji seviyelerini oluşturur. Birçok atom bir araya geldiği zaman, bu atomların orbitalleri atomların sayısıyla orantılı olacak şekilde yarılarak moleküler orbitalleri oluştururlar. Böylece üst üste gelen dalga fonksiyonları oluşur. Bir katı oluşturmak için çok sayıda atom bir araya gelirse (1020 mertebesinde yada daha fazla) orbitallerin enerjileri arasındaki fark çok küçülür çünkü orbitallerin sayısı çok yüksek değerlere ulaşır. Fakat bazı enerji aralıkları ayırt edilemeyecek kadar küçük

olur. Bu durum bazı enerji aralıklarının orbital içermemesinden kaynaklanır. Bir katının enerji seviyeleri arasındaki aralık atomik titreşimlerin enerji düzeyinde olan elektronların enerjileri mertebesinde ve bu aralık, uzun bir zaman sürecinde, Heisenberg ilkesi nedeniyle enerjideki belirsizlikle de kıyaslanabilir değerdedir. Bir katı çok sayıda bandlara sahiptir ve bir katının elektronik band yapısı birtakım “yasak” ve “izinli” enerji bandlarına sahiptir [29].

Yalıtkanlarda E_g yasak enerji aralığıyla ayrılan bandlardan biri elektronlarla tamamen doludur, üstteki band ise tamamen boştur. Fermi enerjisi “ E_f ” yasak enerji aralığında bulunur. Bu aralıkta izinli bir enerji düzeyi bulunmadığı için yalıtkanlarda elektrik iletkenliği olmaz. Metallerde pek çok izinli enerji düzeyi bulunur bundan dolayı metallerde elektrik iletkenliği olur, aynı zamanda fermi enerjisi de izinli band içinde bulunur. Yarıiletken ile yalıtkanın band yapısı aynıdır fakat yalıtkanların yasak enerji aralığı daha küçük olduğu için valans bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçebilirler. Elektron, yarıiletkende pek çok izinli enerji seviyesinde bulunur bundan dolayı elektrikçe iletkenidir.

Bir malzemenin band yapısı ile o malzemenin, optik, mekanik, manyetik, elektronik, iletkenlik ve elektronik özelliklerinin belirlenmesinde yardımcı olur.

3.4.2. Durum Yoğunluğu (DOS)

Bir kristal yapıda, birinci Brillouin bölgesinde seçilen k dalga vektörleri içinde frekans değerlerinden ne kadar bulunduğunu durum yoğunluğu eğrisi gösterir. Durum yoğunluğu,

$$D(\omega) = \frac{1}{nd\Delta\omega} \sum_{kj} \delta_{\Delta\omega}(\omega - \omega(k, j)) \quad (3.7)$$

eşitliğinden elde edilir. Burada,

$$\delta_{\Delta\omega}(x) = \begin{cases} 1, & -\frac{\Delta\omega}{2} < x \leq \frac{\Delta\omega}{2} \\ 0, & \end{cases} \quad (3.8)$$

şeklindedir. $w(k, j)$, k dalga vektörleri için fonon frekansları, j fonon kipi, d dinamik matrisin boyutu, n ise dalga vektörlerinin sayısıdır. Toplama işlemi tüm k dalga vektörleri üzerinden yapılır. Hesaplamalar sonunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda pikler oluşur. Oluşan bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir.

4. GRAFENDE BOŞLUK KUSURLARININ ATOMİK, ELEKTRONİK VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ

Aşağıda, grafen şeritlerde atomik boşluk kusurlarının atomik yapısı, özellikle yeniden yapılanması, kusurların elektronik özelliklere ve manyetik özelliklere etkisi farklı kiralitelere sahip grafen şeritler için incelenmektedir.

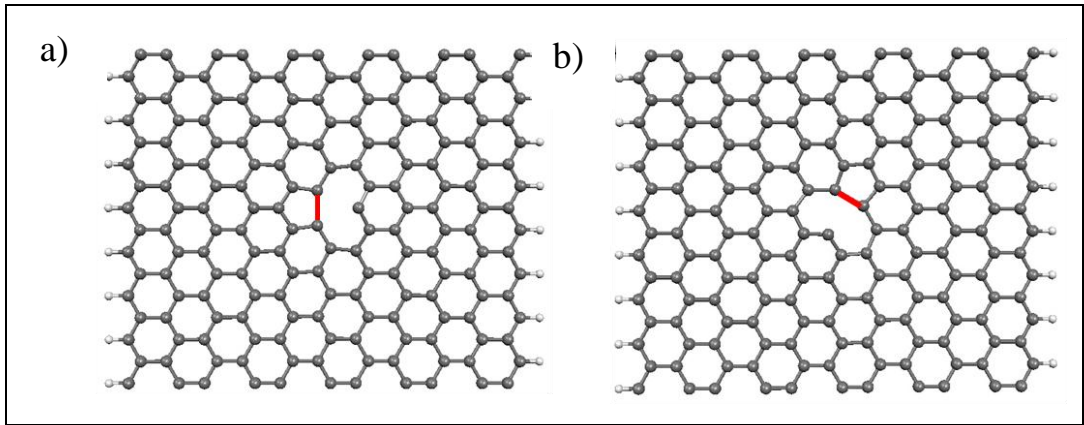
Öncelikle, grafene özgü kenar durumlarının oluşması ve gerçek sistemlerin özelliklerine mümkün olduğu kadar yakın sonuçlar elde etmek için kullanacağımız model grafen şeritlerin hangi genişliklerde olması gerektiğini inceledim. Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin imkân verdiği atom sayılarını da göz önüne alarak koltuk (6,6), zigzag (8,0), kiral (8,2) ve kiral (8,4) grafen şeritlerin ideal atomik yapılarını tek boyutlu grafen tabakadan kiral vektöre dik öteleme vektörü boyunca şeritler keserek elde ettim. Şeritlerin, tabakadan kesilmesi ile açıkta kalan kenardaki doymamış bağlar hidrojen atomları ile doyurularak kimyasal olarak kararlı şeritlerin modellenmesi sağlanmıştır. Şeridin eksenini boyunca periyodik sınır koşulları uygulandığından kusurlar arası etkileşmeyi minimuma indirmek için mümkün olduğunca uzun simülasyon hücresi seçilmiştir.

İdeal boşluk kusurlarının birim hücreden bir atomun çıkarılması ile elde edilmesinden sonra meydana gelebilecek yeniden yapılanmalar yapı optimizasyonları ile incelenmiştir. Kullanılan yöntemin yerel baz fonksiyonları içermesinden dolayı boşluk kusuru bölgesinde baz fonksiyonlarının bir anda yetersiz kalmasını engellemek için çıkarılan atomların baz fonksiyonları yerinde bırakılmış ve boşluk ve çevresinde dalga fonksiyonlarının tasviri daha iyi hale getirilmiştir.

İlk denemelerimizde ideal kusurların direkt yapı optimizasyonunun yeniden yapılanmanın mümkün durumlarını tam olarak tarayamadığı fark edilmiştir. Grafen gibi bir sistemde boşluk kusurunun kendi kendini tamir ederken yeniden yapılanması sırasında geniş bir alana yayılacak şekilde atomik yer değiştirmeler gerekmektedir. Direkt yapı optimizasyonu yapmak yerine öncelikle mümkün olan yeniden yapılanma şekillerine karar verip, bunları sağlayacak bağ koşulları altında atomik yapı moleküler dinamik simülasyonları ile en düşük enerjili duruma getirilmiş, ardından bağ koşulu kaldırılarak en yakın yerel minimumu veren optimum yapı elde edilmiştir. Daha sonra bunların toplam enerjileri karşılaştırılarak söz konusu şeritteki kusurlar için global minimumu veren yapı elde edilmiştir.

En düşük enerjili atomik yapı kullanarak kusurlu şeritlerin elektronik ve manyetik özelliklerini inceledim. Simülasyon başlangıcında şeridin iki kenarı arasındaki manyetik eşleşim ferromanyetik veya anti-ferromanyetik olacak şekilde başlangıç elektron yoğunlukları oluşturularak sistemin kendisiyle uyumlu elektronik taban durumlarının tamamını elde etmeye çalıştım. Elektronik yapıyı tasvir etmek için spin polarize bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS) aşağıda verilmektedir.

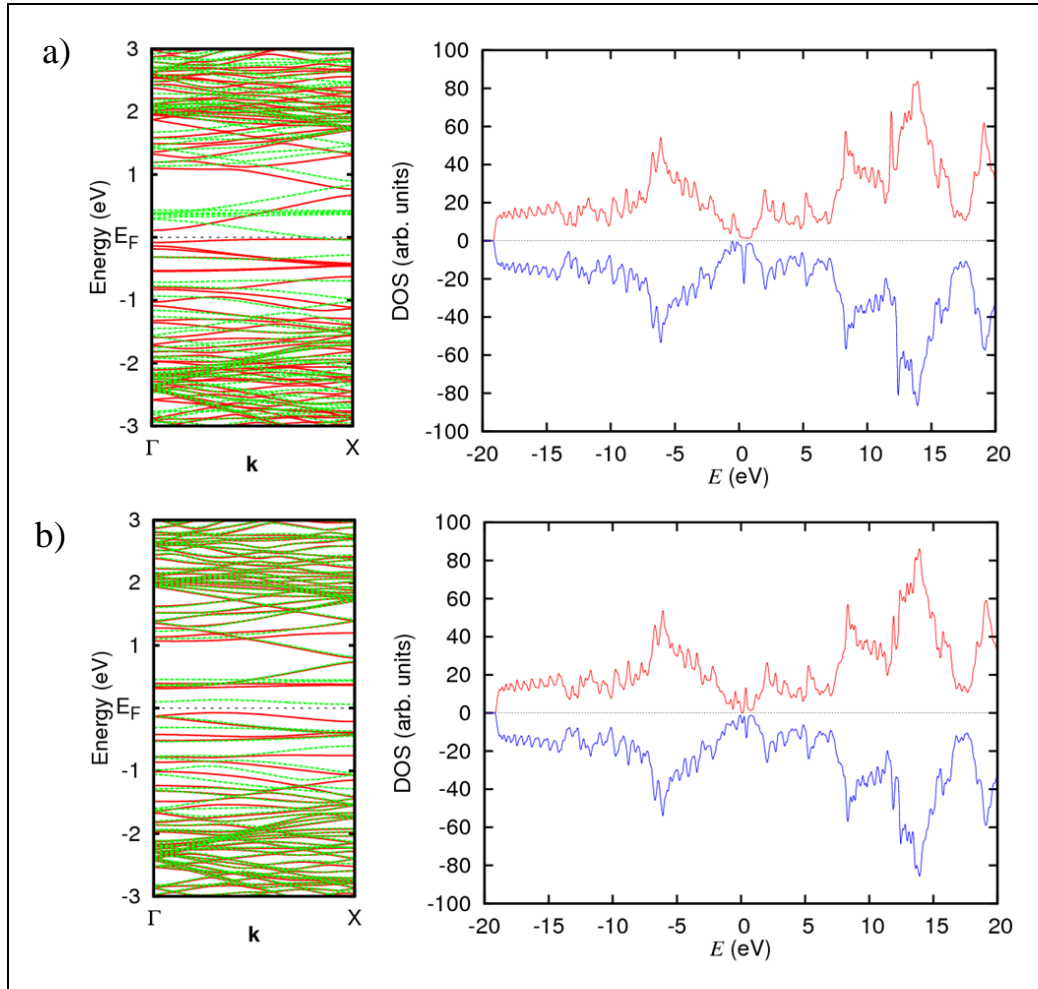
Koltuk şeritte boşluk kusurunun mümkün olan iki yeniden yapılanma durumu Şekil 4.1'de top-ve-çubuk model ile gösterilmektedir. İdeal kusurdaki 3 doymamış bağdan iki tanesi Şekil 4.1'de farklı renk ile gösterilen yeni bir bağ oluşumu ile doyurulmaktadır. Bu yeni bağ Şekil 4.1.a)'daki gibi şeridin eksenine paralel olabileceği gibi, Şekil 4.1.b)'deki gibi şeridin eksenine açılı da olabilir. Paralel olan bağın uzunluğu 1,995 Å iken açılı olan bağın uzunluğu 1,823 Å olarak bulunmuştur. Sadece bağ uzunluğuna bakılarak açılı olan durumun daha muhtemel olduğu söylenebilir. Bu yargımızı destekleyecek şekilde açılı yeni bağa sahip yapının toplam enerjisi diğerinden 0,27 eV daha düşüktür. Açılı bağa sahip durum daha kararlı olduğundan ayrıntılı elektronik ve manyetik hesaplamaları sadece Şekil 4.1.b)'de verilen sistem için yapılmıştır.



Şekil 4.1: Koltuk (6,6) grafen şeritlerde boşluk kusurunun yeniden yapılanması. Yeni oluşan bağın eksene a) paralel ve b) açılı olduğu durumda atomik yapı model üzerinde gösterilmektedir.

Grafen şeridin boşluk kusurunun yeniden yapılanması sırasında oluşan yeni bağın oluşması için yakınındaki atomların birbirine doğru hareket etmesi gerekmektedir. Grafen şerit için bu yeniden yapılanma sürecine karışan bölge oldukça büyük olduğundan çok sayıda atomu içeren bir yapısal değişimdir. Bu sırada yeni bağdan

dolayı sistemin enerjisi azalır ise oluşan zorlanmadan dolayı yakın komşuluğunun enerjisi artar. Bu iki etki arasındaki rekabet Şekil 4.1'deki optimum yapının ayrıntılarına karar verir. Paralel yöndeki yeni bağ oluşumu yüksek Young modülüne sahip grafen parçasının gerilmesini gerektirirken açılı bağın oluşturduğu gerilim şerit kenarlarının hareketindeki serbestlikten dolayı daha kolay olur. Şerit oluşumu ile birlikte kırılan simetriden dolayı yeniden yapılanmış kusurun enerjisi önemli ölçüde şerit eksenine göre yönelime bağlıdır.



Şekil 4.2: Açılı yönde yeniden yapılanmış boşluk kusurunun elektronik ve manyetik yapısı. a) Ferromanyetik ve b) Anti-ferromanyetik eşleşim durumlarında elektronik bant yapıları ve elektronik durum yoğunlukları (DOS).

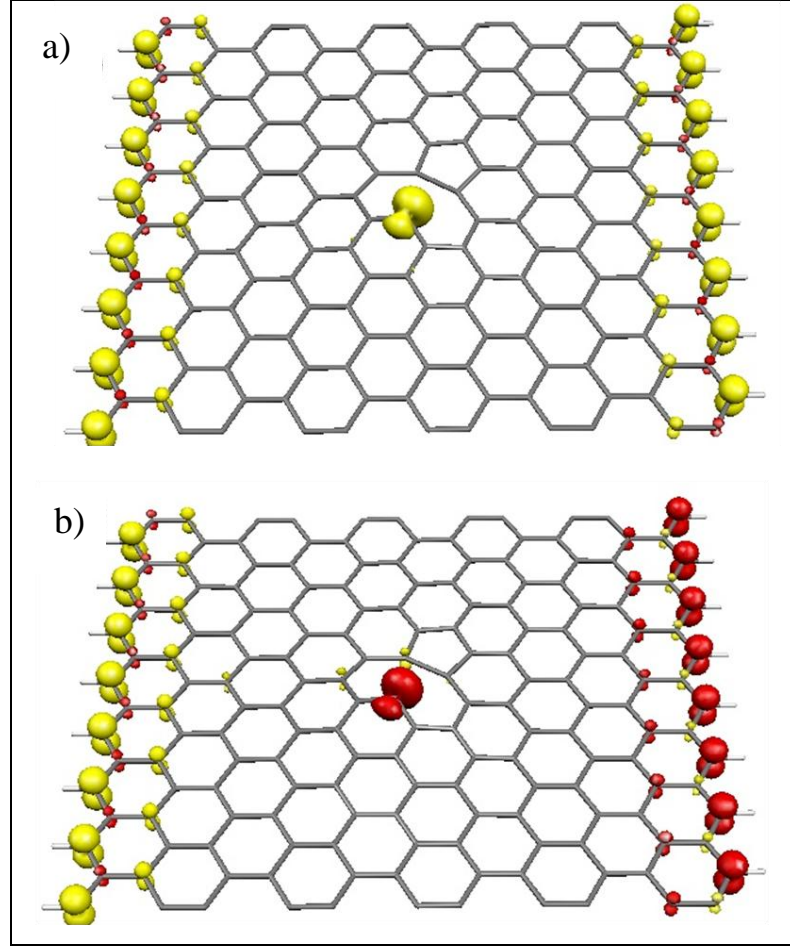
Grafen şeritlerde kesilen kenarda kesintiye uğrayan π örgüsünden dolayı eşleşmemiş elektron oluşması ve bunun da spin polarizasyona sebep olması mümkündür. İki kenar arasındaki manyetik eşleşmenin farklı olması elektronik özelliklerinin ve dolayısıyla manyetik özelliklerin farklı olmasına neden olmaktadır.

Koltuk (6,6) grafen şeritteki boşluk kusurunun taban durumu olan Şekil 4.1.b)'de gösterilen atomik yapı için yaptığımız elektronik yapı hesaplamalarının sonuçları Şekil 4.2'de görülmektedir. Sol sütunlarda elektronik bant yapısı, sağ sütunlarda elektronik durum yoğunluğu çizilmiştir. Bant yapısındaki sürekli (kırmızı) çizgiler çoğunluk spin bileşenini (\uparrow), kesikli (yeşil) çizgiler azınlık spin bileşenini (\downarrow) göstermektedir. Durum yoğunluğu (DOS) grafiklerinde de pozitif değerler spin \uparrow durum yoğunluklarını, negatif değerler spin \downarrow durum yoğunlukları için kullanılmıştır. Şekil 4.2'nin sağ sütunlarında yer alan DOS grafiklerinde ayna simetrisinden sapmaların olduğu kısımlar toplam spin polarizasyona katkı yapan enerji aralıklarını işaret eder.

Tüm atomlarının başlangıç spin yönelimlerini aynı yönde vererek ferromanyetik eşleşimin hedef alındığı elektronik yapı hesaplamalarının sonuçları Şekil 4.2.a)'da görülmektedir. Şekil 4.2.a)'daki bant yapısı ve durum yoğunluğu spin \uparrow ve spin \downarrow elektronlar için ayrı ayrı yasak enerji aralığı olduğunu gösterir. Sistemin Fermi seviyesi E_F spinlerden birinin iletkenlik bandı minimumu ile diğerinin valans bandı maksimumunun kesiştiği değere karşılık gelir. Her ne kadar bu sistemde spin polarize akım mümkün olsa da sonlu bir gerilim altında mevcut spin polarizasyonun kaybolması ve spin polarize olmayan elektronik duruma geçilmesi muhtemeldir. Ancak, düşük voltaj rejiminde spin polarize akım elde etmek mümkün olabilir.

Şekil 4.2.a)'daki bant yapısına yakından bakılırsa sistemdeki spin polarizasyonun kaynaklarından biri E_F civarındaki düşük dispersiyonlu bant olduğu anlaşılır. Kusur yeniden yapılanıp kendini tamir ettikten sonra bile doymamış bir bağ kaldığından bağ yapmayan elektrona karşılık düşük dispersiyonlu bir bant oluşur. Bu bant, eşleşmemiş elektrona ait olduğundan diğer spin bileşeni için daha yüksek bir seviyedeki boş bir bandı verir.

Başlangıçta şeridin kenarlarına farklı spin yönelimi vererek anti-ferromanyetik eşleşim durumu hedeflediğim hesaplamalarının sonucunda elde ettiğim elektronik yapı Şekil 4.2.b)'de gösterilmektedir. Doymamış durumunun farklı spin bileşen ile hibridizasyona girmesinden dolayı E_F civarındaki seviyeler yarılmış ve birbirini iterek daha belirgin yasak enerji aralıkları oluşturmuşlardır. Her iki spin bileşeni için de sistem yarı iletken olup daha kararlı bir spin polarize akım mümkün olabilir. Bu iki elektronik yapıdan Şekil 4.2.b)'de verilen anti-ferromanyetik eşleşmiş durum 47 meV kadar daha düşük enerjiye sahip olup daha kararlıdır.

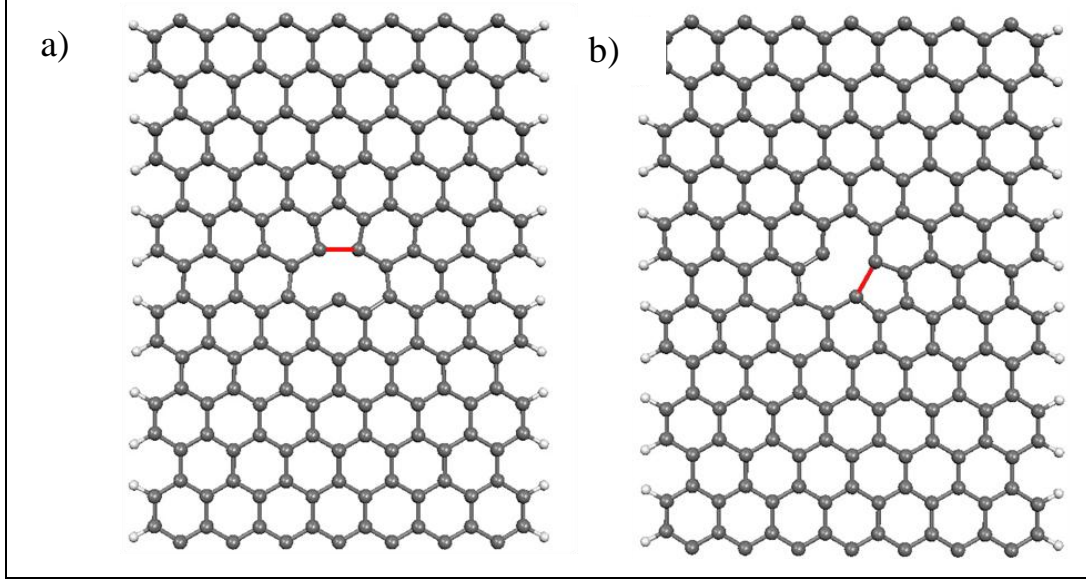


Şekil 4.3: Açılı yönde yeniden yapılanmış boşluk kusurunda net spin polarizasyonu a) Ferromanyetik ve b) Anti-ferromanyetik eşleşim durumlarında 3-boyutlu eş yoğunluk yüzeyi olarak gösterilmiştir.

Spin polarizasyonun uzaydaki dağılımı Şekil 4.3.a)'da ferromanyetik eşleşim, Şekil 4.3.b)'de anti-ferromanyetik eşleşim için 3-boyutlu eş yoğunluk yüzeyleri ile gösterilmektedir. Farklı spin bileşenleri farklı yüzeyler üzerinde farklı renkler kullanılarak ayırdedilmiştir. Kenarlarındaki spin polarizasyonun π -elektronlarından, kusur bölgesindeki spin polarizasyon doymamış σ -bağından kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.3.b)'de kusur ve kenar bölgesindeki aynı yönelimli olup ferromanyetik eşleşim göstermesine rağmen komşu karbon atomları arasında eşleşimin temelinde anti-ferromanyetik olduğu gözlenmektedir. Şekil 4.3.a)'da gösterilen spin yoğunluklarına karşılık gelen toplam spin polarizasyonu $\rho_{net} = \int (\rho(\uparrow) - \rho(\downarrow)) d\tau$ değeri $5,6 \mu_B$ iken Şekil 4.3.b) için $\rho_{net}=0$ olur.

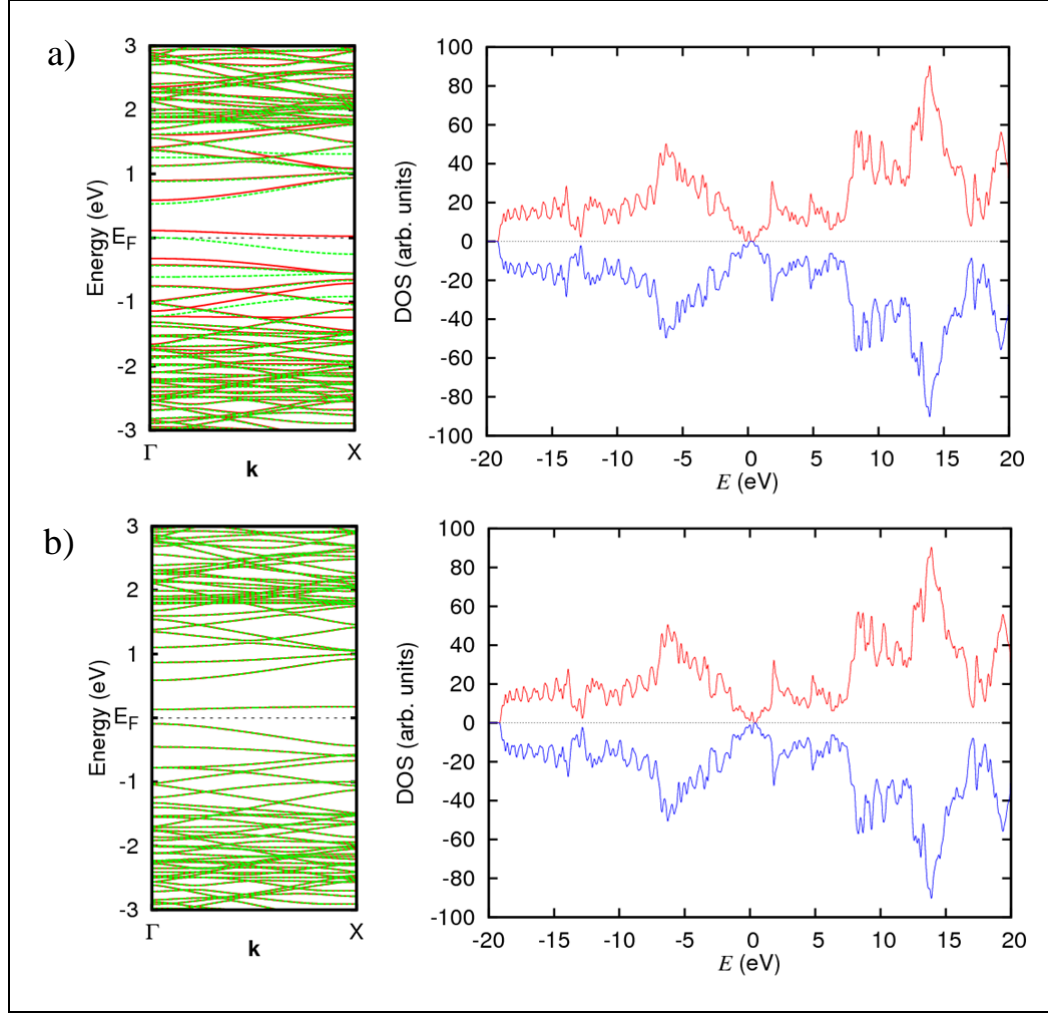
Spin polarize durumlar için spin polarizasyonun uzaydaki dağılımı Şekil 4.3.a)'da ferromanyetik eşleşim, Şekil 4.3.b)'de anti-ferromanyetik eşleşim için 3 boyutlu eş yoğunluk yüzeyleri ile gösterilmektedir. Farklı spin bileşenleri farklı

yüzeyler üzerinde farklı renkler kullanılarak ayırdedilmiştir. Kenarlarındaki spin polarizasyonun π -elektronlarından, kusur bölgesindeki spin polarizasyonun doymamış σ -bağından kaynaklandığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.4: Zig-zag (8,0) grafen şeritlerde boşluk kusurunun yeniden yapılanması. Yeni oluşan bağın eksene a) dik ve b) açılı olduğu durumda atomik yapı.

Yukarıdaki anlatıldığı gibi benzer şekilde farklı yeniden yapılanma doğrultuları için en düşük enerjili atomik yapı zigzag grafen şeritler için de araştırılmış ve Şekil 4.4'te verilen atomik yapılar elde edilmiştir. Zigzag şeritler için yeniden yapılanma sırasında oluşan bağ ya Şekil 4.4.a)'daki gibi şeridin eksenine dik, Şekil 4.4 b)'deki gibi eksene açılı olabilir. Burada yeniden oluşan bağın uzunluğu dik bağ için $1,832 \text{ \AA}$ ve açılı durum için de $1,860 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. Eksene dik olan yönde yeniden yapılanmadan kaynaklanan gerginliği gidermek biraz daha kolay olduğu için bağ uzunluğu az da olsa daha küçüktür. Bununla uyumlu olarak da Şekil 4.4.a)'da gösterilen yapının toplam enerjisi diğerinden $0,040 \text{ eV}$ daha düşüktür. En kararlı yönelim olan dik yönde yeniden yapılanmış sistem için elektronik ve manyetik yapı Şekil 4.5'te gösterilmektedir.

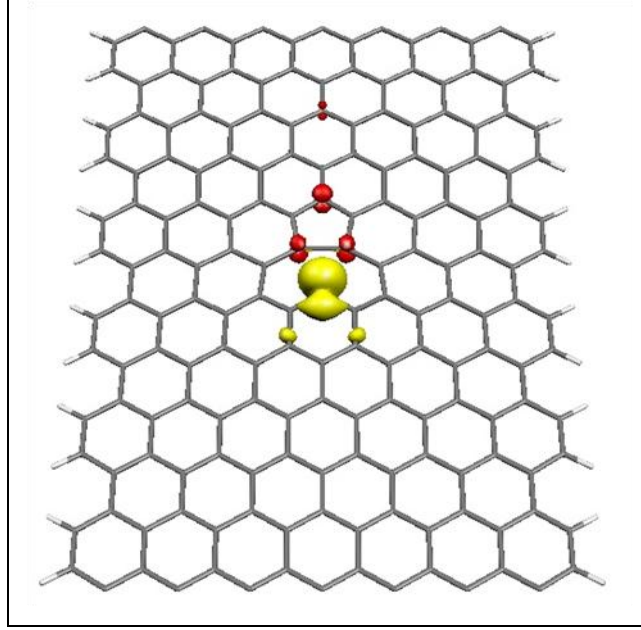


Şekil 4.5: Zig-zag grafen şeritte dik yönde yeniden yapılanmış boşluk kusurunun elektronik ve manyetik yapısı. a) Ferromanyetik ve b) Anti-ferromanyetik eşleşim durumlarında elektronik bant yapıları ve elektronik durum yoğunlukları (DOS).

Başlangıç spinlerini aynı yönde aldığımız antiferromanyetik eşleşim durumunu hedefleyen elektronik yapı hesaplamalarının sonuçları Şekil 4.5 a)' da bant yapısı ve durum yoğunlukları (DOS) grafikleri ile verilmiştir. Kusur durumunun zigzag şeridin yasak enerji aralığı içinde yeni bir durum oluşturduğu ve bu durumun da değiş-tokuş yarılmasına uğrayarak spin polarizasyona sebebiyet verdiği görülmektedir. Bu kusur durumunun değiş-tokuş yarılması 0,1 eV mertebesindedir. Net spin polarizasyonun kaynağı olan durumlar sadece Fermi Seviyesi civarı ile kısıtlıdır. Fermi seviyesi civarındaki bantlar da lokalize bir durumun karakterini taşımaktadırlar.

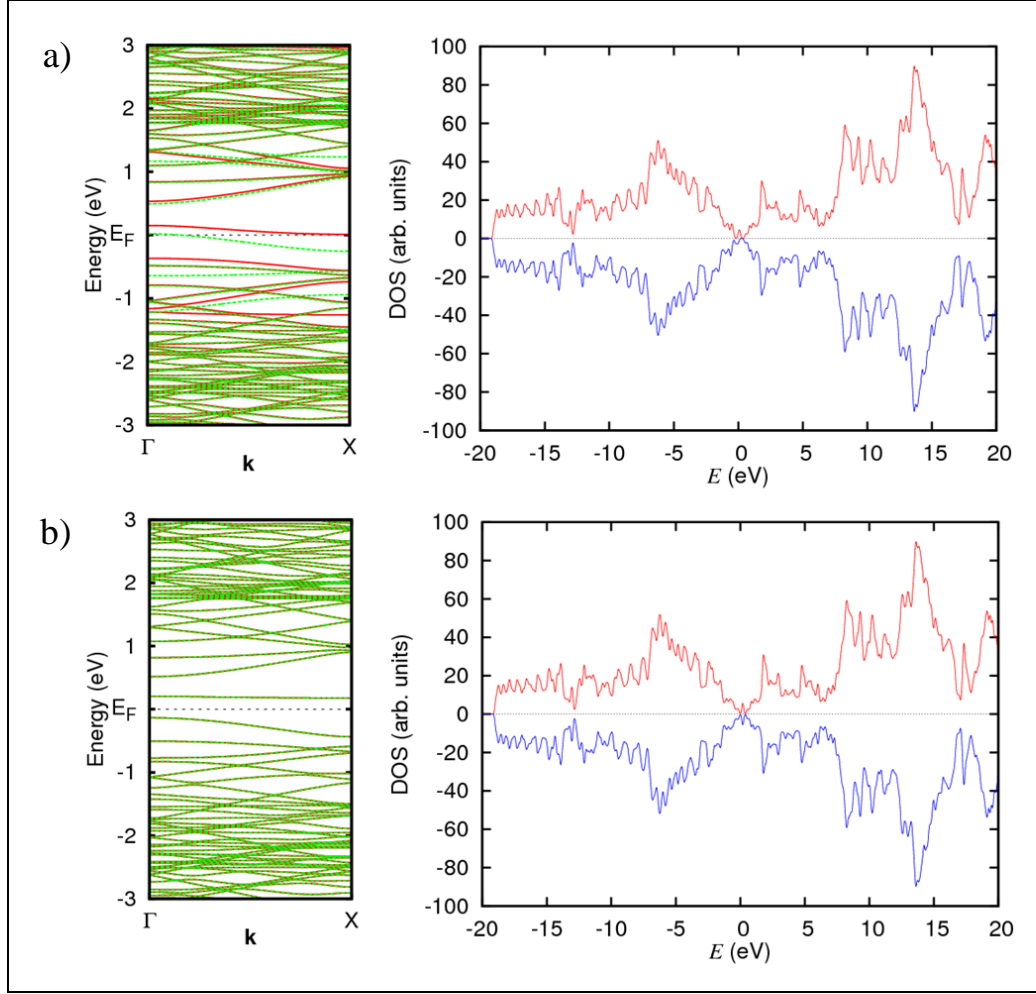
Şekil 4.5.b)'de başlangıç spinlerini antiferromanyetik aldığımız durumda elektronik yapı görülmektedir. Enerji seviyeleri her iki spin için de aynıdır ve spin polarize bir çözüm elde edilememiştir. Fermi seviyesinin hemen üstünde, yasak enerji aralığının içinde bir elektron durumu oluşmuştur. Ancak, yasak enerji aralığı

küçülmüş ve yarı-iletkene dönüşmüştür. Spin polarize olan çözüm ile polarize olamayan çözüm arasındaki toplam enerji farkı 0,148 eV kadardır.



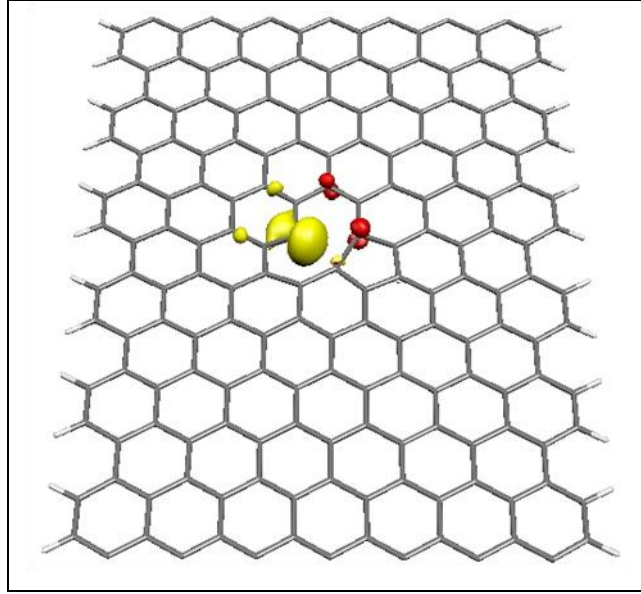
Şekil 4.6: Zig-zag grafen şeritte dik yönde yeniden yapılanmış boşluk kusurunda net spin polarizasyonu. Anti-ferromanyetik eşleşim durumunda spin polarize çözüm mümkün değildir. Sadece gösterilen Ferromanyetik eşleşimde spin polarize çözüm vardır.

Zigzag şeritlerdeki spin polarizasyonun kaynağını daha iyi ifade etmek için Şekil 4.6'da elde net spinin uzaydaki dağılımı gösterilmektedir. Net spin σ bağı andırmaktadır ve tamamı ile doymamış bağdan kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Komşu karbon atomları arasında antiferromanyetik etkileşme baskın olduğundan aynı spinli atomlar ikinci en yakın komşulardır. Toplam net spin polarizasyon $\rho_{net} = \int (\rho(\uparrow) - \rho(\downarrow)) d\tau$, Şekil 4.6'daki yapı için 0,21 μ_B olarak gözlenmiştir.



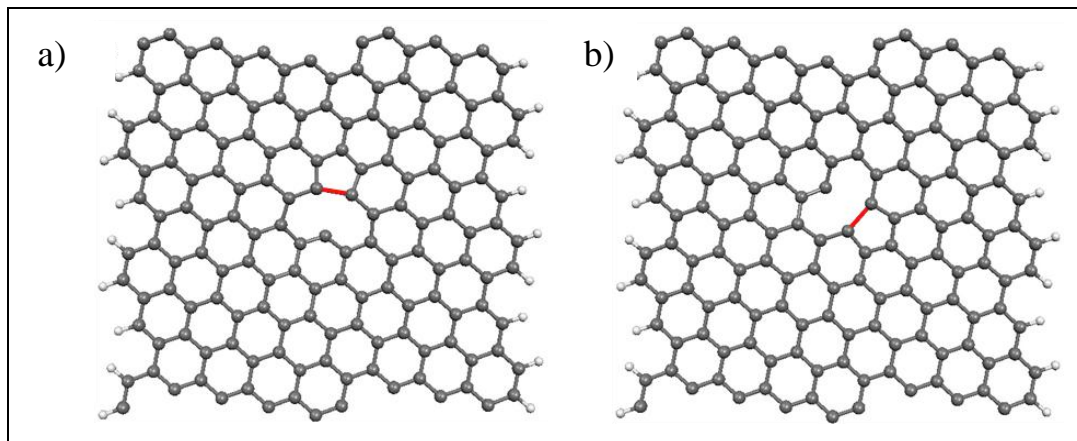
Şekil 4.7: Zig-zag grafen şeritte açılı yeniden yapılanmış boşluk kusurunun elektronik ve manyetik yapısı. a) Ferromanyetik ve b) Anti-ferromanyetik eşleşim durumlarında elektronik bant yapıları ve elektronik durum yoğunlukları (DOS).

Toplam enerjileri çok yakın olduğundan açılı yeniden yapılanma için elektronik ve manyetik yapı Şekil 4.7 ve 4.8’de gösterilmektedir. Elektronik yapıda küçük farklar olmakla birlikte, genel hatları ile dik yöndeki yeniden yapılanmaya çok benzemektedir. Bu yönelim için de antiferromanyetik eşleşim ile başladığında spin polarize çözüm bulunamamıştır. İki elektronik durum arasındaki fark 0,13 eV kadardır.



Şekil 4.8: Zig-zag grafen şeritte açılı yönde yeniden yapılanmış boşluk kusurunda net spin polarizasyonu. Sadece Ferromanyetik durumda spin polarize çözüm mümkündür.

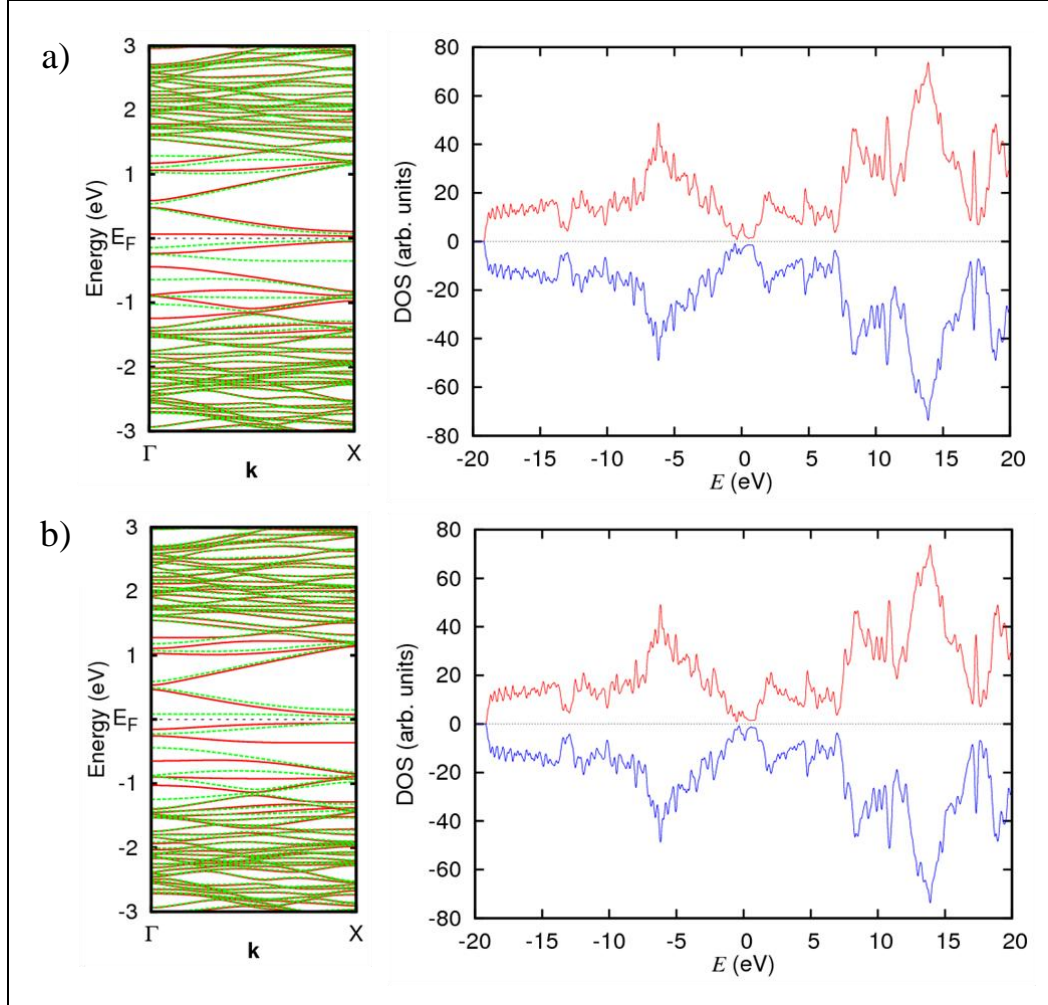
Şekil 4.8’de görüldüğü gibi açılı yönelim için de net spin sigma bağı karakteri göstermekte ve doymamış bağda toplanmaktadır. Doymamış bağda 1 tane eşleşmemiş elektron bulunmasından dolayı net spin polarizasyon da $\rho_{net} = \int (\rho(\uparrow) - \rho(\downarrow)) d\tau$, bu manyetik yapı için $1 \mu_B$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.9: Kiral (8,2) grafen şeritlerde boşluk kusurunun atomik yapısı. Yeni oluşan bağın, eksene a) neredeyse dik veya b) açılı olması mümkündür.

Grafen şeritlerde bu ilk iki kiralite hariç fazla çalışma yoktur. Ben bu çalışmada diğer (8,2) ve (8,4) olmak üzere iki farklı kiralitede daha boşluk kusurlarını inceledim. (8,2) grafen şeritlerde yeniden yapılanma Şekil 4.9’da

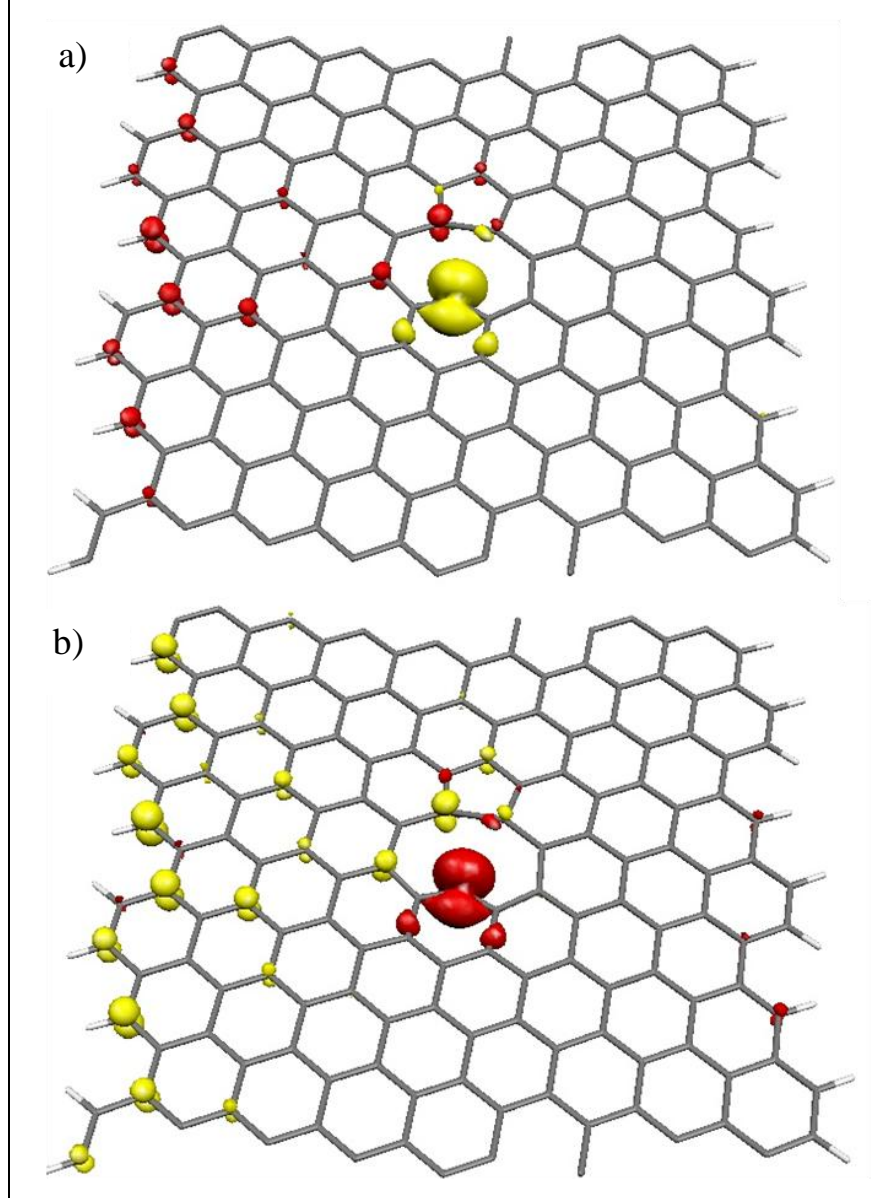
gösterildiği gibi farklı iki şekilde olabilir. Yeniden yapılanma Şekil 4.9 a)'da gösterildiği gibi neredeyse dik yönde olabileceği gibi Şekil 4.9 b)'dekine benzer açılı yönde de olabilir. Burada yeniden yapılanma sırasında oluşan bağların uzunlukları dik durum için 1,856 Å ve açılı durum için de 1,876 Å olmaktadır. Bu iki yönelimin toplam enerji farkları da 0,08 eV gibi küçük bir değere karşılık gelmektedir. Bir (8,2) grafen şeritte her iki yönelim de eşit ölçüde mümkündür.



Şekil 4.10: Kiral (8,2) grafen şeritte dik yönde yeniden yapılanmış boşluk kusurunun a) Ferromanyetik ve b) Anti-ferromanyetik eşleşim için elektronik ve manyetik yapısı.

Şekil 4.10'da farklı başlangıç koşulları ile elde edilen elektronik yapılardan da anlaşılacağı üzere (8,2) şeritlerdeki dik yeniden yapılanmış kusurların tek bir elektronik ve manyetik yapısı mümkündür. Fermi seviyesi civarında oluşan kusur durumunun diğer elektronik durumlar ile karıştığı ve yeni bir durum oluştururken diğer elektronik seviyeleri de ittiği görülmektedir. Bundan dolayı da her iki spin

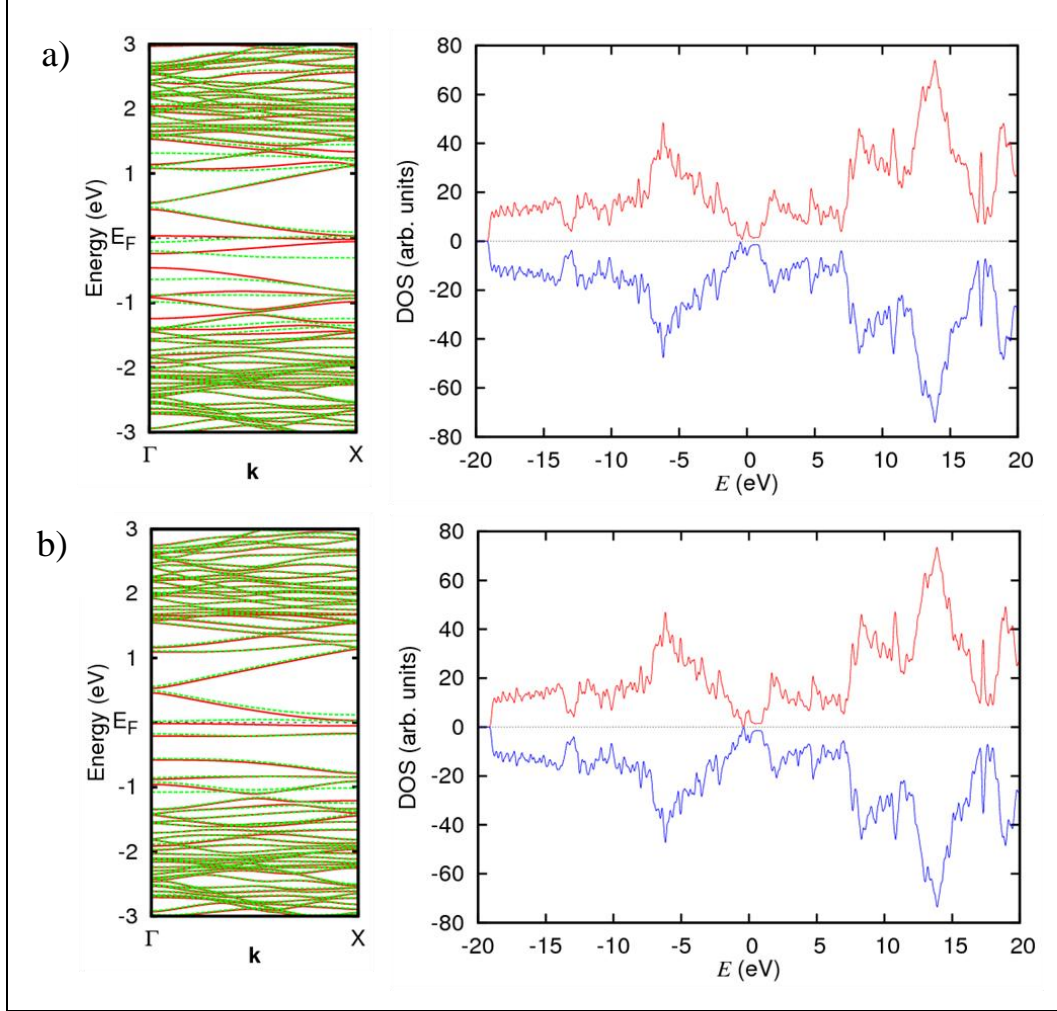
durumu için küçük yasak enerji aralıklı yarı-iletken oluşmaktadır. Kenar durumlarının spin polarizasyona katkısının az olduğu, tamamen lokalize eşleşmemiş elektronlardan kaynaklanan bir spin polarizasyon olması beklenir.



Şekil 4.11: Kiral (8,2) grafen şeritlerde neredeyse dik yönde yeniden yapılanmış boşluk kusurunda a) Ferromanyetik ve b) Anti-ferromanyetik eşleşim durumlarında net spin polarizasyonu.

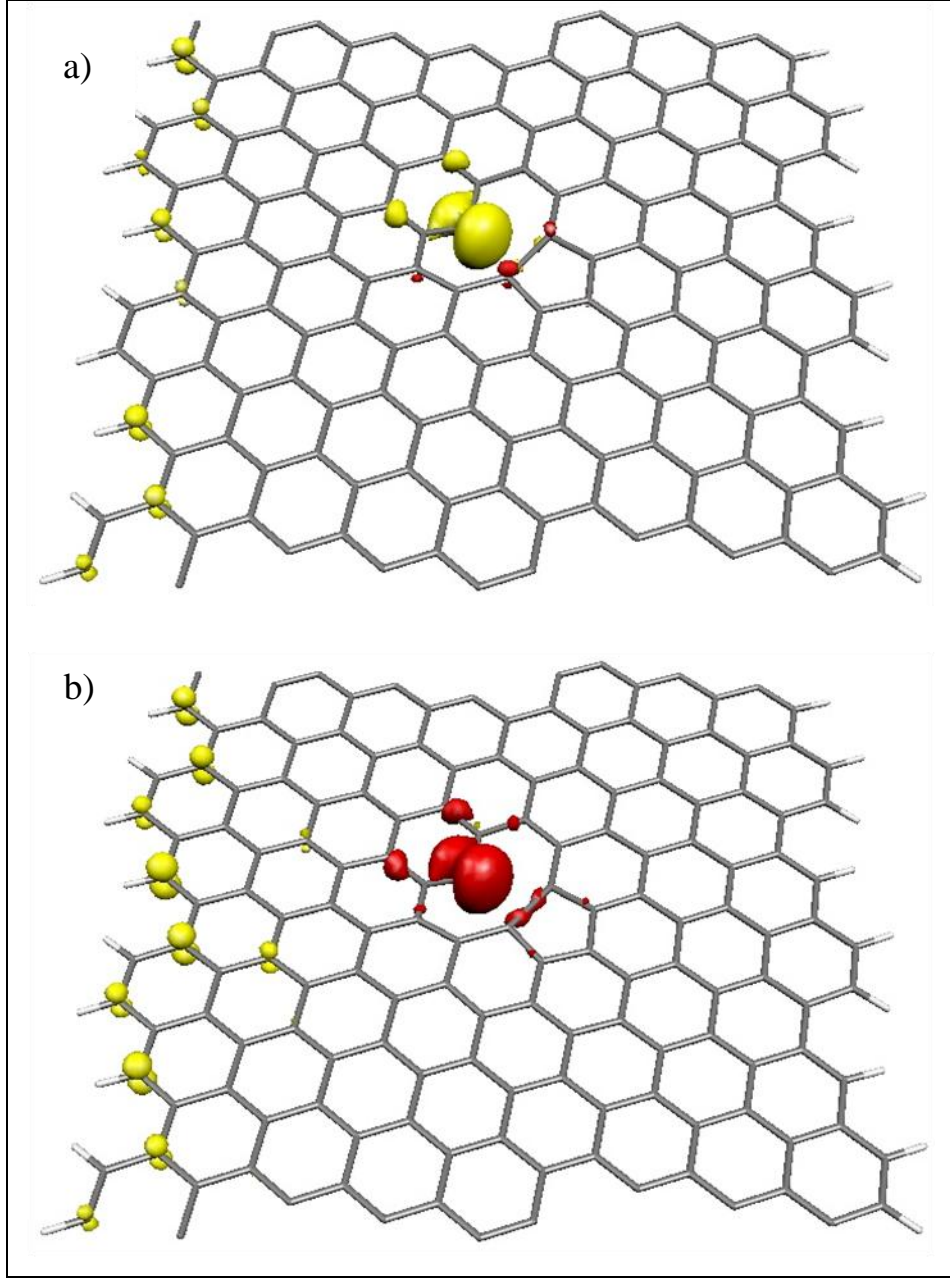
Şekil 4.11'de (8,2) şeritlerdeki spin polarizasyonun uzaydaki dağılımı her iki başlangıç koşulu için de verilmektedir. Bu kusurlar için yukarıda da belirtildiği gibi aslında tek bir durum var olduğundan Şekil 4.11.a) ve Şekil 4.11.b) birbirine özdeşdir. Bant yapısına bakarak her ne kadar kenar durumlarından katkı beklenmese

de kenarlardaki spinler ile kusur bölgesindeki spinlerin antiferromanyetik etkileşme içinde oldukları anlaşılmaktadır. Sistemin net spin polarizasyonu da $0,2 \mu_B$ olarak bulunmuştur.



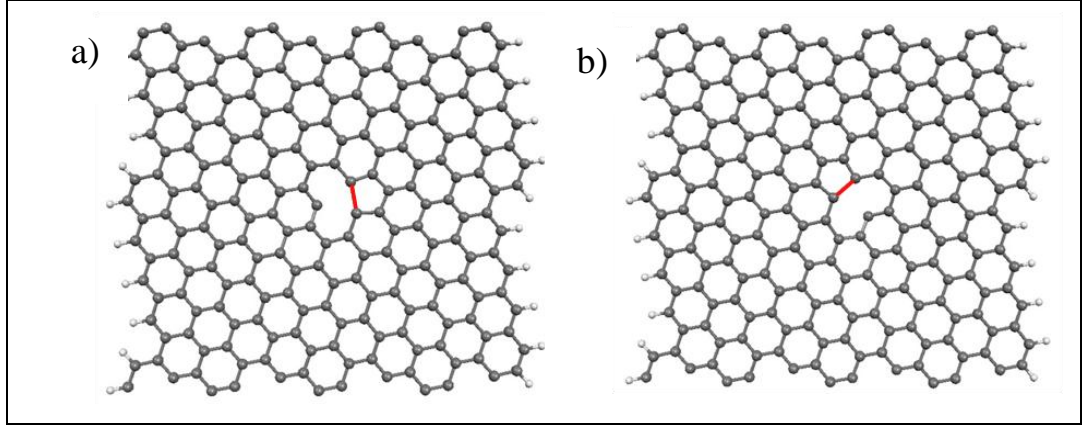
Şekil 4.12: Kiral (8,2) grafen şeritte açılı yönde yeniden yapılanmış boşluk kusurunun a) Ferromanyetik ve b) Anti-ferromanyetik eşleşim için elektronik ve manyetik yapısı.

Diğer yönelim olan açılı yeniden yapılanma için elektronik ve manyetik yapı Şekil 4.12'de ve net spin polarizasyon Şekil 4.13'de gösterilmektedir. Bu yönelim için elektronik yapı Şekil 4.12.a)'da olduğu gibi metalik olabileceği gibi Şekil 4.12.b)'de olduğu gibi küçük bant aralıklı yarı-iletken de olabilmektedir. Bu iki elektronik yapıdan anti-ferromanyetik eşleşim içeren Şekil 4.12.b)'deki durum $0,32\text{eV}$ daha düşük enerjilidir. Aslında her iki durumda da benzer kusur kaynaklı bantlar oluşmakta, ancak bunların değiş-tokuş yarımaları farklı olmaktadır.



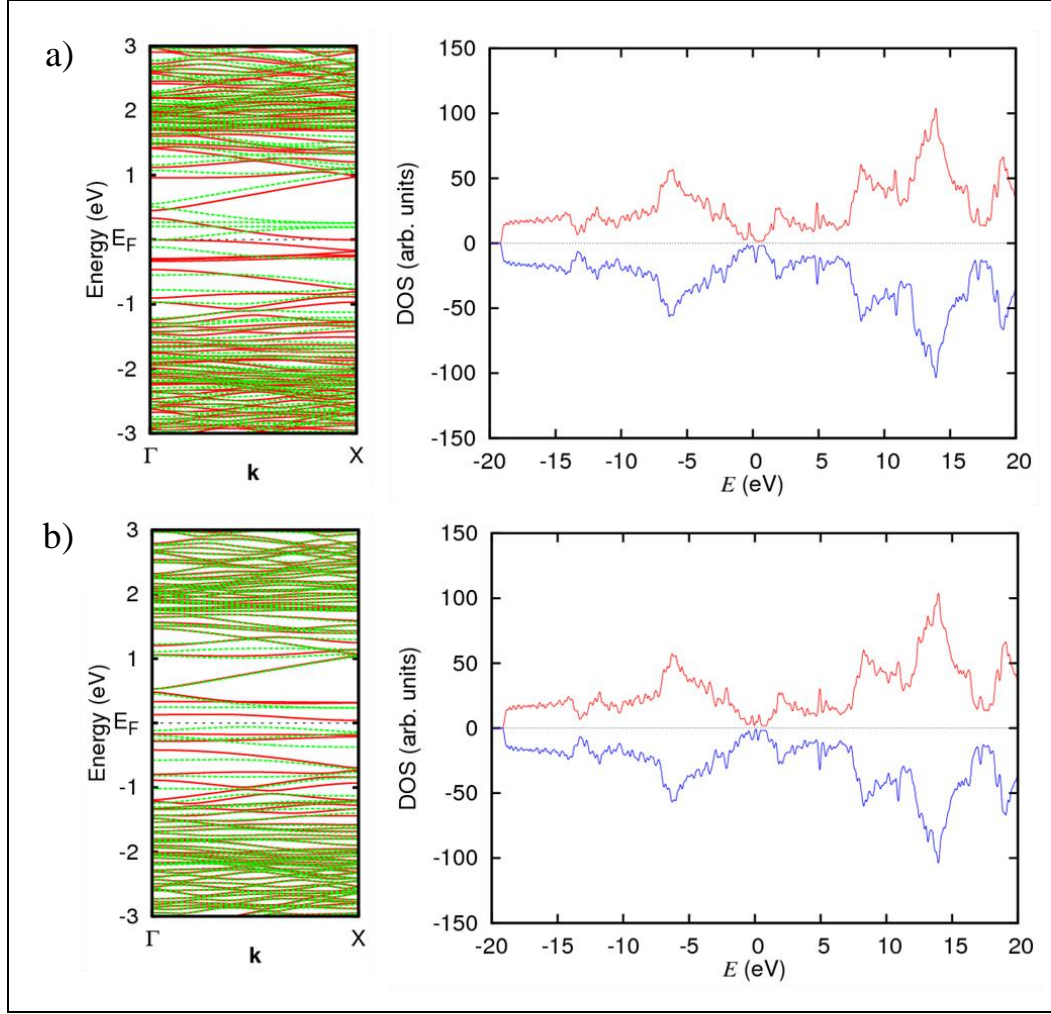
Şekil 4.13: Kiral (8,2) grafen şeritlerde açılı yönde yeniden yapılanmış boşluk kusurunda a) Ferromanyetik ve b) Anti-ferromanyetik eşleşim durumlarında net spin polarizasyonu.

Değiş-tokuş yarılmasındaki farklılığı daha iyi anlamak için Şekil 4.13'de verilen net spinin uzaydaki dağılımı karşılaştırılırsa kenar durumlarından gelen katkı oranının farklı olduğu gözlenir. Kusur bölgesindeki kusurunun spin polarizasyonu kenar atomların spin polarizasyonunu etkilediğinden kenar elektron durumlarının enerjisini de değiştirmiştir. Net spin polarizasyon Şekil 4.13.a) için $0,9 \mu_B$ ve Şekil 4.13.b) için $0,9 \mu_B$ olarak bulunmuştur.



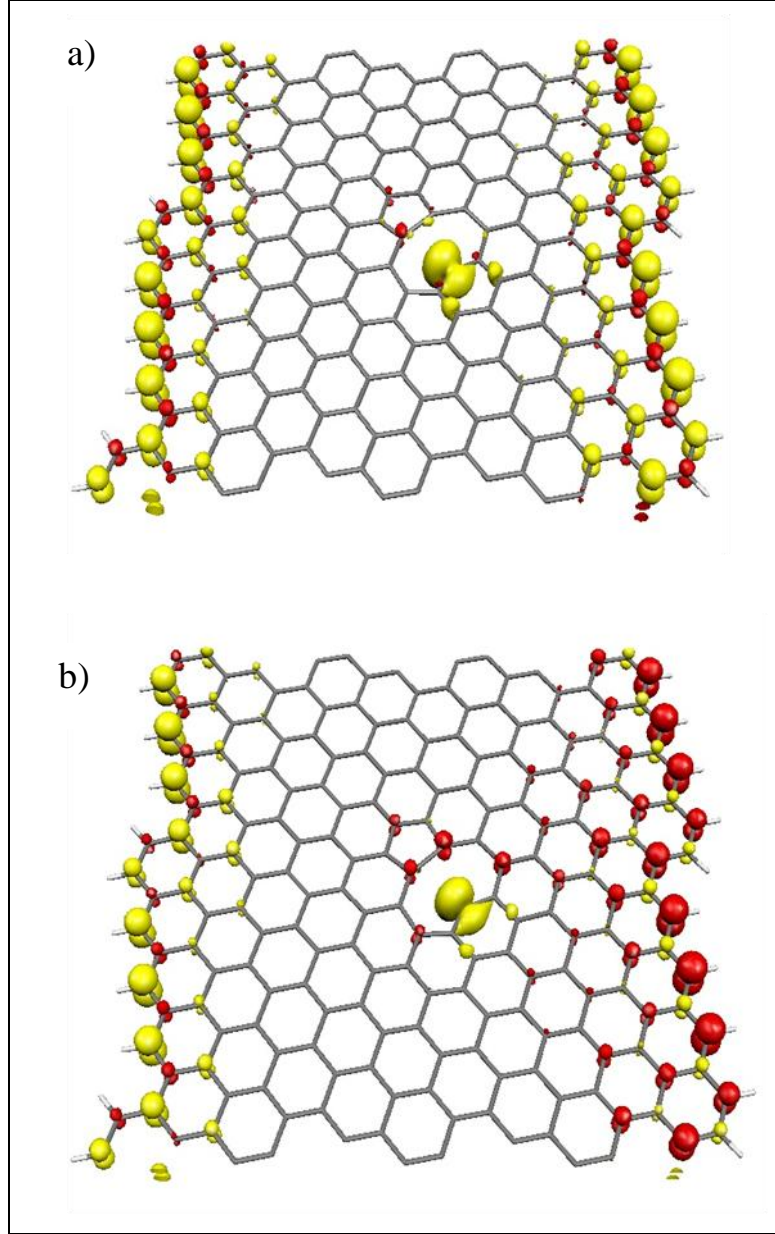
Şekil 4.14: Kiral (8,4) grafen şeritlerde boşluk kusurunun yeni oluşan bağın, eksene a) paralel veya b) açılı olması durumları için atomik yapısı.

Son olarak (8,4) grafen şeritlerde boşluk kusurlarını inceledim. Bu kiralitede yeniden yapılanma Şekil 4.14'te gösterildiği gibi eksene paralel veya açılı yönde olabilmektedir. Bunlardan paralel yönelimde yeni oluşan bağ uzunluğu 1,982 Å ve açılı yönelim için 1,868 Å olarak gözlenmiştir. Bağ uzunluğundaki gidişata uygun olarak açılı yönelim için toplam enerji 0,16 eV daha düşüktür. Bunlardan daha düşük enerjili olan için farklı manyetik düzene sahip durumlarda elektronik yapıyı araştırdım.



Şekil 4.15: Kiral (8,4) grafen yeniden yapılanmış boşluk kusurunun a) Ferromanyetik ve b) Anti-ferromanyetik eşleşim durumlarında elektronik ve manyetik yapısı.

Diğer kiralitelerde de olduğu gibi Fermi seviyesi civarında oluşan kusur durumunun spin polarizasyonu ve diğer durumlarla hibridizasyonu Şekil 4.15'te gösterilen, (8,4) grafen şeritteki kusurun elektronik ve manyetik yapısına hükmeder. Kenar ve kusur spinlerinin ferromanyetik başlatıldığı durumda Şekil 4.15.a)'da görülen çoğunluk spin için metalik, azınlık spin için küçük bant aralıklı yarı-iletken karaktere sahip elektronik yapı elde edilmiştir. Fermi seviyesi civarında çoğunluk spinlerinin iletme katkısının daha fazla olacağı beklenir. Kenarlar arasında antiferromanyetik eşleşim olduğu durumda her iki spin bileşeni için de küçük bant aralıklı yarı-iletken elde edilmektedir. Uygulanan gate voltajına veya polariteye göre çoğunluk ya da azınlık spinlerin de biri diğerine göre daha fazla iletkenliğe katkıda bulunabilecektir. Bu iki elektronik durum arasındaki fark 56 meV olup antiferromanyetik düzen daha düşük enerjiye sahiptir.



Şekil 4.16: Boşluk kusuruna sahip (8,4) grafen şeritlerde a) Ferromanyetik ve b) Anti-ferromanyetik eşleşim durumlarında net spin polarizasyonu.

Şekil 4.16'da spinlerin (8,4) şerit boşluk kusurunda yerleşimi görülmektedir. Bu iki durumun net spin polarizasyonları $3,8 \mu_B$ ve $0 \mu_B$ olarak bulunmuşlardır. İki manyetik düzen arasındaki tek fark kenar spinlerinin bağlı yönelimleridir. Bu bağlı yönelimin kenar durumları arasında değiş-tokuş yarılmasına sebep olmasından dolayı kusur durumu ile hibridizasyonu bir miktar etkilediği anlaşılmaktadır.

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Grafen şeritlerde tek boşluk kusurlarının yeniden yapılanmaya uğrayarak daha düşük enerjili sisteme dönüştüğü ve bu dönüşüm sırasında yeni bir bağın oluşumu ile birlikte bir pentagon oluştuğu bulunmuştur. Bunun yanında, kusur etrafındaki yeniden yapılanmanın çok sayıda benzer durum içermesinden dolayı, kısıt konmuş moleküler dinamik simülasyonları doğru sonucu bulmakta gereklidir. Kusurlu grafen şeritlerdeki yeniden yapılanmanın geniş ölçekli yapısal değişimlere sebep olduğu gözlenmiştir. Kusurun taban durumu yeni oluşan bağ ile kazanılan enerji ile geniş ölçeğe yayılmış gerilme enerjisinin dengesine bağlıdır. Bu nedenle en kararlı yeniden yapılanma gerilimin şerit kenarından faydalanarak en aza indirildiği durumda elde edilmektedir. Yeniden yapılanma sonunda oluşan yeni bağ, şerit ekseni ile ne kadar büyük açı yaparsa toplam enerjisi o kadar düşük olmakta ve daha kararlı olmaktadır. Kusur durumları elektronik yapıda Fermi seviyesi civarında yeni durumlar olarak karşımıza çıkmakta ve eşleşmemiş elektron kaynaklı oldukları için değiş-tokuş yarılmasına uğramaktadırlar. Kusur durumları ile kenar durumları arasındaki hibridizasyon elektronik yapıya hükmetmektedir. Bu iki durum arasındaki manyetik eşleşmenin ferromanyetik veya antiferromanyetik olmasına göre elektronik yapı kontrol edilebilmektedir. Öncelikle atomik yapı elektronik yapıyı belirlerken kenarlara injekte edilecek spin yönelimine göre elektronik yapıyı değiştirmek mümkündür. Tüm bu renkliliğine rağmen elektronik yapının kontrolü imkânsız gibi gözükse de elde edilecek akım genellikle spin polarize olacaktır. Spin polarize akıma kusurdaki yerel durumların katkısı mobilitesi düşük olduğu için önemsiz olsa da kusur durumu kenar durumlarını etkilediğinden kenarlardan oluşan spin polarize akımı da etkileyebilecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Neto A.C., Guinea F., Peres N.M., Novoselov K.S., Geim A.K. (2009), “The electronic properties of graphene”, *Reviews of modern physics*, 81(1), 109.
- [2] Iijima S., (1991), “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, 354(6348), 56-58.
- [3] Iijima S., Tshinarl I., (1993), “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”, *Nature* 363, 603-605.
- [4] Jorio A., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., (2008), “Carbon Nanotubes” *Topics in Applied Physics*.
- [5] Novikov D.S., (2007), “Elastic scattering theory and transport in graphene”, *Physical Review B*, 76(24), 245435.
- [6] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A., (2004) “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, *Science* 306(5696), 666-669
- [7] Wu Z.S., Ren W., Gao L., Liu B., Jiang C., Cheng H.M., (2009), “Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers”, *Carbon*, 47 (2), 493-499.
- [8] Somani P.R., Somani S.P., Umeno M., (2006), “Planer nano-graphenes from camphor by CVD”, *Chemical Physics Letters*, 430 (1-3), 56-59.
- [9] Rokuta E., Hasegawa Y., Itoh A., Yamashita K., Tanaka T., Otani S., Oshima C., (1999), “Vibrational spectra of the monolayer films of hexagonal boron nitride and graphite on faceted Ni(755)”, *Surface Science*, 427, 99-101.
- [10] Shioyama H., (2001) “Cleavage of graphite to graphene”, *Journal of Materials Science Letters*, 20 (6), 499-500.
- [11] Semenoff G.W., (1984), “Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly”, *Physical Review Letters* 53 (26), 2449-2452.
- [12] Berber S., Oshiyama A., (2008), “Atomic and electronic structure of divacancies in carbon nanotubes”, *Physical Review B*, 77(16), 165405.
- [13] Wong H.S.P, Akinwande D., (2011), “Carbon Nanotube and Graphene Device Physics”, *Cambridge University Press*.
- [14] Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus U.M., (1992), “Electronic structure of chiral graphene tubules” *Applied physics letters*, 60(18), 2204-2206.

- [15] Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus M.S., (1998), "Physical Properties of Carbon Nanotubes", Imperial College Press. London,
- [16] Tans S.J., Devoret M.H., Dai H., Thess A., Smalley R.E., Georliga L.J., Dekker C., (1997), "Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires" *Nature* 386 (6624), 474-477.
- [17] Castro E. , Novoselov,K. , Morozov,S.V., Peres N.M.R., Dos Santos J.L., Nilsson J., Neto, A.C., (2007). "Biased bilayer graphene: semiconductor with a gap tunable by the electric field effect" *Physical Review Letters*, 99(21), 216802.
- [18] Wallace P.R., (1947) "The band theory of graphite" *Physical Review*, 71(9), 622.
- [19] Tien H.M., Chau N.H., (2008), "Tight-binding calculations of band structure and conductance in graphene nanoribbons".
- [20] Born M., Oppenheimer R., (1927), "Zur quantentheorie der molekeln", *Annalen der Physik*, 389(20), 457-484.
- [21] Slater J.C., (1951), "A simplification of the Hartree-Fock method", *Physical Review*, 81(3), 385.
- [22] Hohenberg P., Kohn W., (1964), "Inhomogeneous electron gas", *Physical Review*, 136(3B), B864.
- [23] Perdew J.P., Ruzsinszky A., Tao J., Staroverov V.N., Scuseria G.E., Csonka G.I., (2005), "Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits", *The Journal of chemical physics*, 123(6), 062201.
- [24] Becke A.D., (1992), "Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction", *The Journal of chemical physics*, 96(3), 2155-2160.
- [25] Hamann D.R., Schlüter, M., Chiang C., (1979), "Norm-conserving pseudopotentials", *Physical Review Letters*, 43(20), 1494.
- [26] Kleinman L., Bylander D.M., (1982), "Efficacious form for model pseudopotentials", *Physical Review Letters*, 48(20), 1425.
- [27] Troullier N., Martins J.L., (1991), "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations", *Physical Review B*, 43(3), 1993.
- [28] Blöchl P.E., (1990), "Generalized separable potentials for electronic-structure calculations", *Physical Review B*, 41(8), 5414.
- [29] Martin R.M., (2004), "Electronic structure: basic theory and practical methods", Cambridge university press.

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet Ali BAYKAL 1977 yılında Bayburt'ta doğdu. 1994 yılında başladığı Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü 2001 yılında tamamladı. 2002 yılında yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında başladı. 2001 yılında Fizik öğretmeni olarak başladığı meslek hayatını Bilgisayar Programcısı olarak sürdürmektedir.