

**KENARLARI PALADYUM İLE SONLANDIRILMIŞ GRAFEN
NANOŞERİTLERİN ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Abdullah Fatih KULOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2012
ANKARA**

Abdullah Fatih KULOĞLU tarafından hazırlanan “KENARLARI PALADYUM İLE SONLANDIRILMIŞ GRAFEN NANOŞERİTLERİN ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Sefer Bora LİŞESİVDİN
Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

.....

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mehmet KASAP
(Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi)

.....

Doç. Dr. Sefer Bora LİŞESİVDİN
(Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi)

.....

Doç. Dr. Abdullah YILDIZ
(Enerji Sistemleri Müh., Yıldırım Beyazıt Üniversitesi)

.....

Tarih: / /

Bu tez ile G. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

.....

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Abdullah Fatih KULOĞLU

**KENARLARI PALADYUM İLE SONLANDIRILMIŞ GRAFEN
NANOŞERİTLERİN ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Abdullah Fatih KULOĞLU

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Haziran 2012

ÖZET

Bu çalışmada, Atomistix Toolkit-Virtual Nanolab (ATK-VNL) yazılımı kullanılarak armchair kenar tipine sahip grafen nanoşeritlerin elektronik özelliklerinin şerit genişliğine ve kenardaki serbest bağların doyurulmasına bağlı olarak değişimi yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ile incelenmiştir. Değiş-tokuş korelasyon hesabı için yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) seçilmesi uygun görülmüştür. Hesaplamalar simetrik olan altı genişlik değeri ($N_a = 5, 7, 9, 11, 13, 15$) için gerçekleştirilmiştir. Her bir genişlik için hesaplama işlemine yalın durumdan başlanmıştır. Sonrasında ise sırasıyla, yapının her iki tarafı hidrojen (H) ile, bir tarafı H diğer tarafı Paladyum (Pd) ile ve her iki tarafı da Pd ile sonlandırılarak elektronik özelliklerdeki değişim incelenmiştir. Özellikle Pd ile sonlandırma durumlarında yapının elektronik özelliklerinin önemli ölçüde değiştiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar Pd ve grafen arasındaki ilişkinin incelenmesi açısından önemlidir ve deneysel çalışmalara yol gösterici olabilir.

Bilim Kodu : 202.1.147
Anahtar Kelimeler : AGNR, grafen, armchair, DFT, Paladyum
Sayfa Adedi : 79
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Sefer Bora LİŞESİVDİN

INVESTIGATION OF ELECTRONIC PROPERTIES OF PD-TERMINATED GRAPHENE NANORIBBONS

(M.Sc. Thesis)

Abdullah Fatih KULOĞLU

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June 2012

ABSTRACT

In this study, electronic properties variation of graphene nanoribbons with armchair edges depending on ribbon width and saturation of free bond at the edges were investigated with DFT. For exchange-correlation calculation, LDA was chosen. Calculations were performed for six different widths ($N_a = 5, 7, 9, 11, 13, 15$) which are symmetrical. First of all, calculations performed for bare conditions. After, electronic properties variation of the structure depending on both-side H-terminated, single-side H terminated and another-side Pd terminated and both-side Pd terminated were investigated. Especially, in the Pd-terminated conditions, we observed that electronic properties of the structure dramatically changed. Obtained results important because of investigation of Pd and graphene relationship and it may be a guide for experimental studies.

Science Code : 202.1.147
Key Words : AGNR, graphene, armchair, DFT, Palladium
Page Number : 79
Adviser : Doç. Dr. Sefer Bora LİŞESİVDİN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca beni sürekli olarak destekleyen, üzerimde çok fazla emeği bulunan değerli danışman hocam Doç. Dr. Sefer Bora Lişesivdin'e, bilgi ve deneyimlerini paylaşmayı hiçbir zaman esirgemeyen kıymetli hocam Prof. Dr. Mehmet Kasap'a, çalışmamı hazırlamamda kullandığım yazılım ve bilgisayar sisteminin teminini sağlayan ve bizi sürekli olarak destekleyen sayın Prof. Dr. Ekmel Özbay'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca çeşitli konularda yardımları bulunan diğer hocalarıma, çalışma arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatım boyunca bana olan güvenlerini ve inançlarını sürekli olarak hissettiğim, maddi ve manevi desteklerini bir an bile olsun esirgemeyen kıymetli babam Yaşar Kuloğlu'na ve kıymetli annem Fatma Hanım Kuloğlu'na teşekkür ederim. İyi günde, kötü günde beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, çalışmalarımı her zaman destekleyen sevgili nişanlım Buse Alsancak'a, destek ve güvenlerinden dolayı değerli kayınbabam Hayrullah Alsancak'a ve değerli kayınvalidem Kâmuran Alsancak'a teşekkür ederim. Bitanecik kardeşlerim Kübra, Burak ve Metin'e de desteklerinden ötürü ayrı ayrı teşekkür ederim.

Dualarıyla bana her zaman destek olan, hayatımda ayrı bir yeri bulunan biricik anneanneme de teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GRAFEN VE GRAFEN NANOŞERİTLER	4
2.1. Grafen Sentez Yöntemleri.....	4
2.1.1. Pul pul dökme ve bölme tekniği.....	4
2.1.2. Isısal kimyasal buhar biriktirme teknikleri	5
2.1.3. Silisyum karbür (SiC) üzerinde epitaksiyal büyüme	6
2.1.4. Diğer alttaşlar üzerinde ısısal ayrıştırma.....	6
2.1.5. Karbon nanotüplerin açılması tekniği	7
2.2. Grafenin Yapısal Özellikleri	7
2.3. Grafenin Elektronik ve Taşıma Özellikleri	12
3. ELEKTRONİK YAPI HESABI İÇİN TEORİK YÖNTEMLER	16
3.1. Sıkı-Bağ Yöntemi	16
3.1.1. Sıkı-bağ yöntemi için Slater-Koster şeması.....	18
3.1.2. <i>p</i> -Bant Hamiltonyen matris elemanlarının hesaplanması	22

Sayfa

3.2. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)	26
3.2.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı	27
3.2.2. Thomas-Fermi modeli	29
3.2.3. Hohenberg-Kohn teoremleri	32
3.2.4. Kohn-Sham formülasyonu	35
3.2.5. Değiş-tokuş korelasyon yaklaşımları	39
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	45
4.1. Sıkı-Bağ Hesaplamaları	45
4.2. Yapı ve Hesaplama Detayları.....	47
4.3. Elektronik Bant Yapısı Özellikleri.....	49
4.3.1. Bant yapısı.....	49
4.3.2. Bant aralığı.....	55
4.4. Durumların Yoğunluğu (DOS)	58
4.5. Bağlanma Enerjisi	67
5. SONUÇLAR	69
KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	78

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı malzemeler için ortalama Young katsayıları [38]	9
Çizelge 4.1. Y-AGNR yapılarının genişliğe bağlı olarak değişen İB minimumu, DB maksimumu ve bant aralığı verileri	55
Çizelge 4.2. 4H-AGNR yapılarının genişliğe bağlı olarak değişen İB minimumu, DB maksimumu ve bant aralığı verileri	56
Çizelge 4.3. Karbon atomu başına düşen bağlanma enerjileri	67

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Yıllara göre yayınlanmış, içerisinde “grafen” kelimesi geçen makale sayıları. Veriler Web of Science (ISI) veritabanından alınmıştır.....	2
Şekil 2.1. Karbonun bazı allotropları. (a) Grafit (b) Tek duvarlı karbon nanotüp (c) Grafen (d) 60 karbon atomlu fulleren (C ₆₀).....	8
Şekil 2.2. (a) Grafenin örgü yapısının şematik gösterimi. $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ örgünün birim vektörleridir. $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ ve $\vec{\delta}_3$ en yakın komşu vektörleridir. (b) Grafenin örgüsüne karşılık gelen Brillouin bölgesi. Dirac noktaları (K ve K') Brillouin bölgesinin köşelerinde konumlanmıştır.....	11
Şekil 2.3. Farklı kenar tipine sahip, kenarlarındaki serbest bağları farklı bir atomla doyurulmuş örnek GNR yapıları. (a) Armchair (b) Zigzag	12
Şekil 2.4. Grafenin elektronik bant yapısı. Sağdaki şekil altı adet Dirac noktasından birinin yaklaşılmış görüntüsüdür.....	14
Şekil 3.1. z-ekseni boyunca uzanan (i, j) atomları üzerindeki iki p_z yörüngesi ...	23
Şekil 3.2. İçerisinde “Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi” geçen yayınların yıllara göre dağılımı. Veriler Web of Science (ISI) veritabanından alınmıştır ...	27
Şekil 4.1. Grafenin TBPW kodu ile elde edilmiş bant yapısı	45
Şekil 4.2. 32 C atomlu bir armchair grafen süper örgüsü için hesaplanmış bant yapısı	46
Şekil 4.3. Hesaplamalarda kullanılan süper-örgü yapıları ve kenar sonlandırma durumlarının 11-AGNR için şematik gösterimi. (a) 11-Y-AGNR (b) 11-2H-AGNR (c) 11-2H-2Pd-AGNR (d) 11-4H-AGNR.....	48
Şekil 4.4. 5-AGNR yapısı için dört farklı durumun elektronik bant grafikleri. (a) Y-AGNR (b) 4H-AGNR (c) 2H-2Pd-AGNR (d) 4Pd-AGNR. Kırmızı kesikli çizgi Fermi seviyesine karşılık gelmektedir	50
Şekil 4.5. Kenarlarında 4 adet serbest bağ bulunan Y-AGNR yapısının farklı genişliklerdeki elektronik bant yapısı. (a) $N_a = 5$ için. (b) $N_a = 7$ için. (c) $N_a = 9$ için. (d) $N_a = 11$ için. (e) $N_a = 13$ için. (f) $N_a = 15$ için.....	51

Şekil	Sayfa
Şekil 4.6. Kenarlarındaki serbest bağların tümünün H atomları ile sonlandırıldığı 4H-AGNR yapısının farklı genişliklerdeki elektronik bant yapısı. (a) $N_a = 5$ için. (b) $N_a = 7$ için. (c) $N_a = 9$ için. (d) $N_a = 11$ için. (e) $N_a = 13$ için. (f) $N_a = 15$ için.....	52
Şekil 4.7. Kenarlarından bir tarafı H atomları ile, diğer tarafı Pd atomları ile sonlandırılmış 2H-2Pd-AGNR yapısının farklı genişliklerdeki elektronik bant yapısı. (a) $N_a = 5$ için. (b) $N_a = 7$ için. (c) $N_a = 9$ için. (d) $N_a = 11$ için. (e) $N_a = 13$ için. (f) $N_a = 15$ için.....	53
Şekil 4.8. Kenarlarındaki serbest bağların tümünün Pd atomları ile sonlandırıldığı 4Pd-AGNR yapısının farklı genişliklerdeki elektronik bant yapısı. (a) $N_a = 5$ için. (b) $N_a = 7$ için. (c) $N_a = 9$ için. (d) $N_a = 11$ için. (e) $N_a = 13$ için. (f) $N_a = 15$ için.....	54
Şekil 4.9. Y-AGNR yapılarının genişliğe bağlı olarak İB minimum ve DB maksimum enerjilerinin değişimi.....	56
Şekil 4.10. 4H-AGNR yapılarının genişliğe bağlı olarak İB minimum ve DB maksimum enerjilerinin değişimi.....	57
Şekil 4.11. 2H-2Fe-9-AGNR yapısının durumlarının yoğunluğu.....	59
Şekil 4.12. 2H-2Pd-9-AGNR yapısının durumlarının yoğunluğu	60
Şekil 4.13. Elektronik durum yoğunluklarının boyutlara bağlılığının şematik gösterimi.....	60
Şekil 4.14. İki farklı DOS davranışının da birlikte görüldüğü K1D ve K0D DOS davranışları.....	61
Şekil 4.15. Y-AGNR yapısının farklı genişliklerdeki DOS'u. (a) $N_a = 5$ için. (b) $N_a = 7$ için. (c) $N_a = 9$ için. (d) $N_a = 11$ için. (e) $N_a = 13$ için. (f) $N_a = 15$ için	63
Şekil 4.16. 4H-AGNR yapısının farklı genişliklerdeki DOS'u. (a) $N_a = 5$ için. (b) $N_a = 7$ için. (c) $N_a = 9$ için. (d) $N_a = 11$ için. (e) $N_a = 13$ için. (f) $N_a = 15$ için	64
Şekil 4.17. 2H-2Pd-AGNR yapısının farklı genişliklerdeki DOS'u. (a) $N_a = 5$ için. (b) $N_a = 7$ için. (c) $N_a = 9$ için. (d) $N_a = 11$ için. (e) $N_a = 13$ için. (f) $N_a = 15$ için	65

Şekil	Sayfa
Şekil 4.18. 4Pd-AGNR yapısının farklı genişliklerdeki DOS'u. (a) $N_a = 5$ için. (b) $N_a = 7$ için. (c) $N_a = 9$ için. (d) $N_a = 11$ için. (e) $N_a = 13$ için. (f) $N_a = 15$ için	66
Şekil 4.19. Şerit genişliğine bağlı olarak bağlanma enerjilerinin değişimi.....	68

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. (A) Kısmen açılmış MWNT'in TEM görüntüsü. (B) Açılmanın durduğu alanın büyütülmüş görüntüsü. Bu alan (A)'da kare ile gösterilmiştir [37].....	7
Resim 2.2. (a) 6H-SiC (0001) üzerinde epitaksiyal büyütülmüş grafenin LEED deseni. (b) 6H-SiC (0001) üzerinde epitaksiyal büyütülmüş grafenin 5 x 5 nm ² 'lik STM görüntüsü [39].....	10

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
a	Grafende İki Karbon Atomu Arasındaki Mesafe
$\vec{a}_1, \vec{a}_2$	Kristal Örgü Vektörleri
$\mathbf{a}_n, \mathbf{b}_{n+\delta_i}$	Yok Etme Operatörleri
$\text{\AA}$	Angstrom
Ar	Argon
$\vec{b}_1, \vec{b}_2$	Ters Örgü Vektörleri
BN	Bor Nitrür
c	Işık Hızı
$c_{n\alpha}$	Löwdin Fonksiyonları İçin Genişletme Katsayıları
C	Karbon
C_{60}	60 Karbon Atomlu Fulleren
CH_4	Metan
Co	Kobalt
Cu	Bakır
$C_{10}H_{16}O$	Kâfur (Camphor)
$\vec{\delta}_1, \vec{\delta}_2, \vec{\delta}_3$	En Yakın Komşu Vektörleri
E	Enerji
ε_F	Fermi Enerjisi
$\varepsilon_n(\vec{k})$	Bant Enerjileri
Fe	Demir
$\hbar$	Planck Sabiti
H	Hidrojen
H_0	Sıkı-Bağ Hamiltonyeni
H_2	Hidrojen Molekülü

Simgeler	Açıklama
$\mathbb{I}$	Birim Matris
Ir	İridyum
$\vec{k}$	Dalga Vektörü
K, K'	Dirac Noktaları
Li	Lityum
MgO	Magnezyum Oksit
$n(\epsilon)$	Durumların Yoğunluğu
N_a	Grafen Nanoşeritin Genişlik Temsili
Ni	Nikel
Os	Osmiyum
$\varphi_{i\alpha}$	Baz Takımı
$\psi_{i\alpha}$	Löwdin Fonksiyonu
π	İletkenlik Bantları
π^*	Değerlik Bantları
Pd	Paladyum
Pt	Plâtin
$\vec{R}, \vec{r}$	Konum Vektörleri
Rh	Rodyum
Ru	Rutenyum
S	Üst Üste Gelme Matrisi
Si	Silisyum
SiC	Silisyum Karbür
t	Sıçrama Parametresi
$\vec{T}_{\vec{n}}$	Örgü Öteleme Vektörü
Ti	Titanyum
v_F	Fermi Hızı
W	Tungsten

Kısaltmalar	Açıklama
0D	Sıfır Boyutlu
1D	Bir Boyutlu
2D	İki Boyutlu
2H-2Pd-AGNR	Bir Kenarı H Atomları İle Diğer Kenarı Pd Atomları İle Sonlandırılmış AGNR
3D	Üç Boyutlu
4H-AGNR	Her İki Kenarı Hidrojen Atomları İle Sonlandırılmış AGNR
4Pd-AGNR	Her İki Kenarı Paladyum Atomları İle Sonlandırılmış AGNR
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
AGNR	Armchair Grafen Nanoşerit
BT	Bloch Toplamı
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
DB	Değerlik Bandı
DFT	Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi
DOS	Durumların Yoğunluğu
FLG	Birkaç Katmanlı Grafen
GGA	Genelleştirilmiş Gradyant Yaklaşımı
GNR	Grafen Nanoşerit
GPa	Giga-Pascal
HOPG	Son Derece İyi Yönelimli Pirolitik Grafit
HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü Geçirmeli Elektron Mikroskobu
İB	İletkenlik Bandı
K0D	Sıfır Boyutlumsu
K1D	Bir Boyutlumsu
K2D	İki Boyutlumsu
LCAO	Atomik Yörüngelerin Lineer Kombinasyonu
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
LEED	Düşük Enerjili Elektron Kırınımı
LSDA	Yerel Spin-Yoğunluk Yaklaşımı
µm	Mikrometre

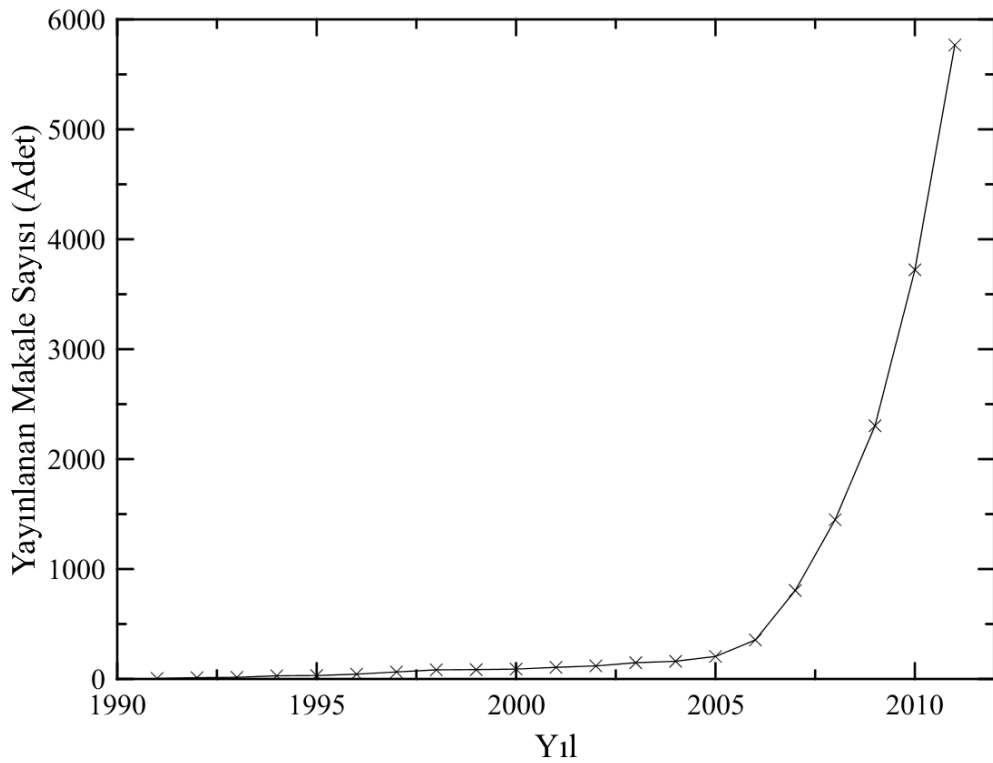
Kısaltmalar	Açıklama
MWNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
nm	Nanometre
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PFLG	Düzlemsel Birkaç Katmanlı Grafen
PGM	Platinyum Grup Metalleri
Ry	Rydberg
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SGGA	Genelleştirilmiş Spin-Gradyant Yaklaşımı
STM	Taramalı Tünelleme Mikroskobu
SWNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskobu
Y-AGNR	Yalın Armchair Grafen Nanoşerit

1. GİRİŞ

Karbon (C) elementi canlılar için en önemli yaşam kaynaklarının başında gelmektedir. Üç α -parçacığının birleşmesinin sonucu olarak yıldızlardaki karbonun oluşumu, evrende nispeten ağır elementlerin varlığına sebep olan çok önemli bir süreçtir [1]. Organik kimyanın temelleri karbon elementine dayanmaktadır. Periyodik tablonun 4A grubunda yer almaktadır. Ametal bir elementtir. Taban durumundayken dört tane değerlik elektronuna sahiptir. Bunlardan ikisi 2s alt kabuğunda, diğer ikisi de 2p alt kabuğundadır. Bir karbon atomu diğer karbon atomları ile bağ oluştururken 2s yörüngesindeki elektronlarından bir tanesini tam dolu olmayan 2p yörüngesine geçirir. Sonuç olarak sp hibrit yörüngeleri vasıtasıyla diğer karbon atomları ile bağ yapar. s yörüngesi ile karışan p yörüngesinin sayısına (1-3) bağlı olarak sp, sp² ve sp³ şeklinde üç çeşit sp hibrit yörüngesi vardır. Buna bağlı olarak karbon, doğada farklı allotropları ile karşımıza çıkmaktadır. Bu allotroplardan elmas ve grafit çok eski çağlardan beri bilinmektedir. Yakın geçmişte keşfedilen fullerener [2-4] ve nanotüpler [5] pek çok fizikçi ve kimyacı için ilgi odağı haline gelmeyi başarmıştır. Böylece karbonun üç boyutlu (elmas, grafit), bir boyutlu (nanotüpler) ve sıfır boyutlu (fullerenler) yapıları bilinir hale gelmiştir.

2004 yılına kadar karbonun iki boyutlu allotropunun sentezlenememiş olması var olup olmadığı konusunda pek çok bilim insanını düşünceye sevk etmiştir. Nihayet 2004 yılında Manchester Üniversitesi'nden Andre Geim ve Konstantin Novoselov'un öncülük ettiği bir grup fizikçi tarafından, çok farklı bir yöntem kullanılarak, karbonun iki boyutlu allotrop yapısı olan grafen sentezlenmiştir [6]. Andre Geim ve Konstantin Novoselov'a bu çalışmalardan dolayı 2010 yılında Nobel Fizik Ödülü verilmiştir. Çalışmaya karbonun üç boyutlu yapısı olan grafit ile başlamışlardır. Grafit, katmanlı bir yapıdır ve iki boyutlu grafen kristallerinin zayıf van der Waals kuvveti ile birbirlerine bağlanmaları sonucu oluşur. Buradan yola çıkarak Manchester Üniversitesi'ndeki grup mikro-mekaniksel bölünme [6, 7] adı verilen tekniği kullanarak tek katman yapıyı ayırmayı başarmışlardır. Grup aynı tekniği kullanarak, BN (Bor Nitrür) ve periyodik tablonun 6A grubunun bazı elementlerinin, ikili bileşiklerini içeren diğer malzemelerin [6], iki boyutlu kristal

yapılarını da elde etmişlerdir. Bu sonuçlara dayanarak iki boyutlu kristallerin var olduğu ve doğal çevre şartlarında kararlı oldukları ortaya çıkmıştır. Grafenin sentezlenmesiyle birlikte araştırmacıların ilgi odağı haline gelmesi çok uzun sürmemiştir. Şekil 1.1’de yıllara göre grafenle ilgili yayınlanmış makalelerin dağılımı verilmiştir.



Şekil 1.1. Yıllara göre yayınlanmış, içerisinde “grafen” kelimesi geçen makale sayıları. Veriler Web of Science (ISI) veritabanından alınmıştır

Grafendeki elektronlar kütsüz Dirac Fermiyonları gibi davranırlar ve anormal kesirli kuvantum Hall etkisi sergilerler [8-10]. Grafen, sahip olduğu bu ilginç fiziksel özellikler ile pek çok araştırmacının ilgisini çekmeyi başarmıştır. Ayrıca grafen, sahip olduğu yüksek hareketlilik ile elektronik aygıtlardaki kullanımı açısından da oldukça ilgi çekici bir malzemedir. Teorik olarak grafenin hareketliliğinin 2 000 000 cm^2/Vs değerine ulaşabileceği tahmin edilmektedir [11]. Deneysel olarak da 200 000 cm^2/Vs değerine ulaşılmıştır [12]. Si’deki bir elektronun oda sıcaklığında maksimum hareketliliğinin yaklaşık 1000 cm^2/Vs olduğu göz önünde bulundurulursa, grafendeki

elektron hareketliliğinin Si'dakinden yaklaşık 200 kat daha fazla olduğu sonucuna ulaşılır. Bu sonuca dayanarak, grafenin transistörlerde kanal malzemesi olarak kullanılması önerilmiştir. Günümüzde, grafen alan etkili transistörler ile ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır. Bunlar haricinde grafenin uygulama alanları ile ilgili olarak, gaz sensörleri [13-15], biyolojik sensörler [16], hidrojen depolama aygıtları [17, 18] ve Lityum iyon bataryaları [19, 20] örnek verilebilir.

Bu tez çalışması şu şekilde düzenlenmiştir: Birinci bölümde, grafeni oluşturan karbon atomunun önemine, karbonun doğada mevcut bulunan allotrop yapılarına, grafenin keşfine ve öne çıkan özelliklerine kısaca değinilmiştir. İkinci bölümde, grafen sentezlemekte kullanılan yöntemlere, temel yapısal, elektronik ve taşıma özelliklerine değinilmiştir. Üçüncü bölümde, grafenin elektronik yapı hesaplamaları için kullanılan sıkı-bağ (tight-binding) modeli ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi hakkında temel teorik bilgilere yer verilmiştir. Son bölüm olan dördüncü bölümde ise, yapı ve hesaplama detayları anlatılmış, hesaplama sonucunda elde edilen elektronik bant yapısı, durumların yoğunluğu ve bağlanma enerjisi sonuçları verilmiştir.

2. GRAFEN VE GRAFEN NANOŞERİTLER

2.1. Grafen Sentez Yöntemleri

Tek katman grafitin sentezlenmesi ile ilgili ilk deneme, 1975 yılında B. Lang'ın tek kristal plâtin (Pt) alt katman üzerinde karbonun termal ayrıştırılması yolu ile tek ve çok katmanlı grafitin oluşumunu göstermesiyle olmuştur [21]. Benzer katmanların özellikleri arasındaki tutarsızlık, Pt'un farklı kristal düzlemler üzerindeki oluşumu ve ürünün kazançlı uygulamalarını belirlemedeki başarısızlıktan dolayı o zamanlarda bu işlem üzerinde çok fazla çalışılmamıştır. Uzun bir süre grafen sentezi ile ilgili rapor sunulmamıştır. Grafen sentezi ile ilgili dağınık halde duran girişim çabaları 1999'da yayınlanan çalışmalarla [22, 23] tekrar gündeme gelmiştir. Yaptıkları çalışmalarla 2004 yılında, Novoselov ve arkadaşları grafeni sentezlemeyi başardılar [6, 7]. Öncelikle grafenin tekrarlanır sentezini göstermişlerdir. Bu işlemi pul pul dökülme adı verilen yöntem vasıtasıyla gerçekleştirmişlerdir. Bu tekniğin ardından daha geniş ölçekli ve daha verimli grafen sentezlemek için farklı teknikler uygulanmaya başlamıştır. Bu bölümde bu tekniklere kısaca değinilmiştir.

2.1.1. Pul pul dökme ve bölme tekniği

Grafit yapısı zayıf van der Waals kuvveti ile birbirine bağlı çok sayıda grafen tabakasının istiflenmiş halidir. Dolayısıyla tabakalar arasındaki bağlar bozulursa grafitten grafen elde edilebilir. Pul pul dökme ve bölme tekniğinde de, bu zayıf olan bağlar bozulur ve grafen tabakaları birbirinden ayrılır. Bu yöntemde bağları kırmak için mekanik veya kimyasal enerji kullanılır. Novoselov ve arkadaşları da grafen sentezi için son derece iyi yönelimli pirolitik grafiti (HOPG) kullanmışlar ve mekanik pul pul dökme yöntemi (tekrarlanır bir şekilde pul pul kaldırma) kullanarak grafen filmler elde etmişlerdir. Elde ettikleri filmleri atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanarak gözlemlemişlerdir. Bu yaklaşım, 10 µm'lik büyüklüğe ulaşan birkaç katmanlı grafen (FLG) elde etmemize müsaade eder [6]. Ayrıca bu yöntemde yapılan bazı değişiklikler ile daha büyük boyutta grafen sentezi de mümkün

olmaktadır. Ayrıca Stankovich ve arkadaşlarının önermiş oldukları sıvı-fazda pul pul dökme yöntemi ile daha büyük boyutta grafen yapıları elde edilmiştir [24, 25].

2.1.2. Isısal kimyasal buhar biriktirme teknikleri

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniği kullanılarak düzlemsel birkaç katmanlı grafen (PFLG) sentezleme çalışması ile ilgili ilk yayın 2006 yılında Somani ve arkadaşları [26] tarafından çıkarılmıştır. Bu çalışmada, Ni folyolar üzerinde grafen sentezlemek için doğal, çevre dostu, düşük ücretli Kâfur ($C_{10}H_{16}O$) kullanılmıştır. Öncelikle Kâfur $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de buharlaştırılmıştır ve daha sonra CVD fırınının başka bir haznesinde taşıyıcı gaz olarak argonun kullanılmasıyla ısıya maruz bırakılarak 700 ila $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de pirolize (ısıl bozunma) uğrar. Doğal yolla oda sıcaklığına soğuduğunda Ni folyolar üzerinde birkaç katman grafen tabakaları gözlenmiştir. Bu sayede elde edilen yapı yüksek çözünürlüklü geçirmeli elektron mikroskobu (HRTEM) ile incelendiğinde yaklaşık olarak 35 grafen katmanı içerdiği gözlemlenmiştir.

Diğer bir yaklaşımda, ısısal CVD kullanılarak Ni alt yüzeyi üzerinde 1 ila 2 nm kalınlıklı grafen tabakası elde edilmiştir [27]. Ayrıca aynı çalışmada Si üzerinde grafen sentezleme çalışması da yapılmış ve başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Bu yöntemde ön madde olarak H_2 ve CH_4 gazlarının karışımı kullanılmıştır. Elde edilen grafen yapıları Auger Elektron Spektroskopisi ile incelendiğinde, tepelerin ayrılmasıyla pürüzsüz, mikrometre boyutunda alanlar içeren nanometre kalınlığında grafitik filmler elde edildiği gözlemlenmiştir. Wang ve arkadaşları CVD ile alt katmansız çok az miktarda katmanlı grafen elde etmek için yeni bir metot [28] önerdiler. CH_4 ve Ar gaz karışımında seramik bir kayık içerisinde grafen büyütmek için MgO ile destekli Co katalizörü kullanmışlardır. Elde edilen yapılar taramalı elektron mikroskobu (SEM), HRTEM ve Raman spektroskopi yöntemleri ile incelendiğinde beş katman kadar az, dalgalı grafen katmanları gözlenmiştir. Başka bir çalışmada ısısal CVD kullanılarak $1\text{-}2\text{ cm}^2$ 'lik çoklu kristal Ni film üzerinde bir ila birkaç katman arasında grafen büyütüldüğü ifade edilmiştir [29]. 2009 yılında Chae ve arkadaşları gaz oranı, büyüme süresi ve sıcaklığı çok iyi bir şekilde kontrol

ederek çoklu kristal Ni alttaşların 1 cm²'lik alan üzerinde birkaç katman grafen sentezlemeyi başarmışlardır [30].

Diğer bir ısısal CVD çalışmasında ise bakır folyonun 1 cm²'lik alanı üzerinde grafen sentezlenmiştir [31]. Bu yöntemle elde edilen grafen yapısı son derece kaliteli ve tekdüzedir.

2.1.3. Silisyum karbür (SiC) üzerinde epitaksiyal büyüme

Grafen sentezinde en popüler tekniklerden birisi de tek kristal 6H-SiC'ün (0001) yüzeyi üzerinde Si'un ısısal ayrışmasıdır [32]. Yüzeyi H₂ ile aşındırılmış 6H-SiC kısa bir süre için (1-20 dakika) 1250 ila 1450 °C'ye kadar ısıtıldığı zaman grafen tabakalarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Oluşan grafen tabakalarının sayısının ayrışma sıcaklığına bağlı olarak 1 ile 3 arasında olduğu gözlemlenmiştir. Benzer bir teknik kullanarak Rollings ve arkadaşları bir atom kalınlığı grafen filmler üretmişlerdir [33]. SiC üzerinde grafen büyüme işlemi bilhassa yarıiletken sanayisi için oldukça ilgi çekicidir. Ancak grafen katmanların kalınlığının kontrolü ve tekrarlanır biçimde geniş alanlı grafen yapıların üretimi gibi sorunlar çözülmelidir.

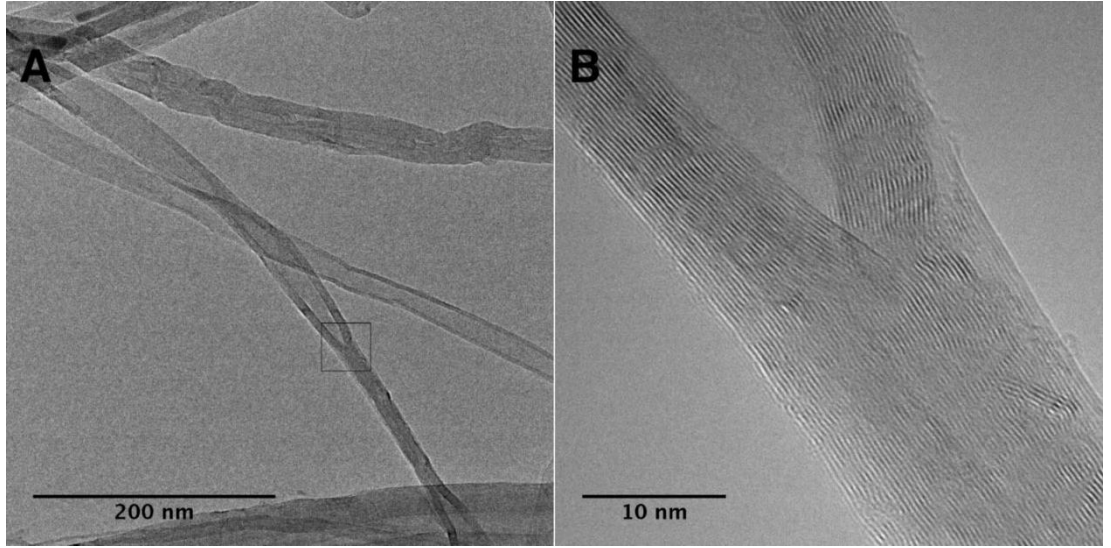
2.1.4. Diğer alttaşlar üzerinde ısısal ayrıştırma

Benzer bir yaklaşımda çok yüksek vakum altında (4×10^{-11} Torr) tek kristal Ru(0001) yüzeyi üzerinde grafen tek katmanlar büyütülmüştür [34]. Sentez işleminden önce Ru kristali tekrarlanan döngülerle Ar⁺ püskürtülmesi/tavlama, oksijene maruz kalma ve yüksek sıcaklığa ısıtılma işlemlerinden geçerek temizlenir. 1000 K'de etilenin ısısal ayrıştırılması ve alttaşın yığımından karbon ayrışımının kontrol edilmesiyle kristal yüzeyi üzerinde grafen oluştuğu görülmüştür. Buradaki etilen, oda sıcaklığında kristal yüzeyi üzerinde önceden soğurulmuştur. Elde edilen tek katman grafen yapılarının yüksek oranda saf, geniş alanlı (birkaç mikrondan daha fazla) ve periyodik bir şekilde dalgalı olduğu görülmüştür. Benzer bir çalışma Sutter ve arkadaşları tarafından yapılmış ve bir ila birkaç katman grafenin 200 µm'den daha büyük tek kristalimsi alanlarının oluştuğu görülmüştür [35]. Bu çalışmada da

Ru(0001) yüzeyi üzerinde önceden soğurulmuş C atomlarının ısısal ayrıştırılması kullanılmıştır. Ayrıca bu yöntemle diğer tek kristal geçiş metallerini (Ir, Ni, Co, Pt gibi) içeren yüzeyler üzerinde grafen sentezlenmiştir [36].

2.1.5. Karbon nanotüplerin açılması tekniği

Grafen sentezlemede kullanılan yöntemlerden birisi de çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWNT) açılmasıdır. Bu yöntemin kullanıldığı bir çalışmada, Li ve amonyağın araya ilave edilmesiyle uzunlamasına MWNT'lerin açılabilirdiği ifade edilmiştir [37]. Sonrasında bu işlemi asit içerisinde pul pul dökülme ve ani ısıtma işlemleri takip etmektedir. Ortaya çıkan üründe kısmen açılmış MWNT'ler, nanoşeritler ve grafen pullar bulunmaktadır. Şekil 2.1'de kısmen açılmış MWNT'nin TEM görüntüsü görülmektedir.

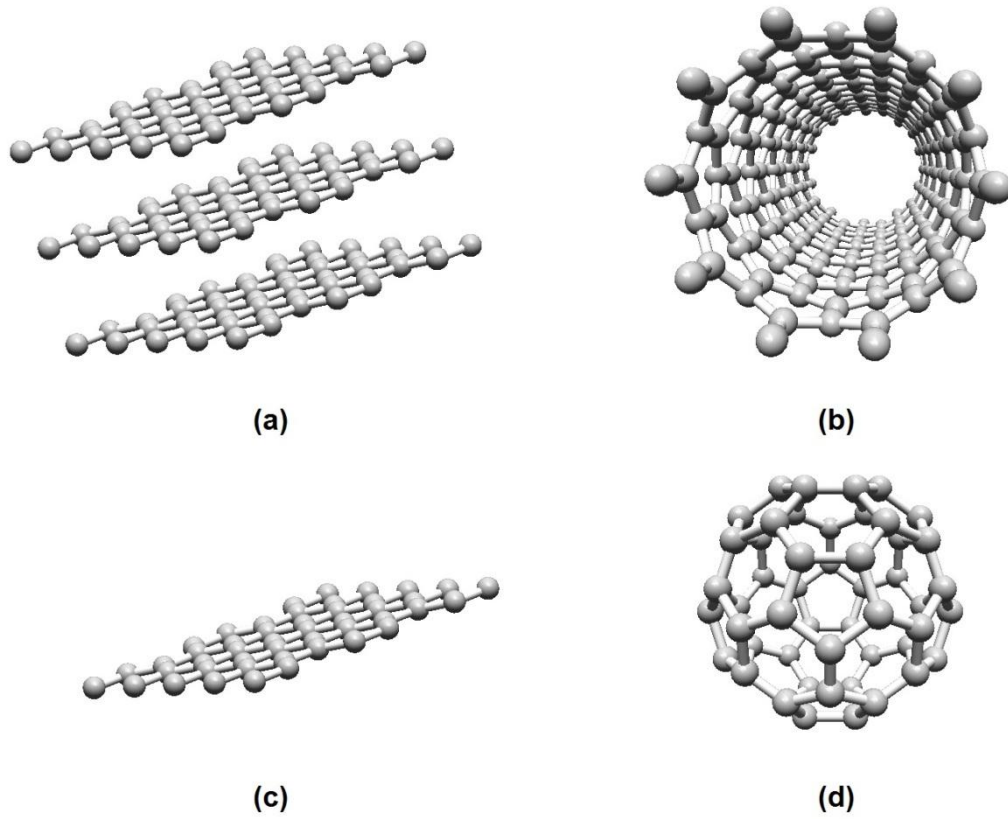


Resim 2.1. (A) Kısmen açılmış MWNT'ün TEM görüntüsü. (B) Açılmanın durduğu alanın büyütülmüş görüntüsü. Bu alan (A)'da kare ile gösterilmiştir [37]

2.2. Grafenin Yapısal Özellikleri

Grafen, karbon atomlarının bal peteği örgüsü oluşturacak şekilde bir araya gelmiş tek katmanlı halidir. Grafenin çok katmanlı hali ise grafitir. Karbon nanotüpleri ise basit olarak grafenin yuvarlanarak oluşturduğu silindirik yapılar şeklinde ifade edebiliriz.

Tek katmanlı grafen yuvarlandığında tek duvarlı karbon nanotüp (SWNT), birkaç katmanlı grafen yuvarlandığında ise çok duvarlı karbon nanotüp (MWNT) yapıları elde edilir. Karbon atomlarının bir araya gelerek oluşturdukları küresel yapılara da fulleren denilmektedir. Karbonun bu dört allotropu Şekil 2.1’de görülmektedir. Bir de karbonun çok eski zamanlardan beri bilinen elmas allotropu vardır. Karbonun grafit, grafen, karbon nanotüp ve fulleren allotropları sp^2 hibritleşmesi yaparken elmas allotropu sp^3 hibritleşmesi yapmaktadır.



Şekil 2.1. Karbonun bazı allotropları. (a) Grafit (b) Tek duvarlı karbon nanotüp (c) Grafen (d) 60 karbon atomlu fulleren (C₆₀)

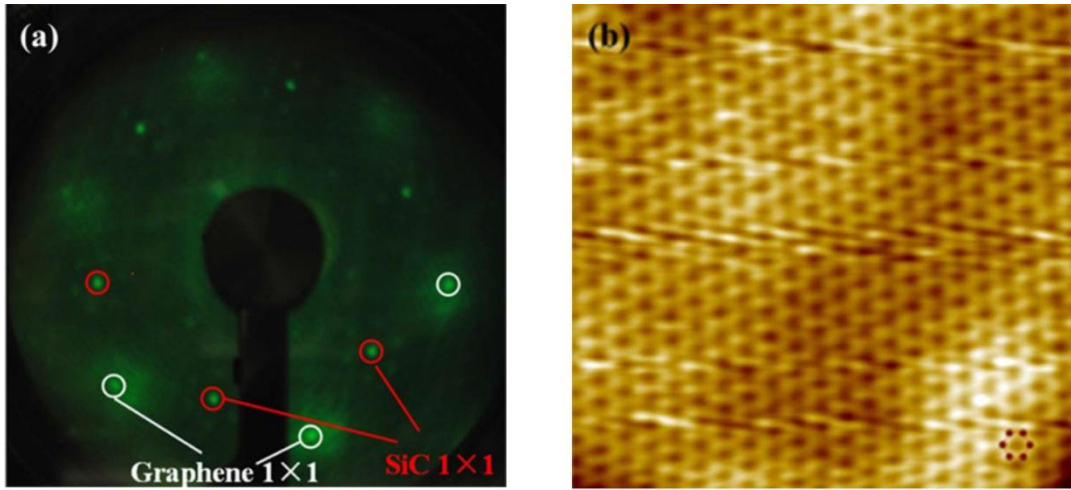
Grafenin tek katmanlı iki boyutlu yapısında her bir karbon atomu komşusu olan diğer en yakın üç karbon atomu ile bağ yapar. Bu bağlar arasındaki mesafe 1,42 Å’dur. Karbon atomlarının iki boyutta yaptıkları bu bağlar literatürde σ bağları olarak ifade edilmektedir. σ bağları oldukça kuvvetli bağlardır. Bu nedenle grafen dünyada en sağlam malzemelerden biri olma özelliği taşımaktadır. Grafenin çok katmanlı hali

olan grafitte ise katmanlar arası bağların yaklaşık mesafesi 3,35 Å'dur. Katmanlar birbirine zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlıdırlar. Bu nedenle katmanların birbirlerinden ayrılmaları oldukça kolaydır. Buna en güzel örnek, kurşun kalemle kâğıda yazı yazıldığında, kalemin ucundaki grafitin katmanları arasındaki zayıf bağların kopması ve bir veya birkaç katman grafen tabakasının yayılarak yazıyı oluşturmasıdır. Grafen sağlam ve sert bir malzeme olmasıyla birlikte ayrıca oldukça esnektir. Malzemelerin direngenliğini ölçmek için Young katsayısından faydalanılmaktadır. Young katsayısı, birim kesit alanına sahip bir malzemenin boyunu birim boyutta arttırmak için uygulanması gereken kuvvet şeklinde tanımlanmaktadır. Çizelge 2.1'de bazı malzemelerin Young katsayıları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı malzemeler için ortalama Young katsayıları [38]

Malzeme	Young Katsayısı (GPa)
Lastik (Küçük gerinimli)	0,01-0,1
Teflon	0,5
Naylon	3-7
Meşe odunu (Damarlı yüzey boyunca)	11
Yüksek kuvvetli beton (Yüksek basınç altında)	30
Alüminyum alaşımı	69
Cam	65-90
Titanyum (Ti)	105-120
Bakır (Cu)	110-130
Silisyum (Si)	150
Dövme demir ve çelik	190-210
Tungsten (W)	400-410
Silisyum karbür (SiC)	450
Elmas	1050-1200
Tek duvarlı karbon nanotüp (SWNT)	1000
Grafit / Grafen (Düzlem içinde)	1000

Grafenin bal peteği örgü yapısı Raman spektroskopisi kullanılarak doğrulanmıştır [39]. Resim 2.2'de SiC alttaşı üzerinde epitaksiyal olarak büyütülmüş grafenin düşük enerjili elektron kırınım (LEED) deseni ve taramalı tünelleme mikroskobu (STM) görüntüsü görülmektedir.



Resim 2.2. (a) 6H-SiC (0001) üzerinde epitaksiyal büyütülmüş grafenin LEED deseni. (b) 6H-SiC (0001) üzerinde epitaksiyal büyütülmüş grafenin 5 x 5 nm²'lik STM görüntüsü [39]

Grafenin birim hücresinde iki adet karbon atomu bulunmaktadır. Kristal örgü yapısı Bravais örgüsü yerine üçgensel örgü şeklinde ele alınabilir. Şekil 2.2'de görülen örgü öteleme vektörleri,

$$\vec{a}_1 = \frac{\vec{a}}{2}(3, \sqrt{3}, 0) \quad \vec{a}_2 = \frac{\vec{a}}{2}(3, -\sqrt{3}, 0) \quad (2.1)$$

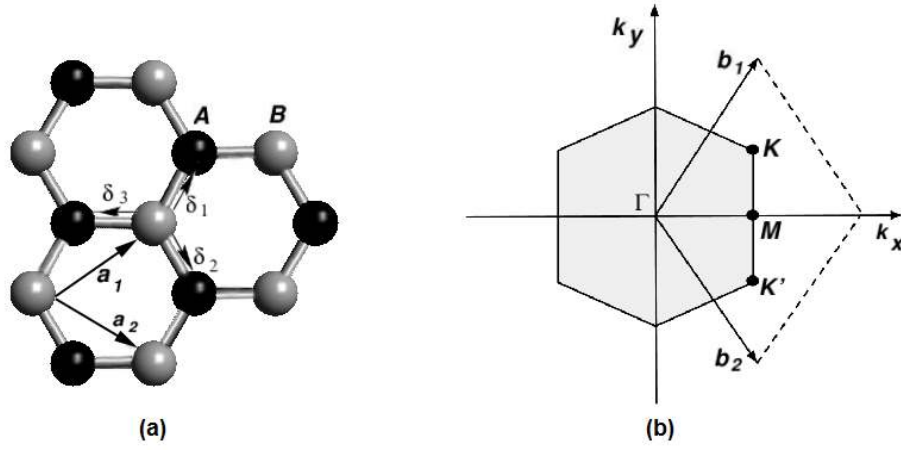
şeklinde ve ters örgü vektörleri ise,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}, 0) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(3, -\sqrt{3}, 0) \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Eş. 2.1 ve Eş. 2.2'de verilen a , iki karbon atomu arasındaki mesafedir. Brillouin bölgesinin köşelerinde bulunan K ve K' noktaları özellikle grafenin taşıma özellikleri bakımından ayrı bir öneme sahiptir. Bu noktaların konumları,

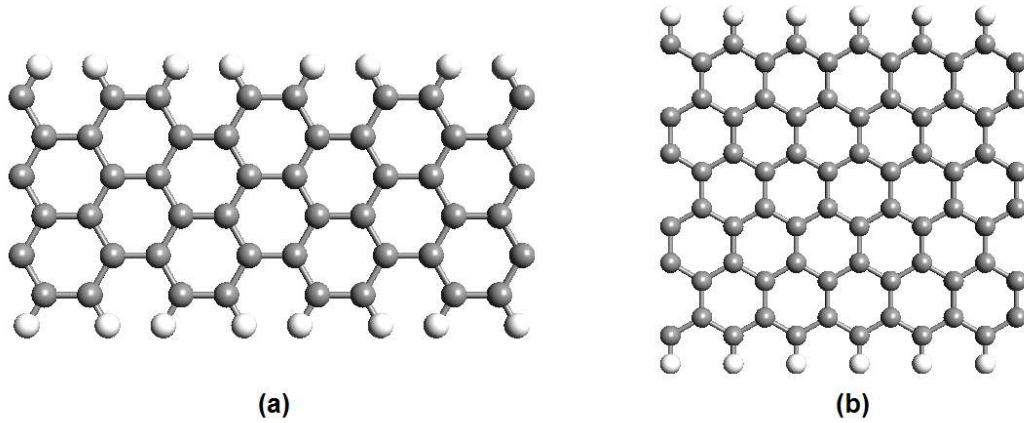
$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}, 0 \right) \quad K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}, 0 \right) \quad (2.3)$$

şeklinde verilmektedir. Ayrıca bu noktalara Dirac noktaları da denilmektedir.



Şekil 2.2. (a) Grafenin örgü yapısının şematik gösterimi. $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ örgünün birim vektörleridir. $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ ve $\vec{\delta}_3$ en yakın komşu vektörleridir. (b) Grafenin örgüsüne karşılık gelen Brillouin bölgesi. Dirac noktaları (K ve K') Brillouin bölgesinin köşelerinde konumlanmıştır

Grafen katmanlarını basitçe iki boyutta sonsuza uzanan yapılar olarak ele aldığımızda kenarlarındaki etkiler ve yapıdaki küçük kusurlar göz ardı edilebilir. Oysaki sentezlenen grafenler doğal olarak sonlu yapıdadırlar. Her ne kadar sentezlenen grafen yapıların fiziksel özellikleri teorik anlamda düşünülen sonsuz grafen katmanları ile örtüşse de yapının sonlu olmasından dolayı kenarlardaki serbest bağlardan kaynaklı etkiler ortaya çıkmaktadır ve bu etkiler göz ardı edilemez. Bu etkileri ortadan kaldırmak için kenardaki serbest bağlar çeşitli atomlarla doyurulabilir. Grafenin bahsedilen bu sonlu örgü yapısına grafen nanoşerit (GNR) denilmektedir. GNR'ler kenarlarının tipine göre armchair ve zigzag olmak üzere 2 ayrı kategoride incelenmektedir. Her iki kenar tipinde, kenarlarındaki serbest bağları farklı bir atomla doyurulmuş GNR'ler Şekil 2.3'de görülmektedir.



Şekil 2.3. Farklı kenar tipine sahip, kenarlarındaki serbest bağları farklı bir atomla doyurulmuş örnek GNR yapıları. (a) Armchair (b) Zigzag

2.3. Grafenin Elektronik ve Taşıma Özellikleri

Her ne kadar grafen sentezi yakın bir geçmişte gerçekleşmiş olsa da elektronik özelliklerinin araştırılması ile ilgili çalışmalar 1947 yılına dayanmaktadır. O yıllarda Wallace, sıkı-bağ yaklaşımını kullanarak, grafit için elektronik enerji bantlarının yapısını ve Brillouin bölgelerini araştırmıştır. Bu araştırmasına da kendisinin “tek bir altıgen katman” diye ifade ettiği grafen yapısını ele alarak başlamıştır [40].

En yakın komşu yaklaşımında sıkı-bağ Hamiltonyeni

$$H_0 = -t \sum_{n, \delta_i} a_n^\dagger b_{n+\delta_i} + a_n b_{n+\delta_i}^\dagger \quad (2.4)$$

şeklinde verilmektedir. Buradaki t , sıçrama parametresi, $a_n, b_{n+\delta_i}$, A ve B alt örgülerine karşılık gelen yok etme operatörleridir. Eş. 2.4’de verilen Hamiltonyen

$$H_0 = \sum_{n, \delta_i} \begin{pmatrix} a_n^\dagger & b_{n+\delta_i}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_n \\ b_{n+\delta_i} \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

biçiminde de yazılabilir.

Eş. 2.4 ve 2.5'deki operatörler

$$a_a = \frac{1}{N} \sum_k e^{ika} a(k) \quad b_{a+\delta_i} = \frac{1}{N} \sum_k e^{ik(a+\delta_i)} b(k) \quad (2.6)$$

şeklinde verilirse ($N \times N$ 'lik bir örgü, N^2 ilkel birim hücrelerin sayısı) ve bu operatörler Eş. 2.4'de yerine konulursa

$$\begin{aligned} \sum_{n, \delta_i} b_{n+\delta_i}^\dagger a_n &= \frac{1}{N^2} \sum_k \sum_q \sum_{n, \delta_i} e^{i(k-q)n_e - iq\delta_i b(q)^\dagger a(k)} \\ &= \sum_k b(k)^\dagger a(k) \sum_{\delta_i} e^{-ik\delta_i} \equiv \sum_k b(k)^\dagger a(k) \varphi(k) \end{aligned} \quad (2.7)$$

ifadesi elde edilir. Eş. 2.7'deki toplamın son hali alınır ve Eş. 2.4'de yerine konulursa

$$H_0 = \sum_k \Phi^\dagger(k) h_0 \Phi(k) \quad , \quad \Phi^\dagger(k) = \begin{pmatrix} a(k)^\dagger & b(k)^\dagger \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

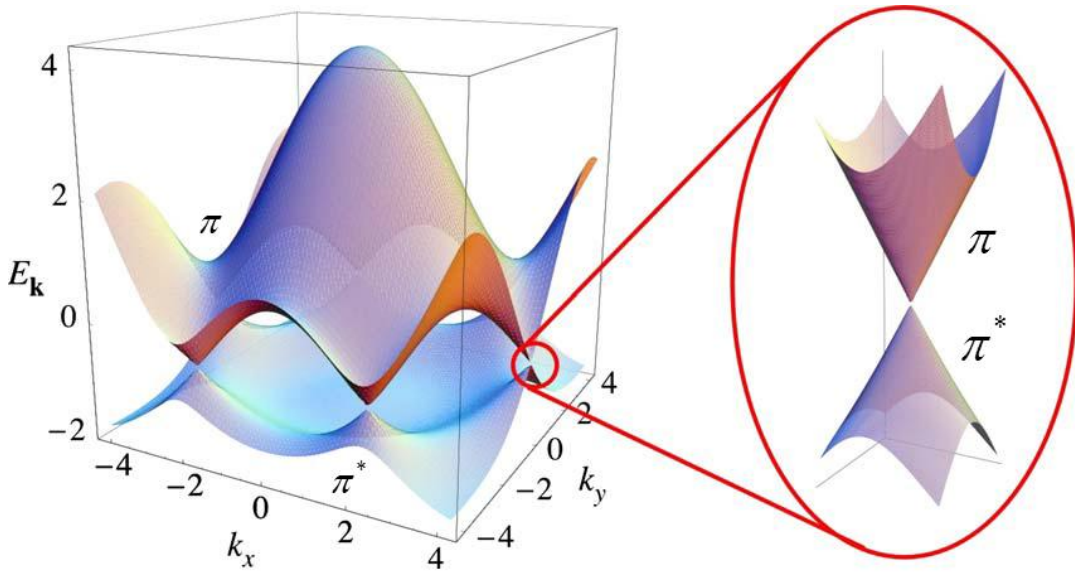
$$h_0(k) = \begin{pmatrix} 0 & \varphi^*(k) \\ \varphi(k) & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \varphi(k) = -t \left[e^{ik_x a / \sqrt{3}} + 2e^{ik_x a / (2\sqrt{3})} \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right] \quad (2.9)$$

$$\varphi(k) = -te^{ik_x a / \sqrt{3}} \left[1 + 2e^{-i\frac{k_x a \sqrt{3}}{2}} \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right] \quad (2.10)$$

ifadeleri elde edilir. h_0 'ın köşegenleştirilmesi aynı zamanda H_0 'ı da köşegenleştirir. Enerji bantları özdeğerlerden elde edilir.

$$\varepsilon(k) = \pm |\varphi(k)| = \pm \sqrt{1 + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)} \quad (2.11)$$

Sıkı-bağ yaklaşımı neticesinde elde edilen Eş. 2.11 kullanılarak grafenin elektronik bant yapısı elde edilir. (+) işareti değerlik bantlarına (π^*) ve (-) işareti iletkenlik bantlarına (π) karşılık gelmektedir. Ancak bu yaklaşım yalnızca en yakın ilk komşu karbon atomu ile etkileşimi içermektedir. Şekil 2.4, Eş. 2.11'den yararlanılarak elde edilen elektronik bant yapısını göstermektedir.



Şekil 2.4. Grafenin elektronik bant yapısı. Sağdaki şekil altı adet Dirac noktasından birinin yaklaşılmış görüntüsüdür [41]

Grafenin birim hücresinde iki atom içermesiyle, Brillouin bölgesi başına iki tane koni şeklinde noktayla karşılaşılır. Bu noktalarda, Şekil 2.4'de de görüldüğü üzere bantlar birbirini keser. Bu noktaların yakınında elektronun sahip olduğu enerji dalga vektörüne doğrusal olarak bağlıdır. Bu davranış ile grafendeki elektronlar kütleli Dirac fermiyonlarına [42, 43] çok benzemektedir. Dirac denklemi elektronlar gibi 1/2 spinli rölativistik kuvantum parçacıklarını tanımlamaktadır. Bu nedenle rölativistik olmayan kuvantum parçacıkları için geçerli olan Schrödinger denklemi grafendeki elektronlar için geçerli olmaz. Bu davranış aslında grafenin kristal yapısının bir sonucudur. Daha önce Şekil 2.2'de gösterildiği üzere grafen A ve B şeklinde iki eşdeğer karbon alt örgüsü içermektedir. Elektronların alt örgüler arasındaki kuvantum sıçraması iki enerji bandının oluşmasına yol açar ve bu enerji bantlarının Brillouin bölgesinin kenarları yakınında kesişimi Şekil 2.4'de görülen

koni şeklinde enerji dağılımına sebep olur. Grafendeki elektronların yukarıda bahsedilen davranışları onlara “kuasiparçacıklar” denilmesine neden olmaktadır [44]. Sonuç olarak grafendeki kuasiparçacıklar,

$$E = \hbar k v_F \quad (2.12)$$

eşitliği ile tanımlanan lineer bir dağılım ilişkisi sergilerler. Bu şekilde fotonlara benzer olarak kütleli rölativistik parçacıklar gibi davranırlar. Işık hızının yerini burada Fermi hızı (v_F) almaktadır. Fermi hızının değeri, $v_F \approx c/300$ ’dür. Grafen lineer spektrum davranışından dolayı, parabolik bant yapısı davranışı sergileyen klasik yarıiletkenlerden de ayrılmaktadır.

GNR’lerin elektronik özellikleri farklı kenar şartlarına (armchair ya da zigzag) [45], farklı katkı atomları ile katkılanmalarına [46], kusur içerip içermemelerine [47], gerinim etkisiyle bağlarının kılmasına ya da uzamasına [48], elektrik veya manyetik alanın varlığına [41] bağlı olarak değişebilmektedir.

Elektronik bant yapısı için yapılan pek çok hesaplamadan zigzag kenarlı GNR’lerin tümünün, her iki kenarında yerleşmiş durumlar ile metalik davranış sergilediği görülmüştür [49]. Armchair kenarlı GNR’lerin ise genişliklerine bağlı olarak metalik, yarıiletken veya yalıtkan davranış sergileyebildiği görülmüştür [50]. Bu tezdeki hesaplamalarımızda armchair kenarlı GNR’leri seçmemizdeki temel sebep de budur.

3. ELEKTRONİK YAPI HESABI İÇİN TEORİK YÖNTEMLER

Bir maddenin fiziksel veya kimyasal özelliklerinin tanımlanması karmaşık bir işlemdir. Bu karmaşıklığın temel sebebi, çok cisim problemleri için kuvantum mekaniksel işlemlerin oldukça zor olmasından dolayıdır. Günümüzde bu hesaplamaları yapmak için oldukça hızlı bilgisayar teknolojileri var olmasına rağmen halen daha bu problemi genel olarak çözecek kesin bir yöntem bulunmamaktadır. Ancak deneysel sonuçlara oldukça yakın teorik yaklaşımlar geliştirilmiştir.

Bu bölümde grafenin elektronik yapısını hesaplamada yaygın olarak kullanılan sıkı-bağ (tight-binding) yöntemi ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) üzerinde durulacaktır.

3.1. Sıkı-Bağ Yöntemi

Sıkı-bağ yöntemi katıların elektronik bant yapılarının hesabı için kullanılan yöntemlerden birisidir. Katılardaki sıkı bağlı elektronların özelliklerini tanımlamada kullanılır. Bu yöntem, kristalin toplam dalga fonksiyonunu tanımlamak için kullanılan yaklaşımlardan olan atomik yörüngelerin lineer kombinasyonu (LCAO) yaklaşımı ile çok benzerdir. LCAO yaklaşımının temel mantığında, karmaşık olarak bilinmeyen dalga fonksiyonunun kısmen bilinen dalga fonksiyonlarının lineer bir kombinasyonu olarak yazılabilmesi yatmaktadır. Buna örnek verecek olursak, atom numaraları 1'den büyük olan atomların dalga fonksiyonunu tanımlarken, dalga fonksiyonu analitik olarak elde edilebilen hidrojenik yörüngeler cinsinden açılır. Bu modelde elektronlar atomlara sıkıca bağlı düşünülürler ve katının etrafını çevreleyen atomlar üzerindeki potansiyeller ve durumlar ile sınırlı bir etkileşime sahip gibi düşünülürler. Bu yöntem 1928 yılında ilk defa Bloch tarafından geliştirilmiştir [51]. Bloch sadece s atomik yörüngesini göz önünde bulundurmıştır. 1934 yılında Jones, Mott ve Skinner farklı atomik yörüngeleri de hesaba katmıştır [52].

Sıkı-bağ yöntemleri katıların pek çoğuna uygulanabilmektedir. Yöntem çoğu durumda katıyı iyi bir şekilde niteleyici sonuçlar vermektedir. Ayrıca sıkı-bağ

yönteminin başarısız olduğu durumlarda diğer modeller ile birleştirilebilir ve daha iyi sonuçlar verebilir. Sıkı-bağ yaklaşımı bir tek elektron modeli olmasına rağmen yüzey durumları gibi daha ileri hesaplamalar için bir temel sunar. Aynı zamanda çok kütle problemi ve kuasiparçacık hesaplamalarının farklı durumlarına uygulanabilir. Matris elemanlarının değerleri yaklaşık olarak türetilir veya deney sonuçlarına ya da diğer teorilere fit edilir. Böylece en uygun hale getirilmiş sıkı-bağ parametreleri elde edilir.

Sıkı bağ yöntemi atom benzeri bir baz takımında $\{\varphi_{i\alpha}\}$, Hamiltonyenin enerji öz durumlarının genişletilmesi ve parametrelerle izah edilen bir Hamiltonyen matrisi ile çok cisim Hamiltonyen operatörünün değiştirilmesiyle işler. Genelde temel set açık bir şekilde kurulmaz. Bununla birlikte atom benzeridir. Çünkü atomik yörüngeler gibi aynı simetri özelliklerine sahiptir. Pratikte baz fonksiyonunun sadece ufak bir kısmı kullanılır. Bunlar da, enerji aralığındaki atomik yörüngelere karşı gelirler. Daha sonra, zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözülmesiyle sistemin enerji öz durumları elde edilir.

Elektronik yapı yöntemini atomistik yöntemle çevirmek için toplam enerji ve atomik kuvvetler gereklidir. Kristalin toplam enerjisi, durumların yoğunluğu $n(\varepsilon)$ 'nin integralinin alınmasıyla hesaplanır.

$$E_{bant} = \int_0^{\varepsilon_F} n(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon \quad (3.1)$$

Eş. 3.1'deki ε_F , Fermi seviyesine karşılık gelmektedir. Enerjinin diğer tüm parçaları bir ikili potansiyel ile tanımlanır.

$$E_{itici} = \sum_{i \neq j} U_{ij} \quad (3.2)$$

Eş. 3.2'deki i, j indisleri kristaldeki atomları tekrarlarlar.

Sıkı bağ yöntemi üç bölümde açıklanmıştır. Bölüm 3.1.1’de sıkı bağ yöntemi için Slater-Koster şemasının detaylı bir açıklaması verilmiştir. Bölüm 3.1.2’de ise sıkı bağ yönteminin dönme matris formülasyonu verilmiş ve p yörüngeleri için hesaplar sunulmuştur.

3.1.1. Sıkı-bağ yöntemi için Slater-Koster şeması

Sıkı bağ yöntemiyle ilgili herhangi bir tartışma için başlangıç noktası Slater ve Koster’in 1954 yılında yayınlamış oldukları makaledir [52]. Makalenin ilk üç bölümü konuyla ciddi olarak ilgilenen kişilere gerekli ve olmazsa olmaz bilgileri sunmaktadır. Problemimiz, geniş bir sistemin elektronik yapısını bulmaktır. Bloch, kristaller gibi periyodik sistemlere değinmek için Bloch toplamı ile biçimsel bir yöntem sunmuştur. Öncelikle, $\vec{R}_i$ konumundaki atomdaki bir $\varphi_{i\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_i)$ atomik yörüngesi ele alınır. Bloch toplamı (BT) bu yörüngenin tüm periyodik görüntüleri üzerinden alınır:

$$BT = N^{-1/2} \sum_n \exp(i\vec{k} \cdot \vec{T}_n) \varphi(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{T}_n) \quad (3.3)$$

Eş. 3.3’teki N , periyodik görüntülerin sayısını ve $\vec{T}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ de örgü öteleme vektörünü temsil etmektedir. Eş. 3.3’ün Bloch teoremini sağladığı Eş. 3.4 ile gösterilmiştir.

$$\begin{aligned} \chi_k(\vec{r} + \vec{T}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \sum_{R_i} \varphi(\vec{r} + \vec{T} - \vec{R}_i) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_i} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{T})} \varphi(\vec{r} - (\vec{R}_i - \vec{T})) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \chi_k(\vec{r}) \end{aligned} \quad (3.4)$$

Ancak, bu bölümün kalan kısmında kolaylık olması açısından, ufak bir değişiklik,

$$BT = N^{-1/2} \sum_{\vec{R}_i} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \varphi_{i\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (3.5)$$

notasyonu kullanılmıştır.

Genelde, periyodik birim hücredeki her bir atomik konum üzerindeki, her bir atomik yörünge için benzer Bloch toplamları düzenlenmesi gerekecektir.

$\varphi_{i\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_i)$ atomik yörüngeleri buradaki amacı için ideal değildir. Çünkü farklı atomik konumlar üzerindeki yörüngeler bir diğerine dik değildir. İşte bu noktada Löwdin, asıl takımın simetri özelliklerini koruyarak dik olmayan bir takımdan dik bir takım oluşturmak için bir yöntem ortaya koymuştur [53]. Löwdin fonksiyonu,

$$\psi_{i\alpha} = \sum_{j\beta} S_{i\alpha j\beta}^{-1/2} \varphi_{j\beta} \quad (3.6)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Buradaki S , üst üste gelme matrisidir ve

$$S_{i\alpha j\beta}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \int d^3r \varphi_{i\alpha}^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \varphi_{j\beta}(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (3.7)$$

şeklinde tanımlanır.

Eş. 3.6'daki Löwdin fonksiyonu, üst üste gelme matrisinin ters karekökünün hesaplanmasını gerektirir. Biçimsel olarak bu, $\delta S = S - \mathbb{I}$ parametresinin devreye sokulmasıyla ve binom teoremi ile

$$\begin{aligned} S^{-1/2} &= (\mathbb{I} + \delta S)^{-1/2} \\ &= \mathbb{I} - \frac{1}{2} \delta S + \frac{3}{8} (\delta S)^2 - \frac{5}{16} (\delta S)^3 + \dots \end{aligned} \quad (3.8)$$

biçiminde açılarak hesaplanır. Eş. 3.8'deki $\mathbb{I}$, birim matrisidir.

Löwdin fonksiyonları atomik yörüngelerden daha geniş uzaysal alana sahiptirler. Bu yüzden Hamiltonyen matrisi H , ikinci veya üçüncü en yakın komşulu atomlar arasında sıfırdan farklı matris elemanlarına sahip olacaktır. Slater-Koster şemasında, Bloch toplamları ortonormal Löwdin fonksiyonları $\psi_{i\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_i)$ ’dan oluşurlar.

$$\int d^3r \psi_{i\alpha}^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \psi_{j\beta}(\vec{r} - \vec{R}_j) = \delta_{ij} \quad (3.9)$$

Hamiltonyen matris elemanları, bu baz fonksiyonunun takımı ile ilgili olarak $\vec{k}$ ’nın bir fonksiyonu olarak Eş. 3.10’deki gibi hesaplanır.

$$H_{i\alpha j\beta}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_i, \vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \int d^3r \psi_{i\alpha}^*(\vec{r} - \vec{R}_i) H \psi_{j\beta}(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (3.10)$$

Eş. 3.9’deki toplam sadeleştirilebilir. Çünkü iki toplamdan birisi N^{-1} katsayısı ile iptal edilebilir. Sonuçta, Eş. 3.11’deki gibi iki atomik konumun birinin periyodik görüntüsü üzerinden bir toplam verir.

$$H_{i\alpha j\beta}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \int d^3r \psi_{i\alpha}^*(\vec{r} - \vec{R}_i) H \psi_{j\beta}(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (3.11)$$

Hamiltonyen matrisinin dalga vektörü $\vec{k}$ ’nın bir fonksiyonu olarak verilmesiyle bant enerjileri $\varepsilon_n(\vec{k})$, tek parçacık zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözülmesiyle elde edilir.

$$\sum_{j\beta} H_{i\alpha j\beta}(\vec{k}) c_{nj\beta}(\vec{k}) = \varepsilon_n(\vec{k}) c_{ni\alpha}(\vec{k}) \quad (3.12)$$

Eş. 3.12’deki $c_{ni\alpha}$, Löwdin fonksiyonları için genişletme katsayıları ve alt indis olan n ise bant indisidir.

Hamiltonyen matrisinde bulunan integrallerin gerçek hesaplaması önemsiz değildir. Öncelikle, atomik yörüngelerden dikleştirilmiş Löwdin fonksiyonları kurulmalıdır. Çünkü Eş. 3.13'deki tek elektron Hamiltonyeni, kristaldeki tüm atomlarda konumlanmış küresel simetrik potansiyellerin toplamını gerektirmektedir.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + \sum_i V(|\vec{r} - \vec{R}_i|) \quad (3.13)$$

Eş. 3.10'daki periyodik potansiyelleri kapsayan integraller dört kategoriye ayrılabilir:

1. Konum-üstü integrali: Potansiyel ve her iki yörünge aynı atomik konum üzerinde toplanır.
2. İki-merkez integrali: Potansiyel ve bir yörünge aynı atomik konum üzerinde toplanır. Diğer yörünge farklı bir konumdadır.
3. Üç-merkez integrali: Potansiyel ve yörüngelerin hepsi farklı atomik konumlar üzerinde toplanır.
4. Dördüncü kategori aynı atomik konumlar üzerinde yörüngeler olduğu zaman oluşur. Fakat potansiyel farklı atom üzerindedir. Bu kategori iki-merkez ve üç-merkez integralinin her ikisi ile özellikleri paylaşır. Fakat aslında konum-üstü koşulları için bölgesel çevre düzeltmesidir. Bu kategori Slater-Koster tarafından göz ardı edilmiştir. Fakat bu formalizm daha sonra Mercer ve Chou tarafından keşfedilmiştir [54].

İki-merkez yaklaşımında, sadece devam ettirdiğimiz potansiyel enerjinin parçası, üzerinde atomik yörüngeler konumlanmış iki atom üzerinde konumlanmış küresel potansiyellerin toplamıdır. Artık integral, sadece atomik yörüngeler ve atomlar arasındaki vektör ile uyumlu olan, aynı simetriye sahip Löwdin fonksiyonlarına bağlıdır. Bu nedenle Hamiltonyen matris elemanları,

$$H_{i\alpha j\beta}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \int d^3r \psi_{i\alpha}^*(\vec{r} - \vec{R}_i) H_{2m} \psi_{j\beta}(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (3.14)$$

$$H_{i\alpha j\beta}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)} F_{\alpha\beta}(\vec{R}_{ij}) K_{\alpha\beta}(k, l, m) \quad (3.15)$$

şeklinde yazılabilir. Eş. 3.14'deki H_{2m} , iki-merkez yaklaşımı içerisindeki Hamiltonyendir. Eş. 3.15'deki matris elemanları, sadece atomlar arası mesafe $R_{ij} = |\vec{R}_i - \vec{R}_j|$ 'ye bağlı olan $F_{\alpha\beta}$ ve doğrultu kosinüsleri (k, l, m) 'ye açısal momentumun bağıllığını içeren $K_{\alpha\beta}$ 'dan oluşmaktadır [52].

Bu problem üzerinde çalışanlar iki-merkez integrallerine kıyasla üç merkez-integrallerinin önemsiz olduğunu farz etmişlerdir. Bu kesinlikle doğru değildir. Ancak iki-merkez integrallerinden kesinlikle daha küçüktürler.

Dik sıkı-bağ yönteminin standart formlarında yapılmış yaklaşımlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

1. Toplam enerji, tek elektron bant enerjilerinin toplamı ve eş potansiyellerin toplamı şeklinde iki parçaya ayrılır.
2. Hamiltonyen matris elemanları sadece iki atom arasındaki vektöre bağlı olarak alınır (İki-merkez yaklaşımı).
3. Ortogonal baz fonksiyonlarının bir takımı olduğu farz edilir.
4. Kendiyle tutarlılığı ihmal edilir.

3.1.2. p -Bant Hamiltonyen matris elemanlarının hesaplanması

Eğer L_z bazında çalışılıyorsa, Eş. 3.15'deki $F_{\alpha\beta}$ ve $K_{\alpha\beta}$ 'nin fiziksel yorumlanması kolaydır. z -ekseni boyunca uzanan atomik konumlar (i, j) üzerinde $\alpha = (1, m)$ ve $\beta = (1, m')$ şeklinde herhangi iki p -yörüngesi göz önüne alınsın. Şekil 3.1'de de tasvir edilen bu durum *standart konfigürasyon* olarak bilinir. Silindirik simetri ile Slater-Koster matrisi köşegendir. p -bant yörüngeleri $l = 1$ ise $2l + 1 = 3$ olduğundan dolayı K , 3×3 'lük bir matrisdir. Hibritleşmemiş s, p, d yörüngeleri için işlem

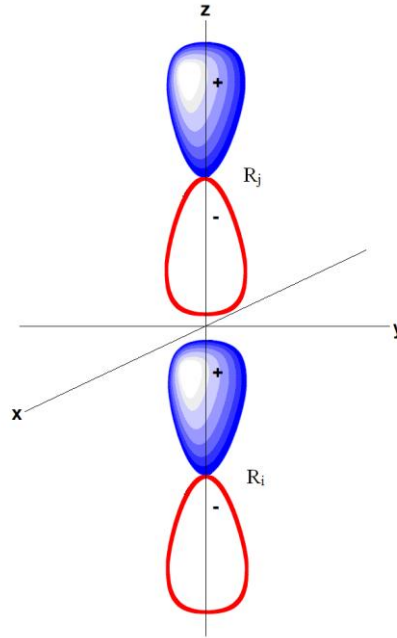
yapıldığında K , 9×9 'luk bir köşegen matris olacaktır. K 'daki köşegen dışı terimlerin de eklenmesiyle yörüngeler arasındaki hibritleşme de dahil edilebilir.

$$K = \begin{pmatrix} pp\pi & 0 & 0 \\ 0 & pp\pi & 0 \\ 0 & 0 & pp\pi \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

Eş. 3.15'de $F_{\alpha\beta}(R_{ij})$ 'nin fonksiyonel formu için seçim serbestliği vardır. Kolaylık açısından,

$$F_{\alpha\beta} = e^{-qR_{ij}} \quad (3.17)$$

şeklinde seçilebilir. Eş. 3.17'deki q , ab-initio uygunluk parametresidir.



Şekil 3.1. z -ekseni boyunca uzanan (i, j) atomları üzerindeki iki p_z yörüngesi

z -ekseni boyunca uzanan atomlar üzerindeki p -yörüngeleri düşünüldüğünde,

$$H_{i\alpha j\beta}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \int d^3r \psi_{i\alpha}^*(\vec{r} - \vec{R}_i \hat{z}) H_{2m} \psi_{j\beta}(\vec{r} - \vec{R}_j \hat{z}) \quad (3.18)$$

$$H_{i\alpha j\beta}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)} e^{-qR_{ij}} K_{\alpha\beta} \quad (3.19)$$

şeklinde Hamiltonyen matris elemanlarına sahip olunur.

Tez dahilinde detayına girilmemekle birlikte, p-yörüngelerinin z-ekseninde yer almadığı genel Hamiltonyen'in,

$$H_{i\alpha j\beta}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)} e^{-qR_{ij}} \vec{\alpha}^\dagger e^{i\phi_{ij} L_z} M_y e^{i\theta_{ij} L_z} M_y^\dagger K M_y e^{-i\theta_{ij} L_z} M_y^\dagger e^{-i\phi_{ij} L_z} \vec{\beta} \quad (3.20)$$

biçiminde olduğu gösterilebilir. Buradaki M_y , L_z bazında yazılan $\hat{L}_y$ operatörünün öz durumları olan sütunların matrisidir. α ve β , yörüngelerin L_z temsilidir. Tipik olarak bunlar, ya küresel harmonikler ya da gerçek yörüngeler (örneğin, p_x, p_y, p_z) olacaktır. Hesaplama için önceki durum önemsizdir. Çünkü $\vec{\alpha}$ ve $\vec{\beta}$ birim vektörlerdir. Gerçek yörüngelerin kullanılması durumunda anlaşılması kısmen daha zordur.

Kolaylık için köşegen matrisleri Eş. 3.21 ve Eş. 3.22'de verilmiştir.

$$\Phi_{ij} = \begin{pmatrix} e^{i\phi_{ij}} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\phi_{ij}} \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

$$\Theta_{ij} = \begin{pmatrix} e^{i\theta_{ij}} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\theta_{ij}} \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

Bunun yanı sıra dönüşüm matrisi

$$U_{ij} = M_y \Theta_{ij} M_y^\dagger \Phi_{ij} \quad (3.23)$$

şeklinde verilir. Eş. 3.25, Eş. 3.26 ve Eş. 3.27'ye göre Eş. 3.24,

$$H_{i\alpha j\beta}(\vec{k}) = \sum_{R_j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)} e^{-qR_{ij}} \vec{\alpha}^\dagger U_{ij}^\dagger K U_{ij} \vec{\beta} \quad (3.24)$$

ile verilir.

Keyfi açısal momentum için Eş. 3.20'yi uygulamak kolaydır. Çünkü matrislerin çoğu köşegendir. En zor kısmı, benzer dönüşüm M_y 'i hesaplamaktır. Bu da L_y 'nin kurulmasıyla ve bant-Hermityen matrislerini köşegenleştiren LAPACK-ZHBEV kodu [56] ile elde edilir. K 'nın sadece m kuvantum sayısında köşegen olduğu, l 'de köşegen olmadığı unutulmamalıdır. $ll'm = (-1)^{l+l'} (l'lm)$ kuralına uyan $l \neq l'$ ve $m = m'$ için sıfırdan farklı matris elemanları vardır. Örneğin, *spd* hibrit yörüngeleri için K matrisi,

$$K = \begin{pmatrix} ss\sigma & 0 & -sp\sigma & 0 & 0 & 0 & sd\sigma & 0 & 0 \\ 0 & pp\pi & 0 & 0 & 0 & -pd\pi & 0 & -pd\pi & 0 \\ sp\sigma & 0 & pp\sigma & 0 & 0 & 0 & -pd\sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & pp\pi & 0 & -pd\pi & 0 & -pd\pi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & dd\delta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & pd\pi & 0 & pd\pi & 0 & dd\pi & 0 & 0 & 0 \\ sd\sigma & 0 & pd\sigma & 0 & 0 & 0 & dd\sigma & 0 & 0 \\ 0 & pd\pi & 0 & pd\pi & 0 & 0 & 0 & dd\pi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & dd\delta \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

şeklinde bir 9×9 'luk matris ile verilmektedir.

3.2. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), çok parçacıklı sistemlerin elektronik yapısını incelemek için fizikte ve kimyada kullanılan, oldukça popüler kuvantum mekaniksel bir modelleme yöntemidir.

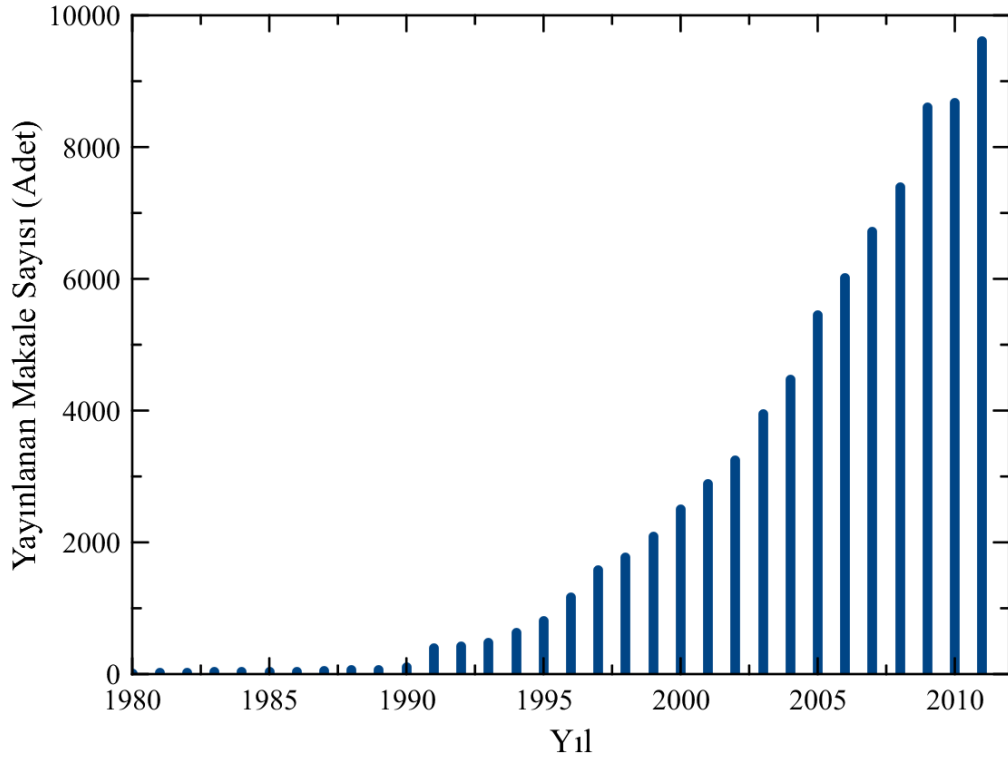
Hartree-Fock yaklaşımında [58], Slater determinantıyla taban durum dalga fonksiyonu yaklaşık olarak belirlenir.

$$\psi_{HF}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (3.26)$$

DFT’de ise temel mantık, Hartree-Fock yaklaşımında kullanılan çok-elektron dalga fonksiyonu yerine, elektron yoğunluğu aracılığıyla N tane birbiriyle etkileşen elektrondan oluşan sistemi tanımlamaktır. Hartree-Fock yaklaşımında 3N serbestlik derecesi bulunurken DFT’de ise sistemin temel değişkeni sadece uzaysal koordinatlara (x, y ve z) bağlıdır. Ayrıca, Hartree-Fock teorisi gibi karmaşık çok-elektron dalga fonksiyonuna dayalı yöntemlere kıyasla DFT’nin hesaplama maliyetleri daha düşüktür.

Bu bölümde DFT’nin zamanla gelişiminden ve bu gelişimine katkıda bulunan teorilerden kısaca bahsedilecektir. İlk defa 1927 yılında Thomas ve Fermi [59, 60] tarafından elektronik enerjinin, elektron yoğunluğunun fonksiyonu olarak ifade edilmesiyle DFT’nin tarihsel gelişiminin başladığını söyleyebiliriz. Tek-elektron yörüngelerine başvurmaksızın elektron yoğunluğu için diferansiyel bir denklem türetmişlerdir. DFT’nin kavramsal kökeni Thomas-Fermi modelidir. Ancak teorik olarak kuruluşu 37 yıl sonra 1964’te Hohenberg ve Kohn’un önerdiği iki teori [61] ile sağlanmıştır. Ayrıca Walter Kohn 1998 yılında, DFT ile ilgili yaptığı bu çalışmalardan ötürü Kimya alanında Nobel Ödülü ile ödüllendirilmiştir. Şekil 3.2’de,

yıllara göre yayınlanmış, içerisinde DFT kelimesi geçen yayın sayısının dağılımı verilmiştir.



Şekil 3.2 İçerisinde “Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi” kelimesi geçen yayınların yıllara göre dağılımı. Veriler Web of Science (ISI) veritabanından alınmıştır

3.2.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı

1926 yılında, Schrödinger maddenin kuvantum durumunu tanımlamak için bir denklem formüle etmiştir. Çekirdek ve elektronlar sistemi için zamandan bağımsız çok parçacık Schrödinger denklemi,

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_j, \dots) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_j, \dots) \quad (3.27)$$

şeklindedir. Buradaki H , Hamiltonyen ve Ψ , elektronik $(\vec{r})$ ve çekirdeksel $(\vec{R})$ koordinatları cinsinden yazılan dalga fonksiyonudur. E özdeğeri sistemin toplam

enerjisine karşılık gelmektedir. Birbirleriyle etkileşen elektronlar ve çekirdekten oluşan sistem için çok parçacık Hamiltonyeni

$$H = \sum_{\vec{r}_i} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\vec{R}_j} \frac{1}{2M_j} \nabla_j^2 + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.28)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikte, $\vec{r}_i$, i. elektronun konumunu, Z_j , M_j ve $\vec{R}_j$ sırasıyla j. çekirdeğin yükünü, kütesini ve konumunu temsil etmektedir. Birinci ve ikinci terimler sırası ile elektronların ve çekirdeğin kinetik enerjisini temsil etmektedir. Kalan üç terim ise sırasıyla elektron-elektron, elektron-çekirdek ve çekirdek-çekirdek Coulomb etkileşmelerinin potansiyel enerjilerine karşılık gelmektedir.

Prensipite, Eş. 3.27 ve Eş. 3.28, boyutlarına bakmaksızın herhangi bir fiziksel sistem için uygulanabilir. Ancak pratikte ise, birbirleriyle etkileşen pek çok parçacık içeren gerçek sistemler için bu problemin tam çözümü neredeyse imkânsızdır. Çünkü sistemdeki tüm parçacıkların hareketi birbirleriyle eşleştirilir. Bundan dolayı çok-parçacık Schrödinger denklemini basitleştirmek için teorik yaklaşımlar geliştirilmiştir.

Born-Oppenheimer yaklaşımı [62] çekirdek ve elektron arasındaki büyük kütle farkı ve buna bağlı olarak elektronların çekirdekten çok daha hızlı hareket etmesinden yararlanarak enerji ve dalga fonksiyonunun hesaplanmasını basitleştirir. Sonuç olarak elektronlar, yavaş hareket eden çekirdeğe göre dağılımlarını hızlıca tekrar ayarlarlar. Born-Oppenheimer yaklaşımı, elektronik harekete göre çekirdeksel konumlarının sabit olduklarını varsayar. Çekirdek, Newton'un hareket denklemlerini sağlayan klasik parçacıklar olarak düşünülür. Bu nedenle çekirdek ve elektronların hareketini eşleştirmek mümkündür. Diğer bir deyişle, sistemin dalga fonksiyonu elektronik ve çekirdeksel bileşenler olarak ikiye ayrılabilir:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_{elektron}(\vec{r}, \vec{R}) \times \Psi_{çekirdek}(\vec{R}) \quad (3.29)$$

Bu yaklaşımı kullanarak çok parçacık problemi iki kısma ayrılabilir. Kararlı bir çekirdeksel konfigürasyon için Schrödinger denkleminin elektronik kısmı

$$H_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (3.30)$$

şeklinde yazılabilir. Buradaki Ψ_{el} , elektronik dalga fonksiyonudur. Elektronik Hamiltonyen H_{el} , yalnızca sabitlenmiş çekirdek konumları $\vec{R}_j$ 'ye bağlıdır.

$$H_{elektron} = -\sum_{\vec{r}_i} \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.31)$$

Eş. 3.30 ve Eş. 3.31'in çözümleri sistemin toplam enerjisi E_{el} 'yi çekirdeksel koordinatlar olan $\vec{R}_j$ 'nin fonksiyonu olarak verir. Bu, sabitlenmiş çekirdeksel konumlar için elektronların onların taban durumunda oldukları varsayar. Bu elektronik fonksiyonlar, Schrödinger denkleminin çekirdeksel bileşeni için potansiyel hesaplamada kullanılabilir. Çekirdek, elektronik taban durumun potansiyel enerji yüzeyinde hareket eder ve elektronlar da adiyabatik olarak çekirdeksel hareketi takip ederler.

3.2.2. Thomas-Fermi modeli

Thomas ve Fermi, bir sistemin elektronik enerjisinin elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade edilebileceğini önermişlerdir [59, 60]. Bu tasarıya göre, kinetik, değiş tokuş ve korelasyon katkıları homojen elektron gazı modelinden kurgulanabilir. Fakat konuma bağlı olmalıdır. Burada elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$, baş değişkendir ve

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.32)$$

şeklinde verilir. Sistemin elektron yoğunluğuna bağlı toplam enerjisi $E_{TF}[\rho(\vec{r})]$ ile ifade edilir ve matematiksel olarak,

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = C_F \int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.33)$$

ifadesi ile verilir. Eş. 3.33'deki ilk terim homojen elektron gazı ile ilişkilendirilmiş elektronik kinetik enerjidir. Buradaki hali, homojen elektron gazının kinetik enerji yoğunluğu $t_0[\rho(\vec{r})]$ 'ın integralinin alınmasıyla elde edilebilir.

$$T^{TF}[\rho(\vec{r})] = \int t_0[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.34)$$

Eş. 3.34'deki $t_0[\rho(\vec{r})]$, serbest elektron enerji durumlarının tümünün Fermi dalga vektörü $k_F = [3\pi^2 \rho(\vec{r})]^{1/3}$ 'e kadar toplanmasıyla elde edilir.

$$t_0[\rho(\vec{r})] = \frac{2}{8\pi^3} \int \frac{k^2}{2} n_k d\vec{k} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{k_F} k^4 dk \quad (3.35)$$

Eş. 3.35'deki n_k , ters örgüdeki durumların yoğunluğudur. Bu, Eş. 3.33'de

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \text{ katsayısı ile verilen formda sonuçlanır. Eş. 3.33'deki ikinci terim,}$$

çekirdek ve elektronlar arasındaki klasik elektrostatik çekim enerjisidir. Bu terimdeki $v_{ext}(\vec{r})$, çekirdekten kaynaklanan statik Coulomb potansiyelidir.

$$v_{ext}(\vec{r}) = - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (3.36)$$

Son olarak, Eş. 3.33'deki son terim sistemin elektron-elektron etkileşmelerini temsil etmektedir. Thomas-Fermi modelinde, bu terim sadece elektronlar arasındaki klasik Coulomb itme enerjisini içermektedir. Bu enerji aynı zamanda Hartree enerjisi olarak da bilinir.

Sistemin taban durum yoğunluğu ve enerjisini elde etmek için Eş. 3.33 ile verilen Thomas-Fermi enerji fonksiyonu, korunumlu elektronların toplam sayısı N 'nin sınırlanmasıyla küçültülebilir. Eş. 3.33'e Euler-Lagrange yönteminin uygulanmasıyla Eş. 3.37'deki kararlılık şartına ulaşılır.

$$\delta \left\{ E_{TF} \left[\rho(\vec{r}) \right] - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right\} = 0 \quad (3.37)$$

Eş. 3.37, Thomas-Fermi denklemleri diye bilinen denklemleri verir:

$$\frac{5}{3} C_F \rho(\vec{r})^{2/3} + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \mu = 0 \quad (3.38)$$

Eş. 3.38 taban durum yoğunluğunu elde etmek için doğrudan çözülebilir.

Thomas-Fermi teorisi bazı zorluklardan zarar görmektedir. Atomlar arasındaki bağlanmayı öngörmez. Dolayısıyla moleküller ve katılar bu teoride yer almaz. Hatanın temel kaynağı, kinetik enerji için basit, ilkel bir yaklaşım olmasıdır. Kinetik enerji, sistemin toplam enerjisinin önemli bir kısmını temsil etmektedir ve bu yüzden küçük hatalar dahi büyük yanlışlarla karşılaşmak için yeterlidir. Diğer bir eksiklik ise, klasik olarak ele alınmış elektron-elektron etkileşmelerinin aşırı basitleştirilmesidir. Bu yüzden değiş-tokuş etkisi gibi kuvantum mekaniksel etkilerde hesaba katılmaz.

Thomas-Fermi teorisinin başlangıcından kısa bir süre sonra Dirac, homojen elektron gazına dayalı değiş-tokuş etkileşimi için bir yaklaşım geliştirmiştir [63]. Sonuçta oluşan formül oldukça basittir:

$$E_x \left[\rho(\vec{r}) \right] = -C_x \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (3.39)$$

Eş. 3.39'daki C_x katsayısı,

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (3.40)$$

ile verilir.

Değiş-tokuş etkileşimi Eş. 3.39'daki gibi ele alındığında teori, Thomas-Fermi-Dirac modeli şeklinde adlandırılır. Korelasyon da, homojen elektron gazından türetilen herhangi bir yerel yaklaşım kullanılarak kolaylıkla teoriye dahil edilebilir. Yaygın olarak kullanılanlardan bir tanesi Wigner tarafından önerilmiştir [64]:

$$E_c \left[\rho(\vec{r}) \right] = -0.056 \int \frac{\rho(\vec{r})^{4/3}}{0.079 + \rho(\vec{r})^{1/3}} d\vec{r} \quad (3.41)$$

Thomas-Fermi modeli bu haliyle çok basit kalmıştır. Bunun temel sebebi, elektronların kinetik enerjisi için kullanılan yaklaşımın, bağlı durumları doğrulamadaki yetersizliğidir. Ancak, DFT'nin sonraki gelişimi için oluşturduğu temel küçümsenemez.

3.2.3. Hohenberg-Kohn teoremleri

Thomas-Fermi yaklaşımı, enerjinin özellikle elektron yoğunluğu cinsinden ifade edilebileceği umudu ile geliştirilmişti. Ancak, bu düşünce 1964 yılına kadar biraz

sezgisel olarak kalmıştı. 1964 yılında Hohenberg ve Kohn, güvenilir matematiksel temellere dayalı iki teoremi Thomas-Fermi modeline dahil etmişlerdir [61].

1. Teorem

Küçük bir sabit eklenerek, elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ ile harici potansiyel $v_{dış}(\vec{r})$ saptanır.

$v_{dış(1)}(\vec{r})$ ve $v_{dış(2)}(\vec{r})$ şeklinde iki farklı harici potansiyelin olduğunu farz edelim.

Öyle ki onlar aynı taban durum elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ 'ye denk düşmektedirler.

$H_1 = T + V_{dış(1)} + V_{ee}$ Hamiltonyeninin taban durum dalga fonksiyonu olarak Ψ_1 'yi ve taban durum enerjisi olarak $E_1 = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle$ 'i düşünelim. $H_2 = T + V_{dış(2)} + V_{ee}$ Hamiltonyeninin taban durum dalga fonksiyonu olarak Ψ_2 'yi ve taban durum enerjisi olarak $E_2 = \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle$ 'yi düşünelim. Buradan, farklı Hamiltonyenlerin farklı taban durum dalga fonksiyonlarına karşılık geldiği farz edilmiştir. Yani, $\Psi_1 \neq \Psi_2$ 'dir. Varyasyon ilkesi uygulanırsa,

$$E_1 < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | H_1 - H_2 | \Psi_2 \rangle \quad (3.42)$$

$$= E_2 + \int \rho(\vec{r}) \left[v_{dış(1)}(\vec{r}) - v_{dış(2)}(\vec{r}) \right] d\vec{r} \quad (3.43)$$

elde edilir. Benzer olarak,

$$E_2 < \langle \Psi_1 | H_2 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | H_2 - H_1 | \Psi_1 \rangle \quad (3.44)$$

$$= E_1 - \int \rho(\vec{r}) \left[v_{dış(1)}(\vec{r}) - v_{dış(2)}(\vec{r}) \right] d\vec{r} \quad (3.45)$$

elde edilir.

Buna bağı olarak iki eşitsizliğin eklenmesiyle,

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1 \quad (3.46)$$

sonucuna varılır. Ancak, burada bir çelişki bulunmaktadır ve şu sonuç ortaya çıkmaktadır: Küçük bir ilave sabit ile birbirlerinden ayrılmadıkça taban durum için aynı elektron yoğunluğuna karşılık gelen iki farklı harici potansiyel olamaz.

2. Teorem

Taban durum enerjisi varyasyonel olarak elde edilebilir: Toplam enerjiyi küçülten yoğunluk, tam taban durum yoğunluğudur.

$\rho(\vec{r})$, $v_{dış}(\vec{r})$ 'yi belirler, N ve $v_{dış}(\vec{r})$, H 'i ve dolayısıyla Ψ 'yi belirler. Sonuçta bu, Ψ 'nin $\rho(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyonu olduğu anlamına gelir. Bu yüzden herhangi bir O operatörünün beklenen değeri $\rho(\vec{r})$ 'nin fonksiyonudur. Örneğin,

$$O[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi[\rho(\vec{r})] | O | \Psi[\rho(\vec{r})] \rangle \quad (3.47)$$

şeklindedir.

Kendi potansiyeli $v'_{dış}(\vec{r})$ ve dalga fonksiyonu Ψ' 'nü tanımlayan $\rho'(\vec{r})$ 'ye sahip olduğumuzu farz edelim. Daha sonra harici potansiyel $v_{dış}$ ve ona karşılık gelen $\rho(\vec{r})$ 'ye sahip sistem için Ψ' bir deneme fonksiyonu olarak alınabilir. Böylece,

$$\langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | T | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | V_{ee} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | V_{dış} | \Psi' \rangle = E[\rho'(\vec{r})] \geq E[\rho(\vec{r})] \quad (3.48)$$

varyasyon tartışmasına dayanır.

3.2.4. Kohn-Sham formülasyonu

Hohenberg-Kohn teoremleri son derece etkili olmasına rağmen, pratikte bir sistemin taban durum yoğunluğunu hesaplamak için bir gidişat yolu sunmamaktadır. Hohenberg ve Kohn'un, DFT'de yeni ufuklar açan yayınlarından yaklaşık bir yıl kadar sonra Kohn ve Sham (KS) DFT hesaplamalarını uygulamak için basit bir yöntem keşfetmişlerdir [65]. Elektron yoğunluğunun dalga fonksiyonu yerine baş değişken olmasından dolayı, birbiriyle etkileşmeyen sistemler gibi, kolaylıkla çözülen sistemlerden elde edilen yörüngelerden elektron yoğunluğu kurulabilir. Kohn-Sham formülasyonu, elektronların etkin bir tek parçacık KS potansiyeli $v_{KS}(\vec{r})$ 'de hareket ettikleri hayali, birbiriyle etkileşmeyen bir sistem üstüne gerçek bir potansiyel ile tamamen etkileşen sistemi eşleyerek merkezde toplar. Kohn-Sham yöntemi daha kesindir. Çünkü gerçek sistem gibi aynı taban durum elektron yoğunluğu sağlar. Hesaplamayı büyük oranda kolaylaştırır.

Öncelikle ikinci Hohenberg-Kohn teoremindeki gibi varyasyonel problem düşünülür. Çok elektronlu sistemin taban durum enerjisi, korunumlu olan elektronların sayısı N 'in sınırlı olmasına bağlı enerji fonksiyonunun minimize edilmesiyle elde edilebilir.

$$\delta \left[F[\rho(\vec{r})] + \int v_{dış}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} - \mu \left(\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right) \right] = 0 \quad (3.49)$$

Eş. 3.49'daki $F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})]$, genel geçer fonksiyon olarak isimlendirilir. Çünkü harici potansiyellere bağlı değildir. Euler denklemi,

$$\mu = \frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{dış}(\vec{r}) \quad (3.50)$$

eşitliği ile verilmektedir. Bu eşitlikteki μ , korunumlu N 'nin sınırlılığı ile ilgili Lagrange çarpanıdır. Kohn-Sham'ın temel düşünceleri, kinetik enerjinin kesin bir şekilde tanımlanabildiği bir sistem kurmaktır. Çünkü bu, Thomas-Fermi teorisinde önemli bir problem idi. Bu problem elektronların birbirleriyle etkileşmedikleri sisteme başvurarak aşılmıştır. Bu tipte bir sistem için karşılık gelen taban durum dalga fonksiyonu Ψ_{KS} , tek parçacık yörüngeleri $\psi_i(\vec{r}_i)$ 'nin determinantı ile tam olarak verilir:

$$\Psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N)] \quad (3.51)$$

Daha sonra genel geçer fonksiyon $F[\rho(\vec{r})]$ üç parçaya ayrılmıştır. Bunlardan ilk ikisi tam bir şekilde bilinir ve enerjinin önemli bir kısmını oluşturur. Üçüncüsünde ufak bilinmeyen bir nicelik bulunmaktadır.

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{dt}[\rho(\vec{r})] \quad (3.52)$$

Eş. 3.52'deki $T_s[\rho(\vec{r})]$, $\rho(\vec{r})$ yoğunluğunun birbirleriyle etkileşmeyen elektron gazının kinetik enerjisidir. $E_H[\rho(\vec{r})]$, elektronların Hartree enerjisidir ve

$$v_{dt}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{dt}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.53)$$

eşitliği ile verilmektedir. Eş. 3.52'deki son terim $E_{dt}[\rho(\vec{r})]$ ise değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Kesin ve birbirleriyle etkileşmeyen kinetik enerjiler arasındaki farklılığı içermektedir. Kohn-Sham yönergesinde Euler denklemi,

$$\mu = \frac{\delta T_s [\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{KS}(\vec{r}) \quad (3.54)$$

halini alır. Buradaki etkin KS potansiyeli $v_{KS}(\vec{r})$,

$$v_{KS}(\vec{r}) = v_{dış}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{dt}(\vec{r}) \quad (3.55)$$

ile verilir. Bu eşitlikteki Hartree potansiyeli $v_H(\vec{r})$,

$$v_H(\vec{r}) = \frac{\delta E_H [\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (3.56)$$

şeklinde ve değiş-tokuş korelasyon potansiyeli $v_{dt}(\vec{r})$,

$$v_{dt}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{dt} [\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.57)$$

şeklindedir.

Kohn-Sham teorisinde, birkaç potansiyel terimi v_{KS} 'yi oluşturmak için yeniden düzenlenmiştir. Bu yüzden yoğunluk, doğru taban durum yoğunluğu ile aynı olan hayali birbiriyle etkileşmeyen Kohn-Sham sistemi çözüldüğü zaman elde edilir. Taban durum yoğunluğu, sırasıyla N adet tek-elektron Schrödinger denkleminin çözülmesiyle elde edilir.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.58)$$

Eş. 3.58'deki ε_i , N tek parçacık durumları $\psi_i(\vec{r})$ 'nin ortonormalliğine karşılık gelen Lagrange çarpanlarıdır. Yoğunluk,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.59)$$

eşitliğinden kurulur. Buna bağlı olarak birbiriyle etkileşmeyen kinetik enerji terimi $T_s[\rho(\vec{r})]$,

$$T_s[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.60)$$

ile verilir.

$v_{KS}(\vec{r})$ 'nin değiş-tokuş korelasyonu ve Hartree potansiyelleri vasıtasıyla yoğunluğa bağlı olmasından dolayı Kohn-Sham denklemleri Hartree-Fock yöntemindeki gibi kendiyle tutarlı bir şekilde çözülmesi gerekir. Kinetik enerjiyi kesin bir şekilde ele almada, Lagrange katsayılarını elde etmek için N denklemleri Kohn-Sham teorisinde çözülmelidir. Kohn-Sham yönteminin avantajı, artan N ile birlikte sistemin karmaşıklığının artmasına rağmen problemin daha da zorlaşmamasıdır. Yalnızca çözülmesi gereken tek parçacık denklemleri artar.

Prensipite Kohn-Sham teorisine kesin olmasına rağmen pratikte, bilinmeyen değiş-tokuş korelasyon fonksiyonu $E_{dt}[\rho(\vec{r})]$ 'den dolayı yaklaşımdır. $E_{dt}[\rho(\vec{r})]$ 'nin üstü kapalı bir tanımı,

$$E_{dt}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})] \quad (3.61)$$

ile verilebilir. Buradaki, $T[\rho(\vec{r})]$ ve $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$ sırasıyla tam kinetik ve elektron-elektron etkileşim enerjileridir. Kohn ve Sham'ın hedefi, mümkün olduğu kadar, birbiriyle etkileşmeyen sistemin toplam enerjisine bilinmeyen katkıyı elde etmek içindi. Bu aslında değiş-tokuş korelasyon enerjili durumdur. Ancak pek çok sistemin bağlanma enerjisinin $E_{dis}[\rho(\vec{r})]$ ile yaklaşık olarak aynı boyutta olmasından dolayı önemli bir katkıdır. Bu yüzden değiş-tokuş ve korelasyonun kesin bir tanımı, bağlanma özelliklerinin tahmini için çok önemlidir.

3.2.5. Değiş-tokuş korelasyon yaklaşımları

DFT, taban durum özelliklerini tam olarak yansıtan bir teori olmasına rağmen DFT'nin pratik uygulamaları, Pauli dışarlama ilkesi ve Coulomb potansiyeli etkilerini tanımlayan, belirsiz değiş-tokuş korelasyon potansiyelinin belirlenmesi için çeşitli yaklaşımlara dayalı olmalıdır. Eğer değiş-tokuş korelasyon potansiyeli kesin ve tam bir şekilde elde edilirse, çok parçacık problemi tam bir şekilde çözülebilir.

Değiş-tokuş korelasyon fonksiyonlarının tümü aşağıdaki şekilde genel bir formda yazılabilir.

$$E_{dis}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{dis}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.62)$$

Eş. 3.62'deki $\varepsilon_{dis}(\vec{r})$, değiş-tokuş korelasyon enerji yoğunluğuna karşılık gelmektedir.

DFT'de, değiş-tokuş korelasyon fonksiyonları bölgesel etkenlerin sayısı ve çeşidiyle ilgili olarak farklı seviyelerde yaklaşıklık sergileyebilir [66]. Bunlardan en basit olanı, sadece bölgesel elektron yoğunluğunun düşünüldüğü yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)'dır. Bu yaklaşımın içerisine elektron spini de dahil edildiğinde yerel spin-yoğunluk yaklaşımı (LSDA) elde edilir. Genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı (GGA)

gibi daha yüksek seviyede yaklaşımlarda, elektron yoğunluğunun gradyanı $\nabla\rho(\vec{r})$ de hesaplamaya dahil edilir. LDA'ya benzer şekilde GGA'ya da elektron spini dahil edildiğinde, genelleştirilmiş spin-gradyant yaklaşımı (SGGA) elde edilir. Ayrıca GGA sonuçlarından daha kesin sonuçlar veren meta-GGA (MGGA) yaklaşımı geliştirilmiştir. MGGA yaklaşımında, elektron yoğunluğunun ikinci türevi (Laplace operatörü) de yaklaşıma dahil edilmiştir.

Bu bölümde temel LDA ve GGA'dan kısaca bahsedilmiştir. Bu tez çalışmasındaki DFT hesaplamalarında, tek katman grafen yapılar için oldukça güzel sonuçlar veren LDA kullanılmıştır.

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

1951 yılında Slater, Hartree-Fock modeline benzer şekilde kinetik enerjinin ele alınacağı bir model önermiştir [67]. İlaveten elektron yoğunluğunun fonksiyonu olan $\nu_x[\rho(\vec{r})]$ şeklinde bir değiş-tokuş terimi de yerine konulmuştur. Slater'in tek-elektron değiş-tokuş potansiyelinin türetilmesinde, Kohn-Sham yöntemi izlenmiştir [65, 68].

k . dalga fonksiyonu üzerindeki potansiyeli temsil eden bir formda Hartree-Fock değiş-tokuş operatörünün yazılmasıyla başlanabilir:

$$\nu_{dış(k)}(\vec{x}) = -\sum_{k'=1}^N \int \frac{\psi_k^*(\vec{x})\psi_{k'}^*(\vec{x}')\psi_{k'}(\vec{x})\psi_k(\vec{x}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{x}' \psi_{k'}^*(\vec{x})\psi_k(\vec{x}) \quad (3.63)$$

Sonraki aşamada, serbest elektron gazındaki dalga fonksiyonları ile yaklaşık olarak değerlendirilebilen dalga fonksiyonlarını göz önünde bulundurarak bir yaklaşım ve basitleştirme elde edilir. Bu da bizi

$$v_{dış(k)}(\vec{r}) = -\frac{k_F(\vec{r})}{\pi} \left[1 + \frac{k_F^2(\vec{r}) - k^2}{2kk_F(\vec{r})} \right] \ln \left| \frac{k + k_F(\vec{r})}{k - k_F(\vec{r})} \right| \quad (3.64)$$

ifadesine götürür. Bu ifadedeki $k_F(\vec{r}) = (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{1/3}$ 'dir. Daha sonra $v_{dış(k)}$ 'nın dolu durum k üzerinden ortalaması alınırsa,

$$v_{exc}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{2\pi} (3\pi^2)^{1/3} \rho(\vec{r})^{1/3} \quad (3.65)$$

sonucuna ulaşılır. Bu sonuç asıl Slater değiş-tokuş potansiyelidir.

Elektron yoğunluğu düzeltmeleri, daha çok Fermi seviyesi yakınındaki elektronların yeniden dağılımı ile etkilendiği için Eş. 3.64'de $k = k_F(\vec{r})$ alınması uygundur. Ayrıca bu şekilde alınması, Fermi dağılımının tepesinde bir durum için etkin değiş-tokuş potansiyeli alınmasına eşdeğerdir. Bu da bizi

$$v_{exc}[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{\pi} (3\pi^2)^{1/3} \rho(\vec{r})^{1/3} \quad (3.66)$$

sonucuna götürür. Bu sonuç 1965 yılında Kohn ve Sham'ın türettiği değiş-tokuş potansiyeli ifadesidir [65]. Eş. 3.66, $2/3$ çarpanı kadar Slater'inkinden farklıdır. Ancak, Kohn ve Sham'ın 1965 yılında yayınladıkları yayında bu $2/3$ farklılığı ele alınmamıştır.

Model, $v_x[\rho(\vec{r})]$ 'nin $\rho(\vec{r})^{1/3}$ ile orantılı olmasından dolayı değiş-tokuş teriminin

$$-\frac{3}{2\pi} \alpha (3\pi^2)^{1/3} \rho(\vec{r}) \quad (3.67)$$

formunda yazıldığı $X\alpha$ metodu olarak bilinen hali alır. Buradaki α , Slater modeli için 1 ve Gáspár, Kohn ve Sham modelinde ise $2/3$ ’tür.

Eş. 3.67 yalnızca değiş-tokuş etkisini içermektedir. Bu değiş-tokuş potansiyeli ile birlikte Perdew ve Zunger’in korelasyon formülü [69] yaygın olarak kullanılmaktadır.

Genelleştirilmiş Gradyant Yaklaşımı (GGA)

Değiş-tokuş enerjisi için LDA kullanıldığında, gerçek elektron yoğunluğunun homojensizliği hesaba katılmaksızın her noktada, homojen elektron gazından elde edilmiş sonuç kullanılır. LDA, değiş-tokuş fonksiyonları içinde en basit yaklaşımdır. Homojen olmayan elektron yoğunluğuna sahip gerçek bir sistem için değiş-tokuş korelasyon enerjisi homojen elektron gazından önemli derecede farklılık gösterebilir. Bu nedenle, elektron yoğunluğunun gradyanı ve daha ileri boyutsal türevleri hesaplama için gerekli hale gelir.

Perdew ve diğer bazı araştırmacılar, GGA fonksiyonlarının geliştirilmesi için önemli katkılar sağlamışlardır [66, 69, 70-74]. Geliştirme faktörü olarak bilinen ve $F_{dış}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ şeklinde gösterilen analitik bir fonksiyon geliştirmişlerdir. Bu katkı ile elektron yoğunluğunun homojensizliği hesaba katılmış olur. LDA enerjisi,

$$E_{dış}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{dış}^{homojen}[\rho(\vec{r})] F_{dış}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.68)$$

aracılığı ile değiştirilir.

GGA geliştirme faktörü genellikle Seitz yarıçapı r_s ve boyutsuz indirgenmiş yoğunluk gradyanı $s(\vec{r})$ cinsinden yazılır.

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})} \right)^{1/3} \quad (3.69)$$

Seitz yarıçapı, Eş. 3.69'dan da görüldüğü üzere elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ 'ye bağlıdır.

$$s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(r)|}{2k_F(\vec{r})\rho(\vec{r})} \quad (3.70)$$

Eş. 3.70'deki k_F , Fermi dalga vektörüdür ve

$$k_F(\vec{r}) = \left(3\pi^2\rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (3.71)$$

ile verilir.

Günümüzde en popüler olan GGA fonksiyonu, Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) fonksiyonudur [70]. PBE fonksiyonu iki kısımdan oluşmaktadır: PBE değiş-tokuş fonksiyonu $E_{dış}^{PBE}$ ve PBE korelasyon fonksiyonu E_K^{PBE} . PBE değiş-tokuş fonksiyonu,

$$E_{dış}^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{dış}^{homojen}(\rho) F_{dış}(s) \quad (3.72)$$

ile verilmektedir. Buradaki $F_{dış}(s)$,

$$F_{dış}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \mu s^2/k} \quad (3.73)$$

şeklinde verilir. Buradaki $k = 0.804$ ve $\mu = 0.220$ 'dir. Buradaki değiş-tokuş enerjisi, spin-ölçekleme bağıntısına [75] uymaktadır.

$$E_{dış}^{PBE}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \frac{1}{2} E_{dış}^{PBE}[2\rho_\alpha] + \frac{1}{2} E_{dış}^{PBE}[2\rho_\beta] \quad (3.74)$$

PBE korelasyon enerji fonksiyonu ise,

$$E_K^{PBE}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) [\varepsilon_K^{\text{homojen}}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] \quad (3.75)$$

ile verilir. Buradaki yerel olmayan kısım $H(r_s, \zeta, t)$, yoğunluk gradyantını içeren t parametresine bağlıdır.

$$H = \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\} \quad (3.76)$$

Eş. 3.76'daki $\beta = 0.067$ ve $\gamma = 0.032$ 'dir ve diğer parametreler aşağıda verilmiştir:

$$\zeta = (\rho_\alpha - \rho_\beta) / \rho(r) \quad (3.77)$$

$$t = (\pi/4)^{1/2} (9\pi/4)^{1/6} \frac{2}{\phi(\zeta) r_s^{1/4}} \quad (3.78)$$

$$\phi(\zeta) = \frac{1}{2} \left[(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3} \right] \quad (3.79)$$

$$A = \frac{(\beta/\gamma)}{e^{-\varepsilon_C(r_s, \zeta)/\gamma \phi^3} - 1} \quad (3.80)$$

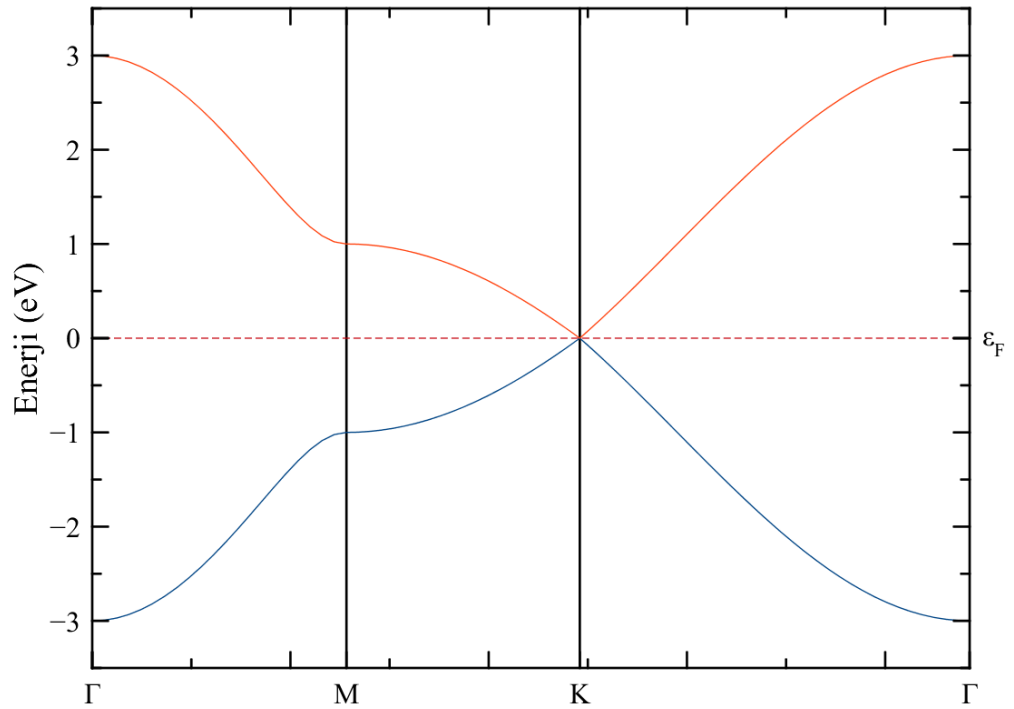
GGA, elektron yoğunluğunun gradyantını hesaba katmaktadır. Elektron yoğunluğu yavaşça değişen sistemler için GGA'nın LDA üstündeki gelişimi çeşitli çalışmalar [76-78] ile ispatlanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sıkı-Bağ Hesaplamaları

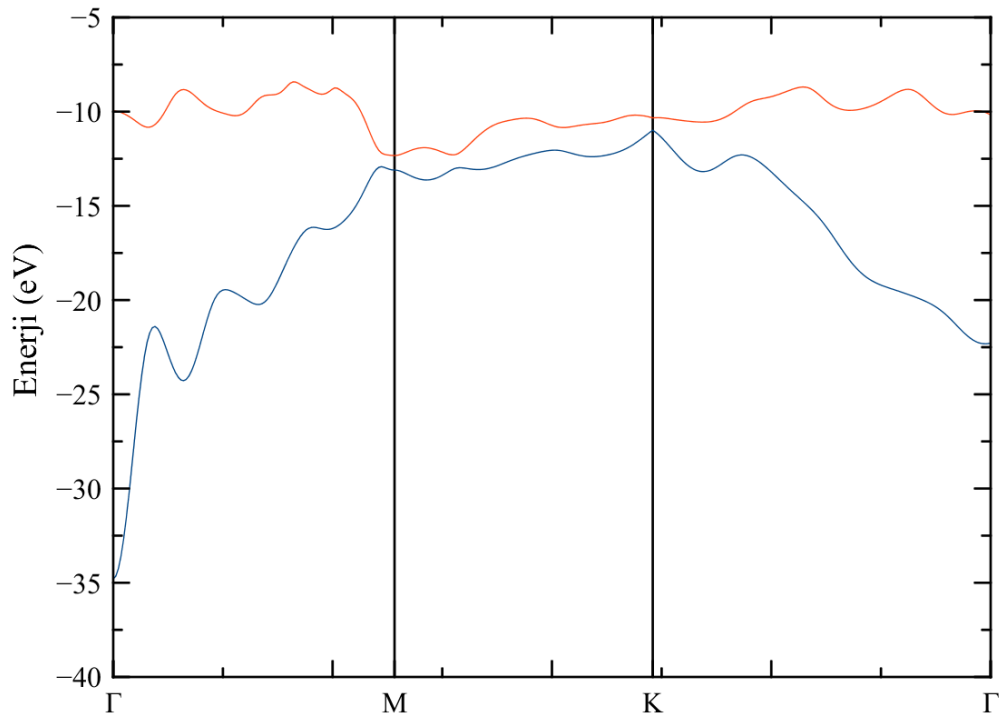
Çalışmanın bu bölümünde sıkı-bağ yöntemine dayalı TBPW kodu [79] kullanılarak armchair yapılı grafenlerin elektronik band yapısı hesaplamaları verilmiştir. Hesaplamalarda çok başarılı olmadığı görüldüğü için üzerinde çok fazla durulmayacaktır. Bu kod içerisinde bulunan sıkı-bağ modelinde en yakın komşu etkileşimleri göz önünde bulundurulmakta ve grafenin π bantları hesaplanmaktadır.

Grafenin birim hücrelerinde bulunan iki atom için bant yapısı hesaplanmış ve Şekil 4.1'deki grafik elde edilmiştir. Hesaplama Γ -M-K- Γ yolu üzerinde gerçekleştirilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere Dirac noktası olan K noktasında bantlar birbirini kesmektedir.



Şekil 4.1 Grafenin TBPW kodu ile elde edilmiş bant yapısı

Bu tez çalışmasında armchair kenar tipine sahip GNR'lerin kenardaki serbest kalan bağlarının etkisini azaltmak için Paladyum (Pd) atomu ile sonlandırılması amaçlanmıştır. Ancak TBPW ile bu amaca ulaşamayacağı görülmüştür. Bir diğer hususta kod içerisinde bulunan sıkı-bağ modelinin yalnızca en yakın komşu etkileşmelerini içeriyor olmasıdır. Sadece en yakın komşu atom etkileşmelerini düşünerek yapılan hesaplamalar, gerçek durumdan oldukça uzak kalacaktır. Şekil 4.2'de 32 atomlu bir armchair kenar tipli grafen için hesaplanmış bant profili görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere serbest bağların da etkisiyle bant profili oldukça dalgalıdır.

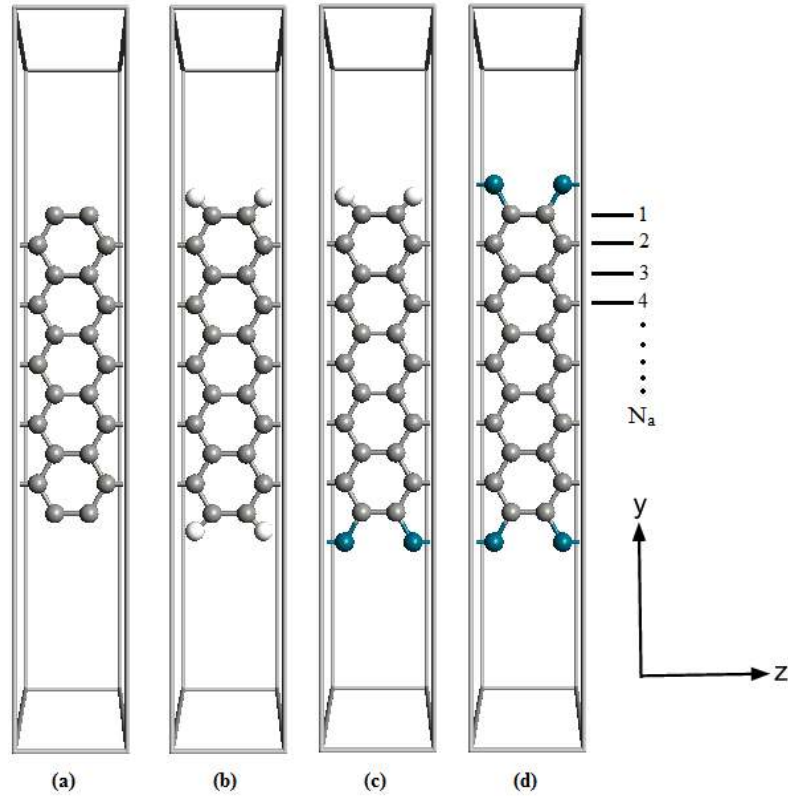


Şekil 4.2 32 C atomlu bir armchair grafen süper örgüsü için hesaplanmış bant yapısı

Burada kullanılan sıkı-bağ modelinin başarısızlıklarının ardından, günümüzde gerçeğine yakın, oldukça başarılı sonuçlar veren DFT hesaplamalarına geçilmiştir. Bundan sonraki bölümlerde asıl hesaplamaları içeren DFT sonuçlarına yer verilmiştir.

4.2. Yapı ve Hesaplama Detayları

Bu çalışmada armchair kenar şartına sahip grafen nanoşeritlerin farklı genişliklere ve Pd atomu ile kenarlarının sonlandırılmasına bağlı olarak, elektronik özelliklerindeki değişimler DFT kullanılarak incelenmiştir. Hesaplamaların tümü, QuantumWise tarafından geliştirilen Atomistix Toolkit-Virtual Nanolab (ATK-VNL) yazılımı [80] kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Değiş-tokuş korelasyon hesaplamaları için öncelikle Pd atomlarının spine bağlılığının olup olmadığı araştırılmıştır. Spine bağlı olmadığı sonucuna varıldıktan sonra ATK-VNL içerisinde bulunan, Perdew ve Zunger'in önerdiği LDA [69] kullanılmıştır. Spinden bağımsız olmasını gösteren sonuçlar Bölüm 4.4'de detaylı bir şekilde anlatılacaktır. Hesaplamalarda z-ekseni için periyodik sınır şartları ve x- ve y-eksenleri içinse vakum sınırlaması kullanılmıştır. Hassas sonuçlar elde etmek için enerji kesme değeri 100 Rydberg (Ry) seçilmiştir. Brillouin bölgesi entegrasyonu, Monkhorst-Pack [81] dahilinde $1 \times 1 \times 100$ 'lük düzgün bir k-noktası kafesi ile uygulanmıştır. Bütün atomlar tamamen gevşetilmiştir ve tüm atomlar üzerindeki maksimum kuvvet bileşenleri $0,005 \text{ eV/\AA}$ 'dan daha küçük alınmıştır. Armchair GNR'lerin farklı genişliklerini temsil etmek için N_a dimer çizgileri ile birlikte N_a -AGNR ifadesi kullanılmıştır. Bu çalışmanın başında simetrik yapılar için hesaplama yapılması plânlandığı için, $N_a = 5, 7, 9, 11, 13, 15$ genişliklerdeki yapılar ele alınmıştır. Her bir genişlik değeri için, öncelikle herhangi bir kenar sonlandırma atomu ilave edilmeksizin hesaplamalar yapılmıştır. Bu duruma karşılık gelen yapıların temsili yalın armchair grafen nanoşerit anlamına gelen Y-AGNR ifadesi ile belirtilmiştir. Daha sonra her bir genişlik değeri için yapının her iki tarafında da serbest bağlar Hidrojen (H) atomları ile sonlandırılmıştır. Toplamda 4 H atomu kullanıldığı için bu durumun temsiliinde 4H-AGNR ifadesi kullanılmıştır. Sonrasında, kenardaki serbest bağların ikisi Pd atomları ve kalan ikisi de H atomları ile sonlandırılmıştır. Bu durumun temsili ise 2H-2Pd-AGNR şeklinde verilmiştir. Son aşamada ise kenardaki serbest 4 bağın tümü de Pd atomları ile sonlandırılmıştır. Bu durumun temsili ise 4Pd-AGNR şeklinde verilmiştir. Hesaplamalarda kullanılan süper-örgü yapılarının bir örneği $N_a=11$ için Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3 Hesaplamalarda kullanılan süper-örgü yapıları ve kenar sonlandırma durumlarının 11-AGNR için şematik gösterimi. (a) 11-Y-AGNR (b) 11-2H-AGNR (c) 11-2H-2Pd-AGNR (d) 11-4H-AGNR

Epitaksiyal yöntemlerle karbür olmayan alttaşlar üzerinde grafen sentezi, karbür süblimleştirme yöntemine kıyasla daha iyi grafen katmanları sentezlemek için üzerinde çalışılan bir konudur [82]. Yakın geçmişte Ni [83], Cu [31], Ru [82] ve Pd [84-86] gibi geçiş metali olan alttaşlar üzerine grafen büyütme sonuçları verilmiştir. Bu nedenle bu geçiş metalleri ile grafen arasındaki etkileşimleri anlamak önemlidir. Aynı zamanda karbon malzemelerinin Pd ile fonksiyonel hale getirilmesi oda sıcaklığında malzemelerin hidrojen depolama kapasitesini arttırmaktadır [87-91]. Zacharia ve arkadaşları, oda sıcaklığında ve 1,67 MPa basınç altında Pd ile kaplı çok duvarlı karbon nanotüplerde, ağırlığının % 2,9 oranında hidrojen depolama oranı raporlamışlardır [90].

Bu çalışmada, kenardaki serbest bağları doyurmak için kullanılan Paladyum (Pd) elementi, atom numarası 46 olan, periyodik tablonun 5. periyot, 10. grubunda bulunan bir elementtir. Genel kristal yapısı, kübik yüzey merkezli yapıdır. Geçiş

metalidir. Periyodik tabloda hemen yakınında bulunan Rutenyum (Ru), Rodyum (Rh), Osmiyum (Os) ve Platinyum (Pt) elementleri ile birlikte Platinyum grup metalleri (PGM) diye bilinen bir grup oluşturmaktadırlar. Bu elementler benzer kimyasal özelliklere sahiptirler. Fakat, Pd bu elementler arasında en düşük erime noktasına ve en düşük yoğunluğa sahiptir. Oda sıcaklığında katı haldedir ve gümüşümsü bir renge sahiptir.

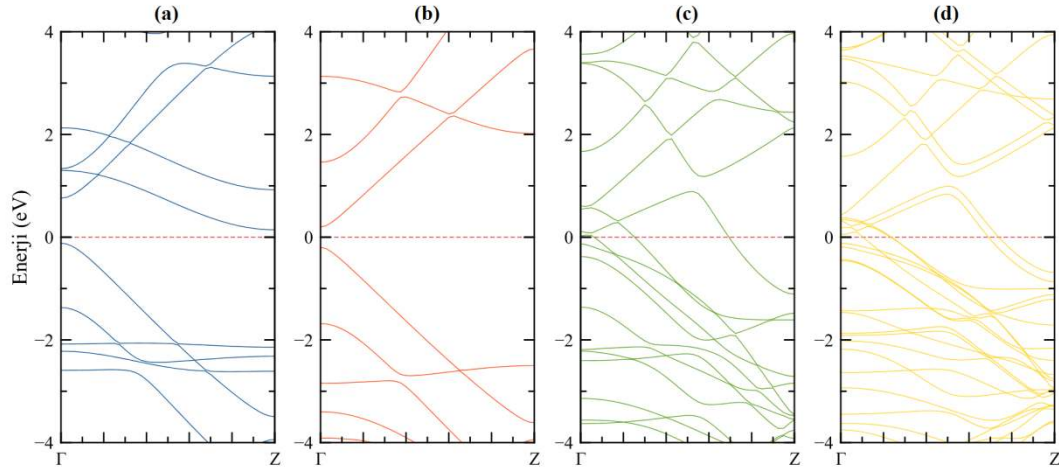
4.3. Elektronik Bant Yapısı Özellikleri

Bu bölümde, kenarları sonlandırma durumlarına ve genişliklere bağlı olarak elektronik bant yapısı ve bant aralığı değişimleri üzerinde durulacaktır.

4.3.1. Bant yapısı

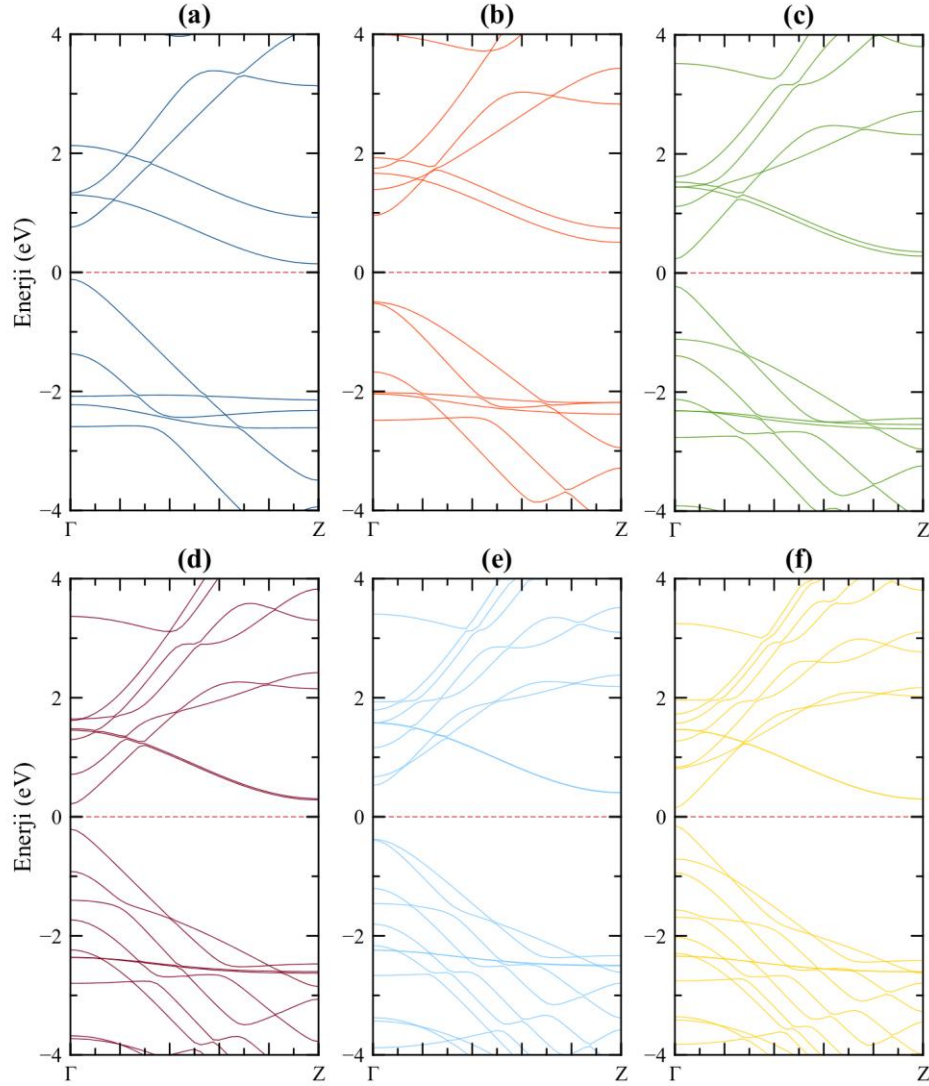
Bant yapısı sonuçları analiz edildiğinde, her genişlik değerinde de H ve Pd ile sonlandırmaya bağlı olarak aynı davranış değişimleri gözlemlenmiştir. Bu nedenle bant yapılarının kıyaslanmasında dört farklı durumun (Y-AGNR, 4H-AGNR, 2H-2Pd-AGNR ve 4Pd-AGNR) şerit genişliklerine bağlı olarak değişimi kıyaslanmıştır.

Öncelikle örnek olması açısından 5-AGNR yapısı için dört farklı durumun bant yapısı Şekil 4.4’de verilmiştir. Şekil 4.4 incelendiğinde, (a)’daki yalın durumda yapı indirek bant aralığına sahip bir yarıiletken davranışı sergilerken, (b)’de her iki tarafının da H ile sonlandırıldığı durumda direk bant aralıklı yarıiletken davranışı sergilemektedir. (c)’de ise Pd ilavesi ile yapının yarıiletken davranıştan metalik davranışa geçtiği görülmektedir. Bu davranış, Pd atomlarının delokalize olmuş 4d durumlarından gelmektedir. (d)’de ise (c)’ye benzer davranış görülmektedir. Ancak görüldüğü üzere diğer kenarın da Pd ile sonlandırılmasına bağlı olarak Fermi seviyesini kesen iletkenlik durumlarının sayısı iki katına çıkmaktadır. Benzer davranış diğer genişliklerde de geçerli olmaktadır.



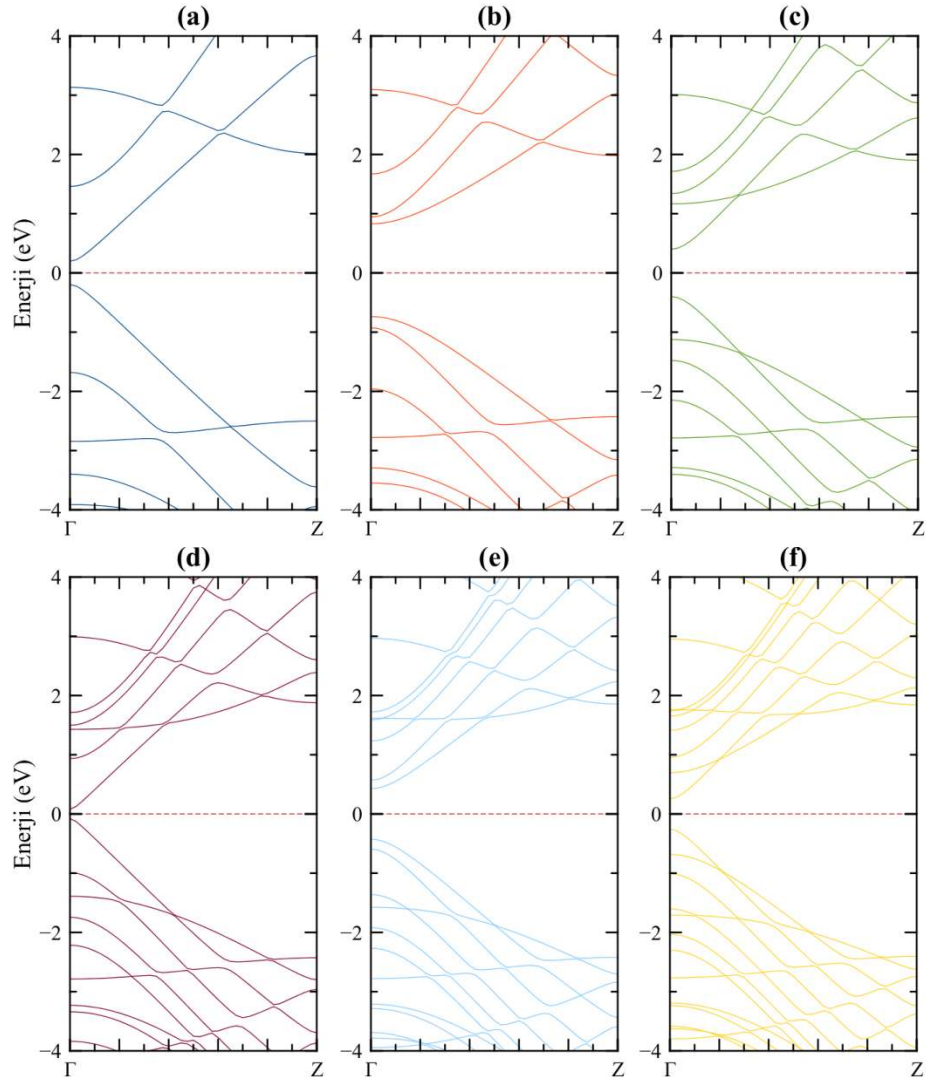
Şekil 4.4 5-AGNR yapısı için dört farklı durumun elektronik bant grafikleri. (a) Y-AGNR (b) 4H-AGNR (c) 2H-2Pd-AGNR (d) 4Pd-AGNR. Kırmızı kesikli çizgi Fermi seviyesine karşılık gelmektedir

Daha sonra dört farklı durumun her birinin genişliğe bağlı olarak değişimi incelenmiştir. Şekil 4.5’de, kenarlarında 4 adet sarkan bağ bulunan Y-AGNR yapısının genişliğe bağlı olarak bant profilindeki değişim görülmektedir. Grafiklere bakıldığında bütün yapıların da yarıiletken davranış sergilediği görülmektedir. İletkenlik bandının hemen üstündeki iki bandın artan şerit genişliği ile birbirine yaklaştığı ve (d)’de verilen $N_a = 11$ genişliğinden itibaren bu iki bandın tamamen üst üste geldiği görülmektedir. Ayrıca artan genişliğe bağlı olarak aynı enerji aralığındaki iletkenlik ve değerlik bantlarının sayısının düzenli olarak arttığı görülmektedir. (a), (b) ve (e)’deki yapılar indirek bant aralıklı yarıiletken davranışı sergilerken (c), (d) ve (f)’deki yapılar direk bant aralıklı yarıiletken davranışı sergilemektedir. Pd ile sonlandırmanın özellikle değerlik bandındaki bantların sayısında önemli derecede artışa sebep olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5 Kenarlarında 4 adet serbest bağ bulunan Y-AGNR yapısının farklı genişliklerdeki elektronik bant yapısı. (a) $N_a = 5$ için. (b) $N_a = 7$ için. (c) $N_a = 9$ için. (d) $N_a = 11$ için. (e) $N_a = 13$ için. (f) $N_a = 15$ için

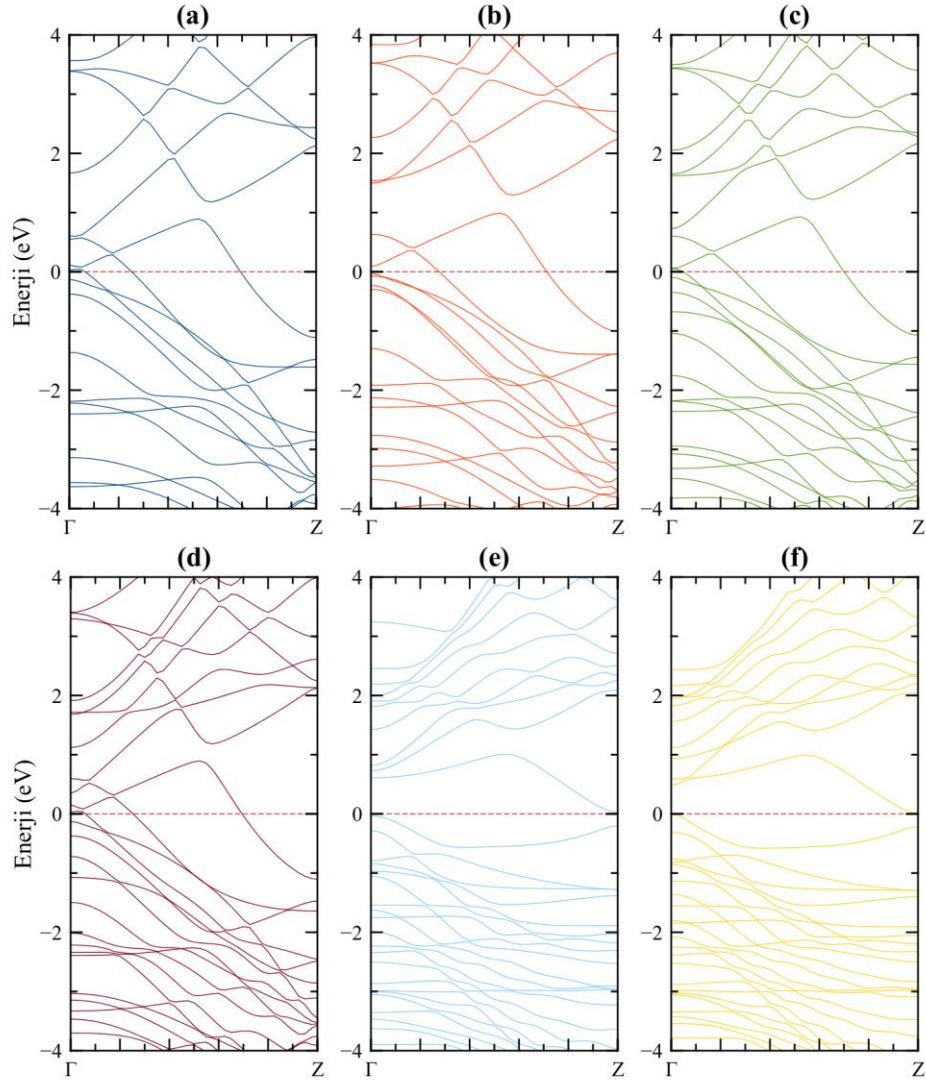
Kenardaki serbest C bağlarının çeşitli atomlarla doyurulması GNR'lerin elektronik özelliklerinin değiştirilmesinde etkin rol oynamaktadır. Şekil 4.6'da, kenarlarındaki serbest bağların tümünün H atomu ile sonlandırıldığı 4H-AGNR yapısının genişliğe bağlı olarak elektronik bant yapısındaki değişim görülmektedir. Grafikler incelendiğinde ilk göze çarpan tüm genişlikler için yapıların direk bant aralıklı yarıiletken davranışı sergilemeleridir. Ayrıca genişlik artışına bağlı olarak bant aralığında da belirgin farklılıklar görülmektedir.



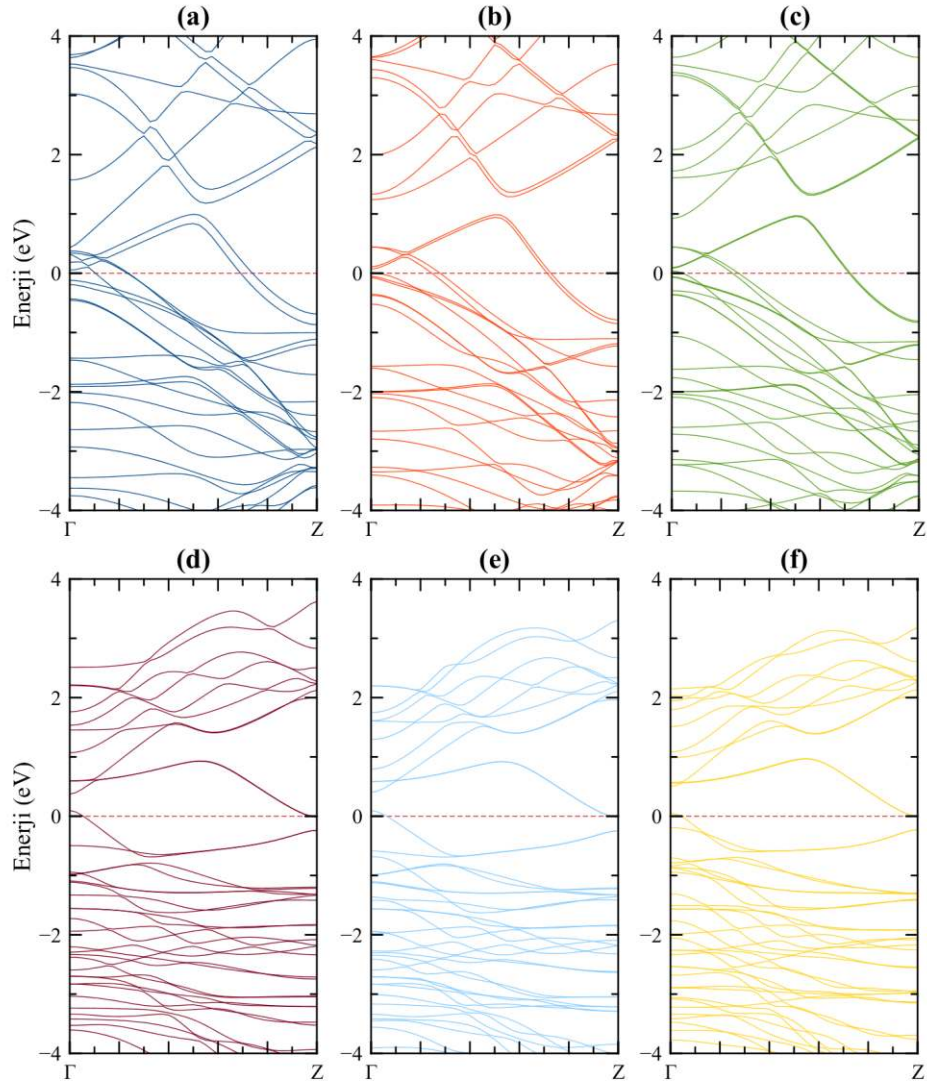
Şekil 4.6 Kenarlarındaki serbest bağların tümünün H atomları ile sonlandırıldığı 4H-AGNR yapısının farklı genişliklerdeki elektronik bant yapısı. (a) $N_a = 5$ için. (b) $N_a = 7$ için. (c) $N_a = 9$ için. (d) $N_a = 11$ için. (e) $N_a = 13$ için. (f) $N_a = 15$ için

Üçüncü durumda N_a -AGNR'lerin kenarlarından biri H atomu yerine Pd atomu ile sonlandırıldığında bant yapısında önemli derecede farklılıklar meydana gelmektedir. Bu durumun farklı genişlikler için bant profilleri Şekil 4.7'de görülmektedir. (a), (b), (c) ve (d)'de yapının iletken davranış sergilediği bariz bir şekilde görülmektedir. (e)'de çok çok küçük bir bant aralığı bulunmaktadır. Ancak yapı iletkendir. (f)'ye dikkatli bakıldığında Fermi seviyesine en yakın iletkenlik ve değerlik bandının Fermi seviyesini sırasıyla Z ve Γ noktalarında kestiği görülmektedir. Dolayısıyla yapı iletkendir. Yapının iletken hale gelmesini sağlayan Pd atomlarının delokalize olmuş

4d durumlarıdır. Genişliği az GNR'lerde bu delokalizasyonun etkisinin fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 4.7 Kenarlarından bir tarafı H atomları ile diğer tarafı Pd atomları ile sonlandırılmış 2H-2Pd-AGNR yapısının farklı genişliklerdeki elektronik bant yapısı. (a) $N_a = 5$ için. (b) $N_a = 7$ için. (c) $N_a = 9$ için. (d) $N_a = 11$ için. (e) $N_a = 13$ için. (f) $N_a = 15$ için



Şekil 4.8 Kenarlarındaki serbest bağların tümünün Pd atomları ile sonlandırıldığı 4Pd-AGNR yapısının farklı genişliklerdeki elektronik bant yapısı. (a) $N_a = 5$ için. (b) $N_a = 7$ için. (c) $N_a = 9$ için. (d) $N_a = 11$ için. (e) $N_a = 13$ için. (f) $N_a = 15$ için

Dördüncü durumda ise N_a -AGNR'nin kenarlarındaki serbest bağların tümü Pd atomları ile sonlandırılmıştır. Bu duruma karşılık gelen elektronik bant profilleri Şekil 4.8'de verilmiştir. (a), (b) ve (c)'deki bantlar benzer davranış sergilemektedir. Bu üç grafikteki değişim incelendiğinde, artan genişlikle Fermi seviyesini kesen dört banttan ikisinin ayrıldığı ve diğer ikisinin de üst üste geldiği görülmektedir. (d), (e) ve (f)'deki bantlar ise kendi arasında benzer davranış sergilemektedir. Tüm genişliklerde de yapı metalik davranış sergilemektedir.

4.3.2. Bant aralığı

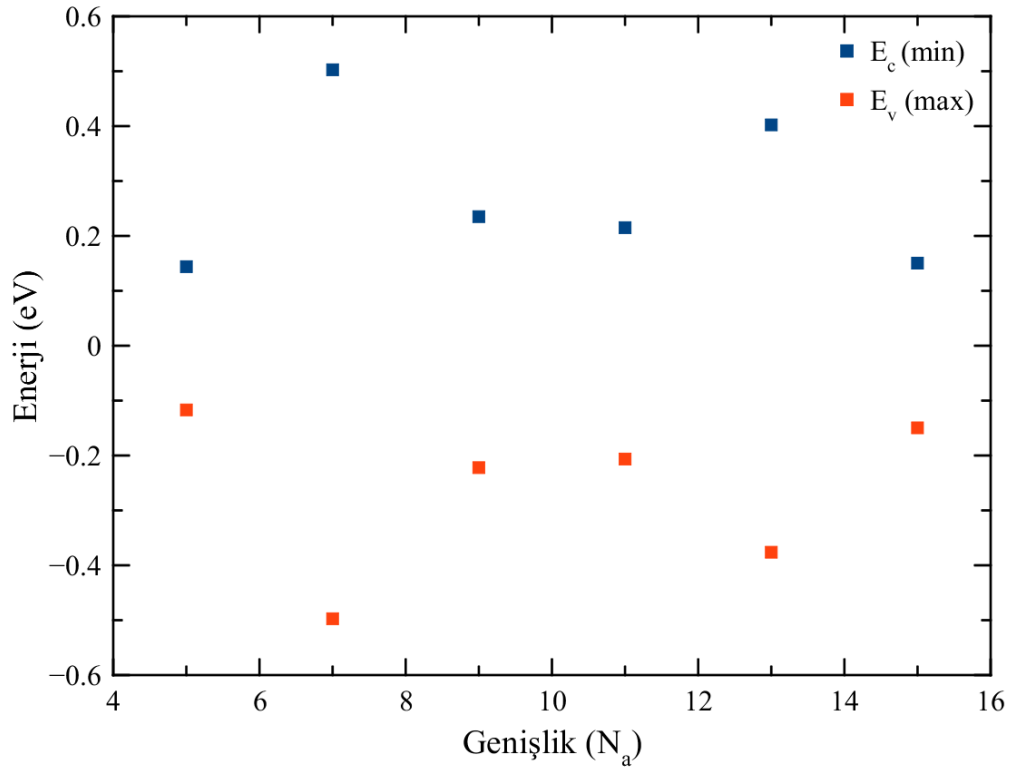
Bu çalışmada ele alınan yapılar incelendiğinde, yapıların yalnızca yalın durumda ve her iki tarafının da H ile sonlandırıldığı durumda bant aralığı sergilediği, diğer durumlarda bant aralığının bulunmadığı ve buna bağlı olarak metalik davranış sergiledikleri görülmüştür. Bu bölümde bant aralıklarının genişlikle değişimine değinilmiştir.

Y-AGNR yapısına ait genişliğe bağlı iletkenlik bandı (İB) minimumu ve değerlik bandı (DB) maksimumu verileri ve bant aralığı verileri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Ayrıca İB’nin minimum ve DB’nin maksimum değerlerinin konumlarından yola çıkarak yapıların bant aralıklarının türü (direkt / indirekt) çıkarılmıştır.

Çizelge 4.1 Y-AGNR yapılarının genişliğe bağlı olarak değişen İB minimumu, DB maksimumu ve bant aralığı verileri

Genişlik (N_a)	İB minimumu (eV)	DB maksimumu (eV)	Bant Aralığı (eV)	Bant Aralığı Direkt Mi?
5	0,144	-0,1168	0,2608	Hayır
7	0,5026	-0,4974	1,0000	Hayır
9	0,2352	-0,2221	0,4573	Evet
11	0,2151	-0,2063	0,4214	Evet
13	0,4023	-0,3762	0,7785	Hayır
15	0,1503	-0,1496	0,2999	Evet

Çizelge 4.1’deki verileri kullanarak, genişliğe bağlı olarak bant aralığının değişimini açıkça görebiliriz. Çizelgedeki değerlerin grafiği Şekil 4.9’da verilmiştir. Şekil incelendiğinde bant aralığının değişimi için genel bir davranış durumu olduğundan bahsedilebilir.



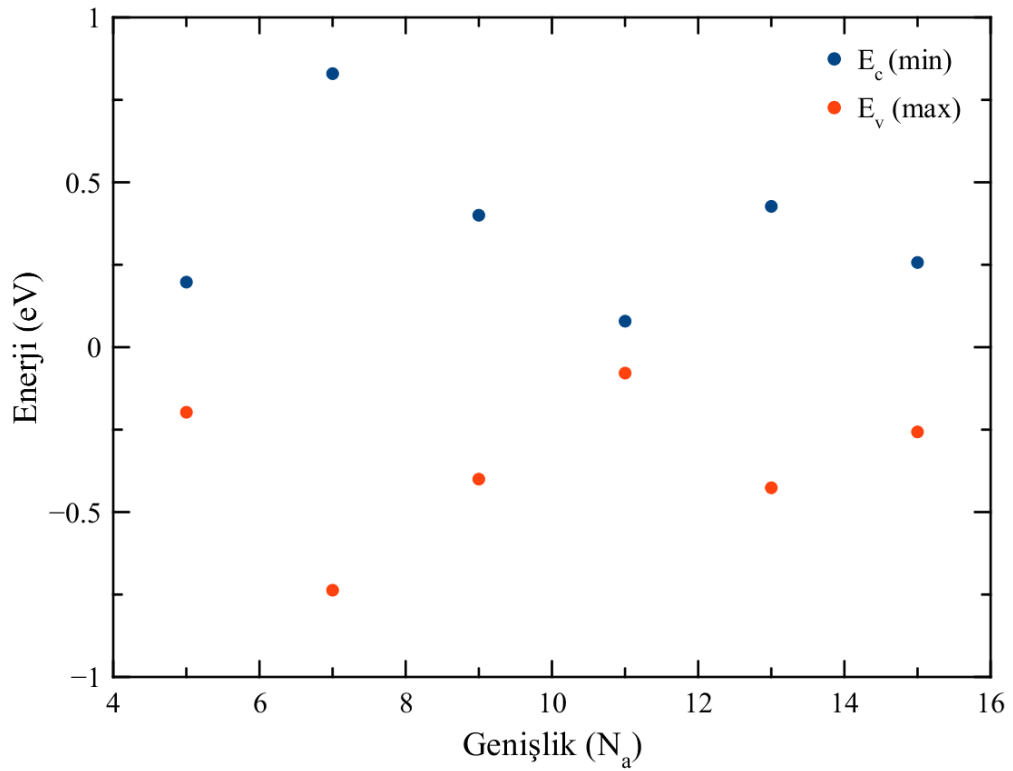
Şekil 4.9 Y-AGNR yapılarının genişliğe bağlı olarak İB minimum ve DB maksimum enerjilerinin değişimi

4H-AGNR yapısına ait genişliğe bağlı İB minimum ve DB maksimum verileri ve bant aralığı verileri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 4H-AGNR yapılarının genişliğe bağlı olarak değişen İB minimumu, DB maksimumu ve bant aralığı verileri

Genişlik (N_a)	İB minimumu (eV)	DB maksimumu (eV)	Bant Aralığı (eV)	Bant Aralığı Direkt Mi?
5	0,1973	-0,1972	0,3945	Evet
7	0,8294	-0,737	1,5664	Evet
9	0,4001	-0,4001	0,8002	Evet
11	0,0787	-0,0786	0,1573	Evet
13	0,427	-0,4263	0,8533	Evet
15	0,257	-0,2569	0,5139	Evet

Çizelge 4.2 incelendiğinde bütün yapıların da direkt bant aralıklı yarıiletken davranışı sergilediği görülmektedir. Şekil 4.9'dakine benzer bir grafik 4H-AGNR yapısı için de elde edilmiş ve Şekil 4.10'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde Şekil 4.9 ile benzer davranış sergilediği görülmektedir. Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2 karşılaştırıldığında ise bant aralığı değerlerinin 4H-AGNR durumunda daha fazla olduğu görülmektedir. Yalnızca $N_a = 11$ genişliği için hidrojenle sonlandırılmış durumda bant aralığının yalın duruma göre düştüğü görülmektedir. Bu bölümde elde edilen sonuçlardan yola çıkarak AGNR yapılarının bant aralıklarının genişlik ve kenar sonlandırma atomlarına bağlı olarak ayarlanabildiği söylenebilir.

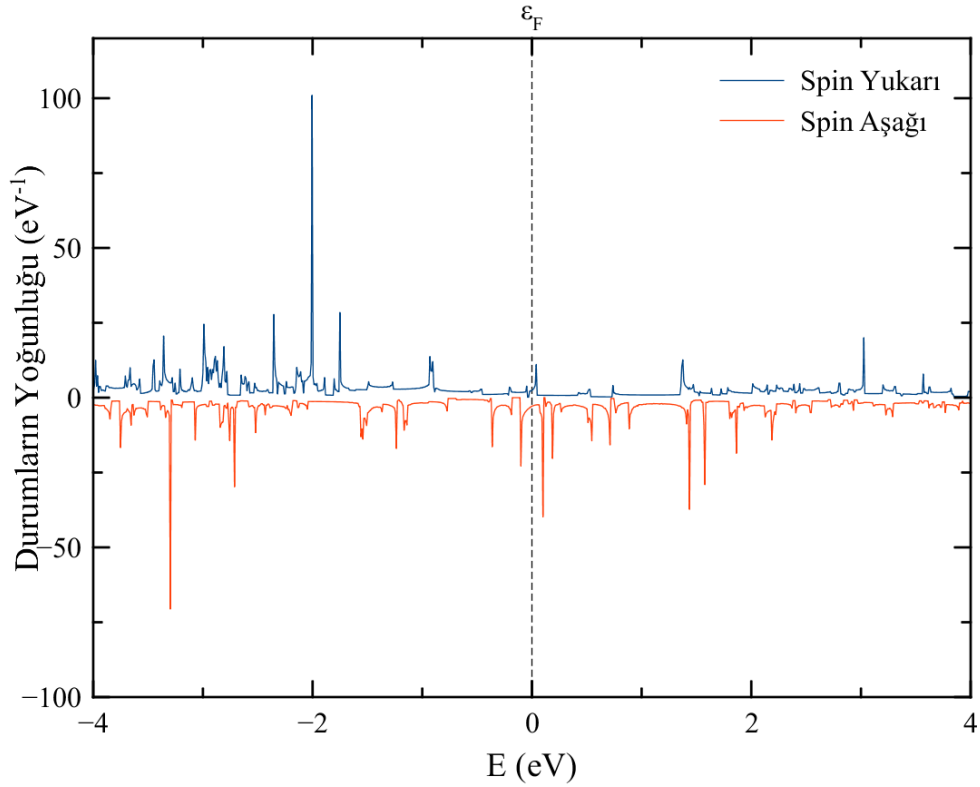


Şekil 4.10 4H-AGNR yapılarının genişliğe bağlı olarak İB minimum ve DB maksimum enerjilerinin değişimi

4.4. Durumların Yoğunluğu (DOS)

Katı bir malzemenin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde elektronik bant yapısının yanısıra durumların yoğunluğundaki (DOS) değişim de büyük öneme sahiptir. Bu bölümde dört farklı durum için genişliğe bağlı olarak elde edilmiş DOS hesaplamaları verilmiştir.

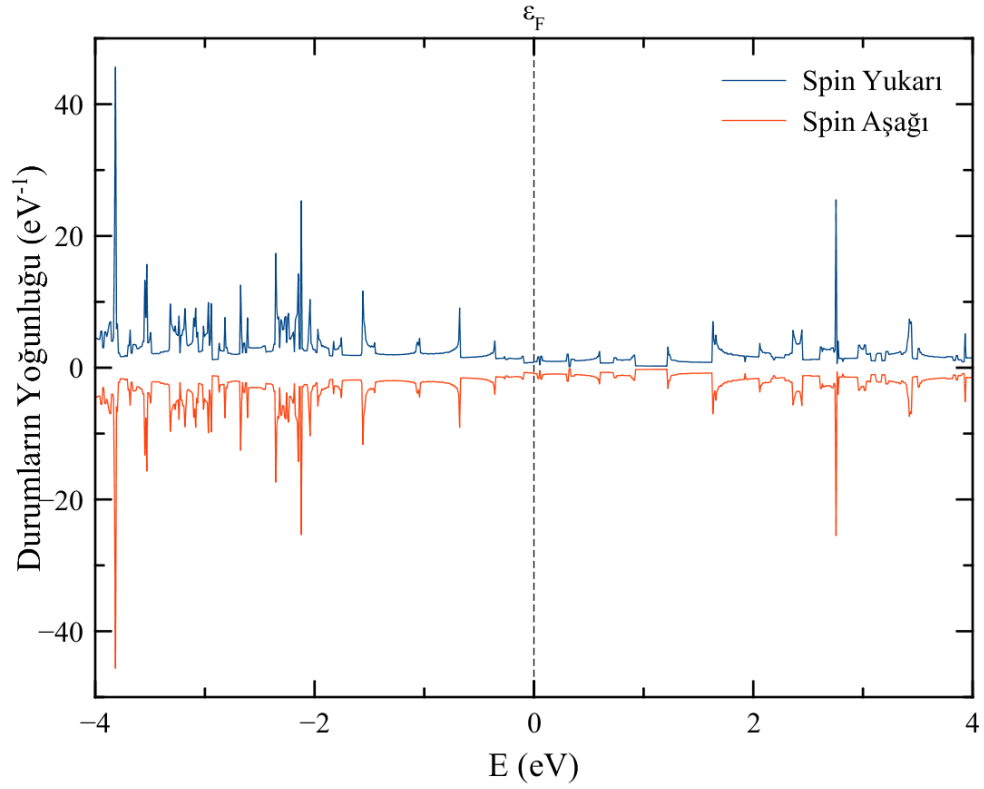
Çalışmanın başında Pd'un spin etkisinin olup olmadığı ile ilgili literatürde araştırma yapılmıştır. Ancak bu konuda herhangi bir bilgiye rastlanmamıştır. Özellikle değiş-tokuş korelasyon hesap yönteminin seçiminde spin etkisi büyük önem arz etmektedir. Spin etkisi ile karşılaşıldığı takdirde spine bağlı yaklaşımlar kullanmak daha uygundur. Hesaplamanın doğruluğunu da kontrol etmek için öncelikle spin etkisi bilinen elementlerden demir (Fe) [92] tercih edilmiştir. 9-AGNR yapısının bir kenarı H atomları ile diğer kenarı da Fe atomları ile sonlandırılmış ve değiş-tokuş korelasyon hesabı için LSDA kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Bu yapı için elde edilen DOS Şekil 4.11'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde spin yukarı ve spin aşağı durumlarının birbirleriyle simetrik olmadığı görülmektedir. Dolayısıyla yapıda spin etkisinin olduğunu görmekteyiz. Fe atomunun spin etkisi bilindiğinden dolayı bu sonuç beklenen bir sonuçtur. Hesaplama yönteminin doğruluğu bu şekilde teyit edilmiştir. DOS'ta spin yukarı ve spin aşağı durumlarının aynı değeri alıp almadığını açıkça göstermek için hesaplama sonucunda elde edilen spin aşağı verileri eksi (-) ile çarpılarak grafik çizilmiştir.



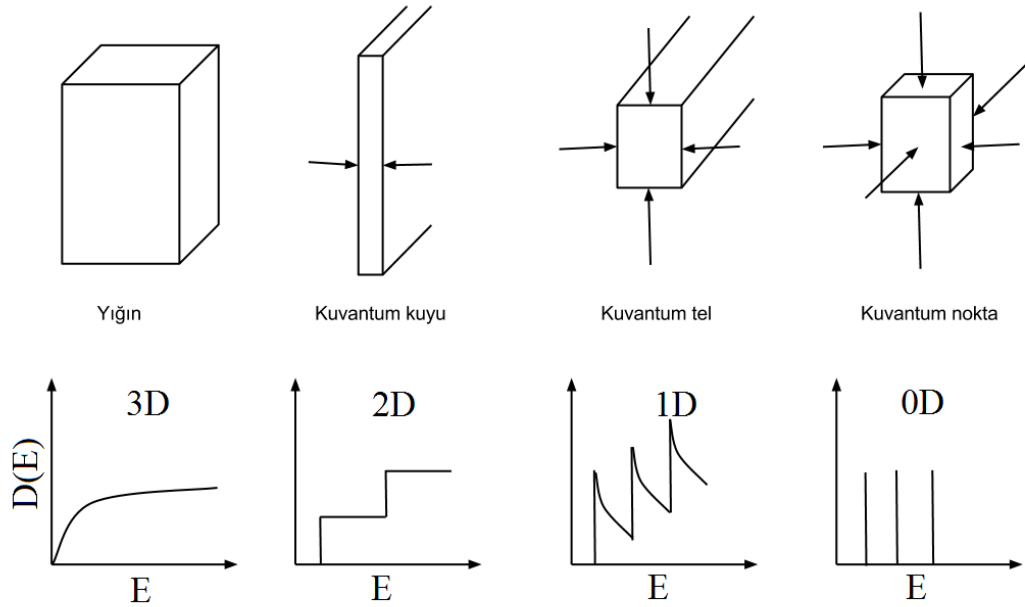
Şekil 4.11 2H-2Fe-9-AGNR yapısının durumlarının yoğunluğu

Şekil 4.11’de AGNR’ye Fe ilavesinin spin etkisi oluşturduğu görüldükten sonra Fe atomları yerine Pd atomları konularak 2H-2Pd-9-AGNR yapısı oluşturulmuş ve aynı hesaplama tekrar yapılmıştır. Bu durumda elde edilen DOS, Şekil 4.12’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde spin yukarı ve spin aşağı durumlarının tamamen simetrik olduğu görülmektedir. Bu nedenle Pd atomunun hesaplanabilir spin etkisinin olmadığı söylenebilir. Bu sonuçtan yola çıkarak, bu çalışmadaki tüm hesaplamalarda değiş-tokuş korelasyon hesaplamaları için LDA kullanılmıştır.

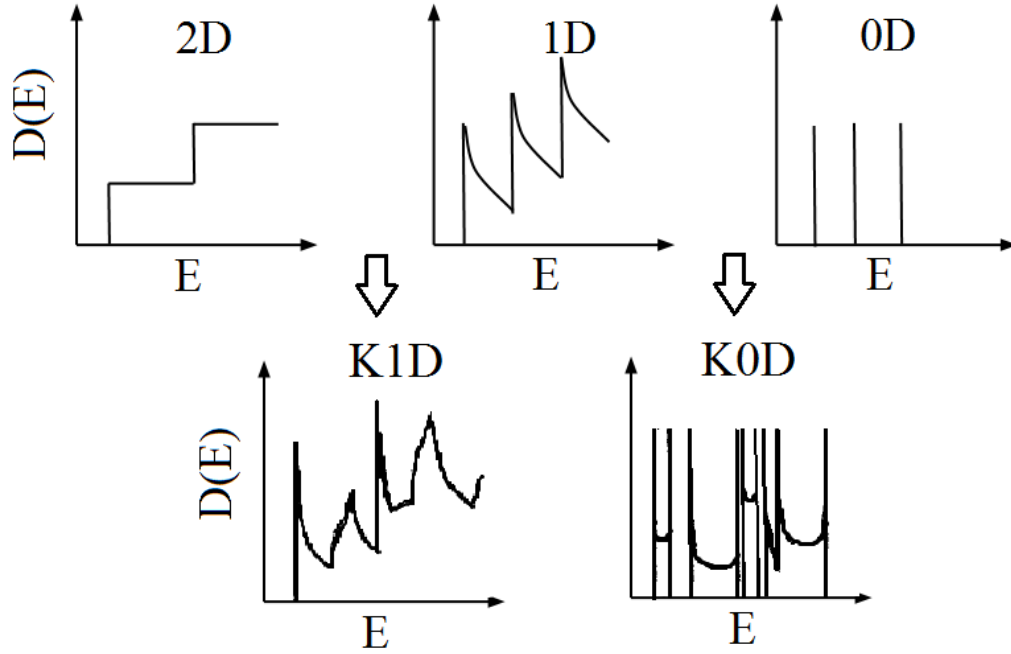
Elektronun hareketinin sınırlanma boyutuna bağlı olarak DOS grafikleri çeşitli şekillerde karşımıza çıkmaktadır. Her boyuta karşılık gelen DOS grafiklerinin genel hali Şekil 4.13’de görülmektedir. Ayrıca iki farklı boyuta ait DOS grafiğini birleşik olarak içeren iki-boyutlumsu (K2D), bir-boyutlumsu (K1D) ve sıfır-boyutlumsu (K0D) DOS davranışları da bulunmaktadır [93]. Şekil 4.14’te K1D ve K0D DOS davranışları görülmektedir.



Şekil 4.12 2H-2Pd-9-AGNR yapısının durumlarının yoğunluğu



Şekil 4.13 Elektronik durum yoğunluklarının boyutlara bağlılığının şematik gösterimi



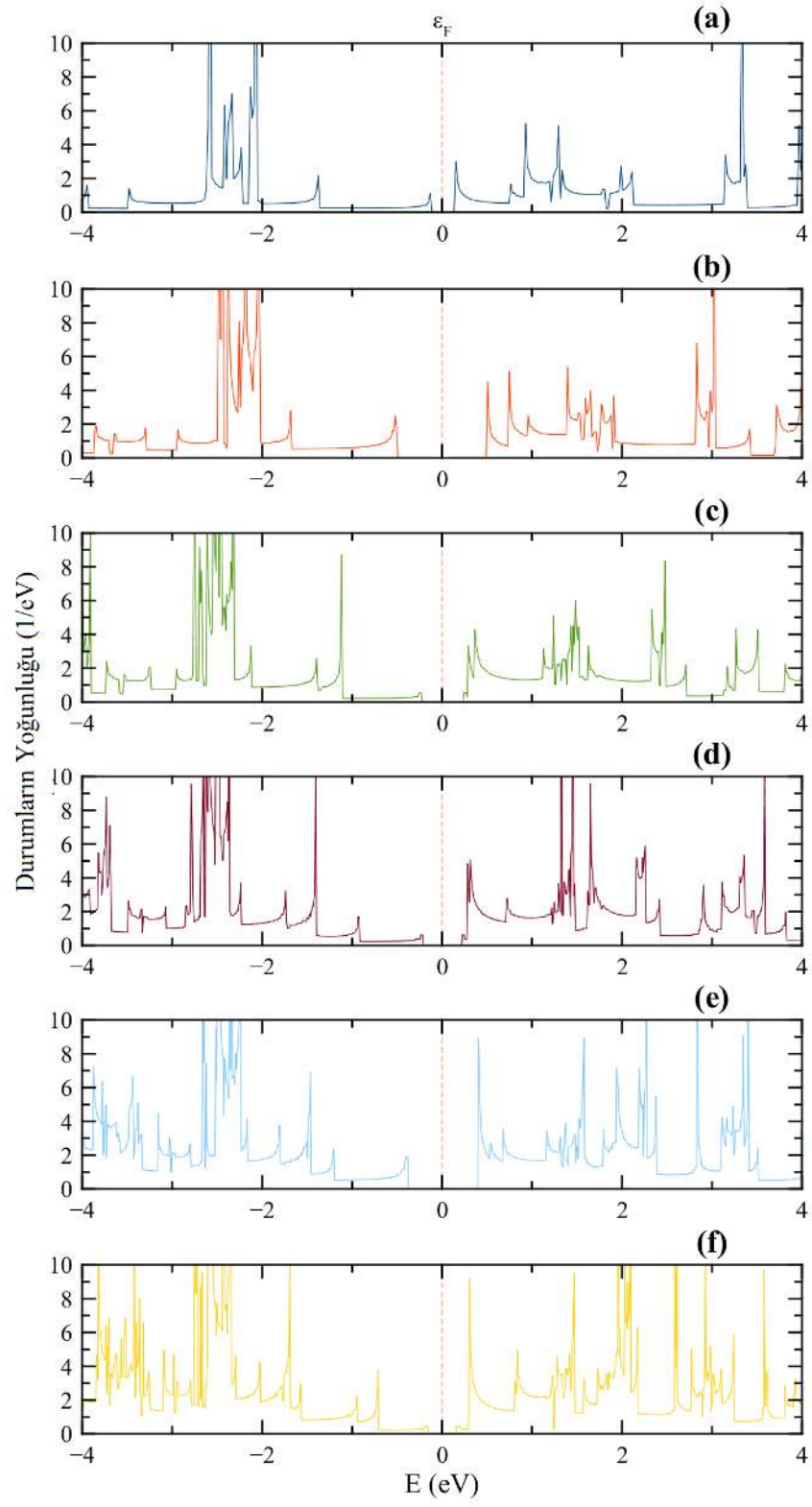
Şekil 4.14 İki farklı DOS davranışının da birlikte görüldüğü K1D ve K0D DOS davranışları

Pd'un spin etkisinin olmadığı görüldükten sonra öncelikle Y-AGNR yapısı için genişliğe bağlı olarak DOS hesaplamaları yapılmıştır. Şekil 4.15'de bu durum için her genişlik değerindeki DOS grafikleri verilmiştir. Tüm genişlik değerleri için grafikler incelendiğinde, genişliğe bağlı olarak değişen bir bant aralığı ile birlikte yoğun bir şekilde 1-boyutlu DOS davranışı görülmektedir. Ayrıca bir-boyutlumsu ve sıfır-boyutlumsu DOS davranışları [93] da görülmektedir.

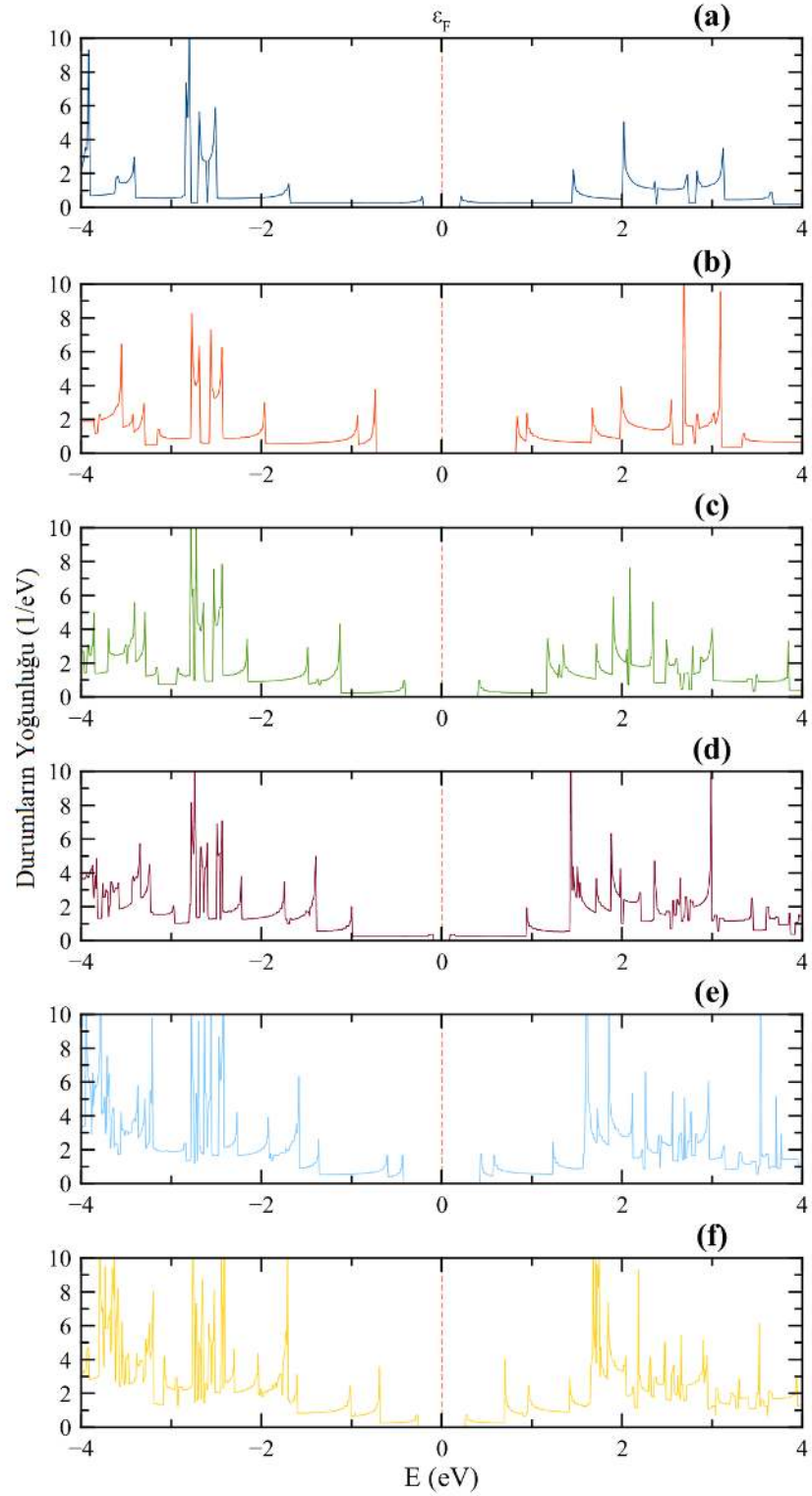
Yine benzer bir şekilde, yapının her iki tarafı H ile sonlandırıldığında da Şekil 4.16'da görüldüğü gibi ağırlıklı olarak 1-boyutlu DOS davranışı görülmektedir.

Yapının tek tarafının Pd ile sonlandırılmasıyla daha önceden sahip olduğu bant aralığı Şekil 4.17'de görüldüğü üzere yok olmaktadır ve metalik hale gelmektedir. Metalik hale gelmesinin sebebi C atomlarının π -bağları ile Pd atomlarının 4d yörüngeleri arasındaki hibritleşmedir. Ayrıca görüldüğü üzere Pd ilavesi Fermi seviyesi yakınında bir-boyutlumsu DOS davranışı [93] oluşumuna sebep olmaktadır.

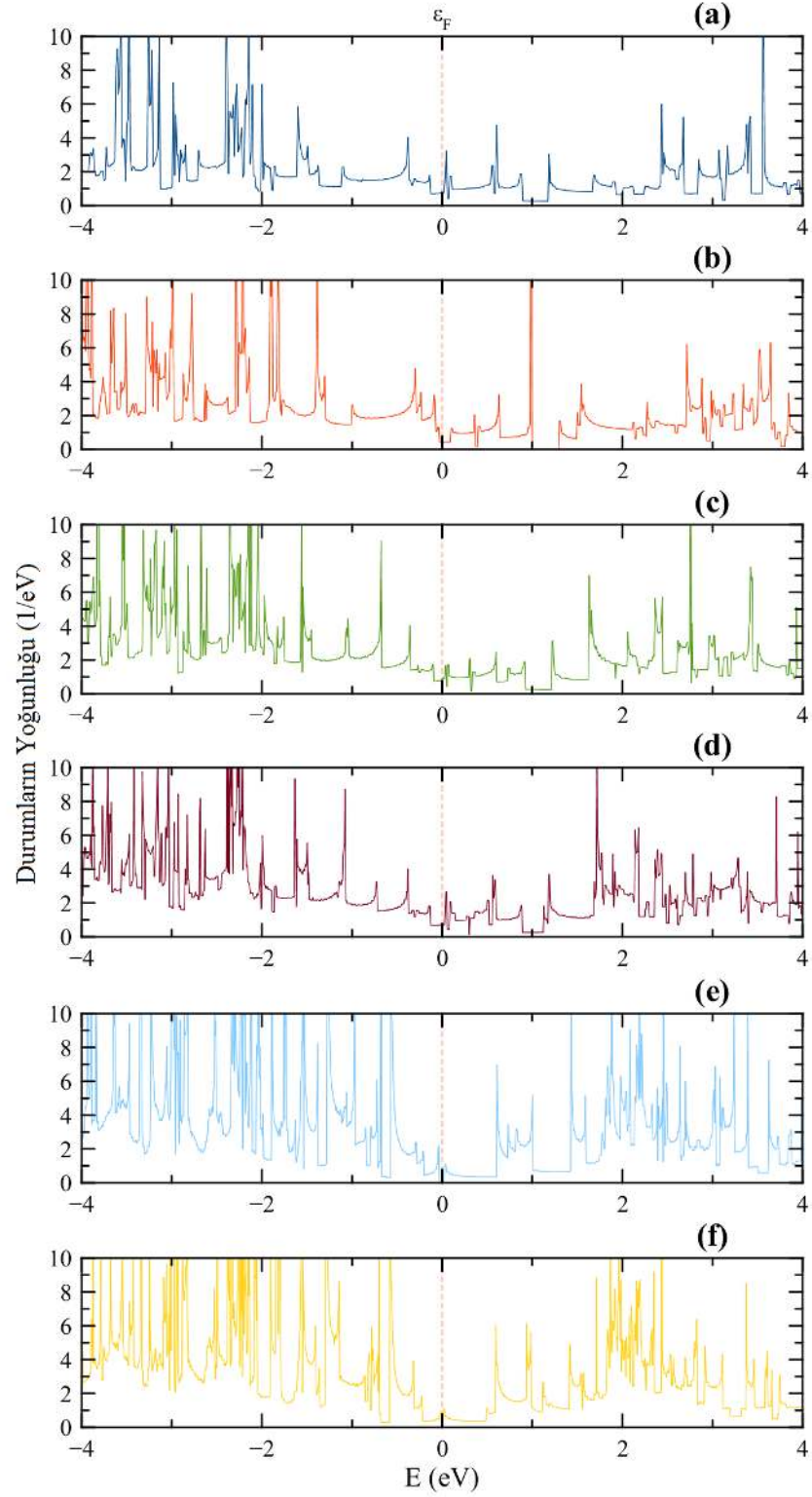
Yapının her iki tarafının da Pd ile sonlandırıldığı durumda da, Şekil 4.16'da görüldüğü üzere yüksek oranda delokalizasyon nedeniyle sıfır boyutlumsu DOS davranışının [93] arttığı görülmüştür. Ayrıca Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'den Pd ilavesinin özellikle değerlik bandında ciddi oranda durum yoğunluğu artışına sebep olduğu görülmektedir.



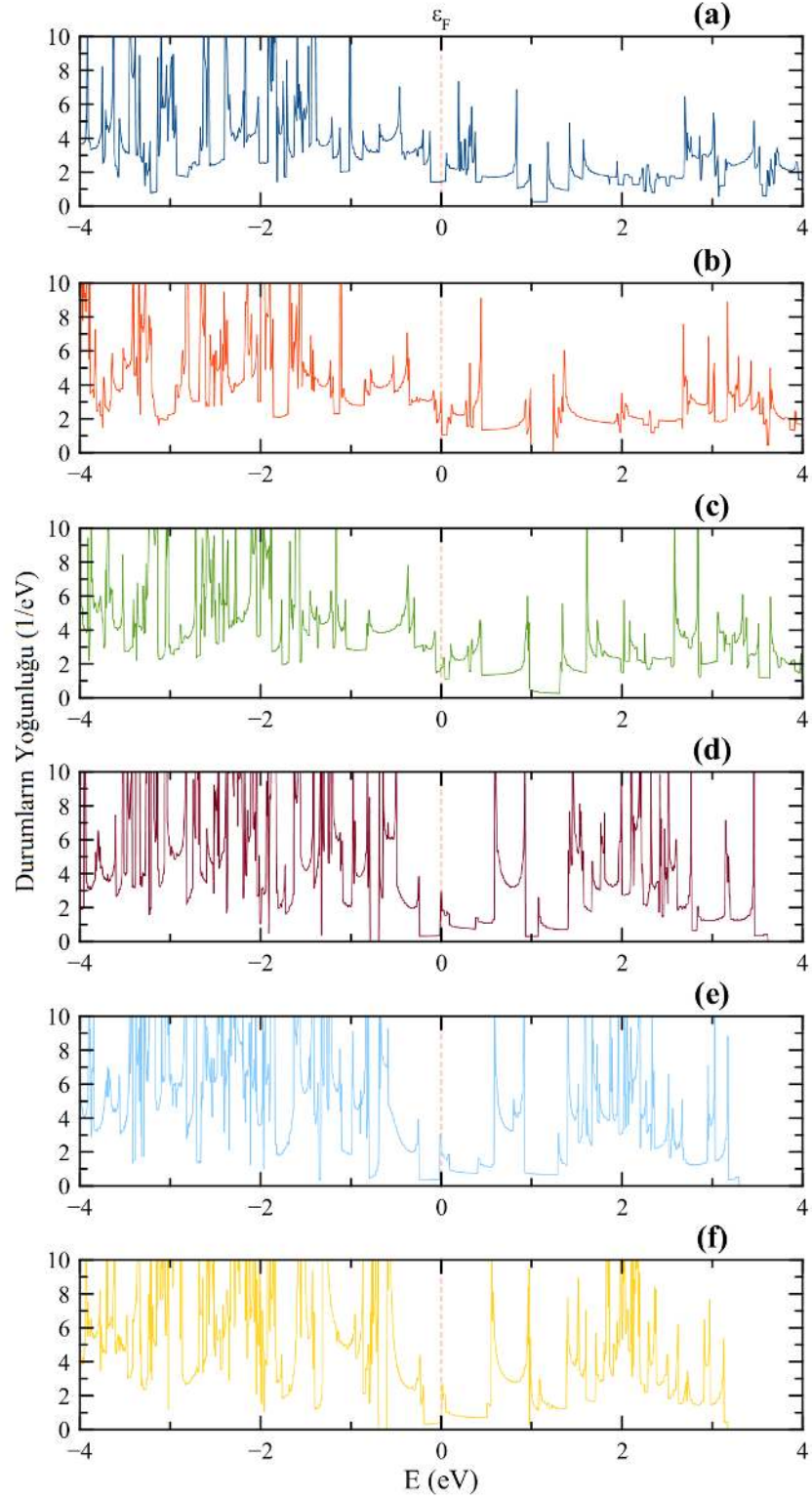
Şekil 4.15 Y-AGNR yapısının farklı genişliklerdeki DOS'u. (a) $N_a = 5$ için. (b) $N_a = 7$ için. (c) $N_a = 9$ için. (d) $N_a = 11$ için. (e) $N_a = 13$ için. (f) $N_a = 15$ için



Şekil 4.16 4H-AGNR yapısının farklı genişliklerdeki DOS'u. (a) $N_a = 5$ için. (b) $N_a = 7$ için. (c) $N_a = 9$ için. (d) $N_a = 11$ için. (e) $N_a = 13$ için. (f) $N_a = 15$ için



Şekil 4.17 2H-2Pd-AGNR yapısının farklı genişliklerdeki DOS'u. (a) $N_a = 5$ için. (b) $N_a = 7$ için. (c) $N_a = 9$ için. (d) $N_a = 11$ için. (e) $N_a = 13$ için. (f) $N_a = 15$ için



Şekil 4.18 4Pd-AGNR yapısının farklı genişliklerdeki DOS'u. (a) $N_a = 5$ için. (b) $N_a = 7$ için. (c) $N_a = 9$ için. (d) $N_a = 11$ için. (e) $N_a = 13$ için. (f) $N_a = 15$ için

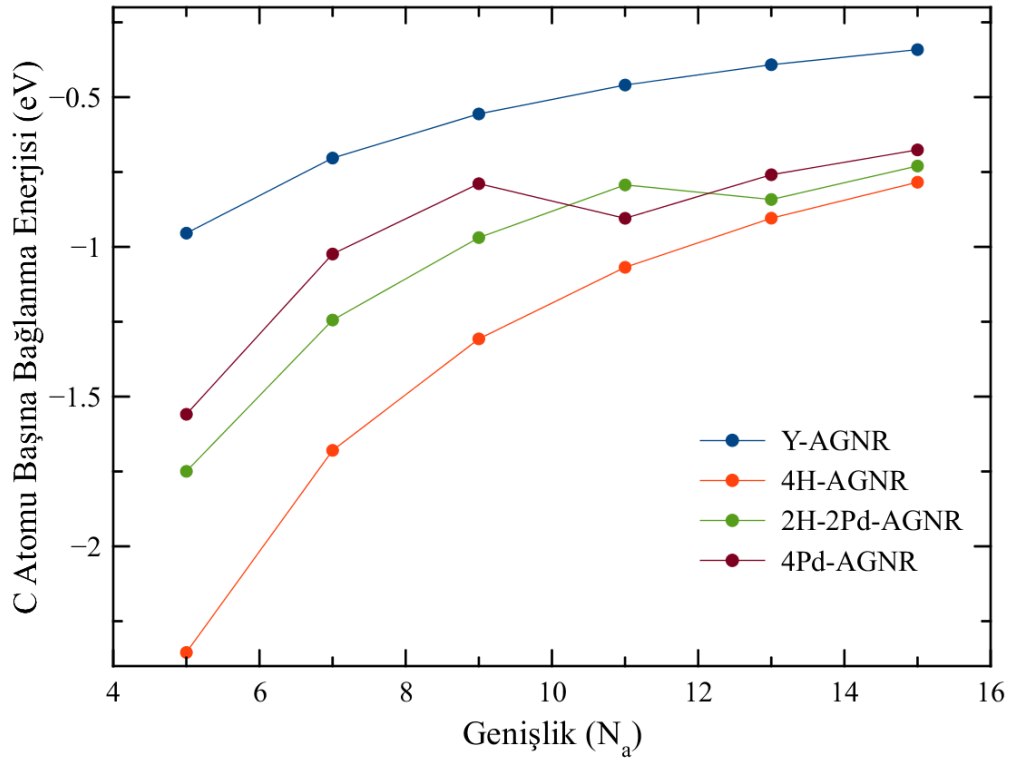
4.5. Bağlanma Enerjisi

Bağlanma enerjisi analizleri yapının kararlılığı ile ilgili bilgi vermektedir. Bu bölümde tüm konfigürasyonlar için bağlanma enerjisi analizleri yapılmıştır. Yalın olmayan AGNR yapıları için $E_B = E_T - E_{yalın} - n(E_i)$ ifadesi [94] yoluyla hesaplamalar yapılmıştır. Buradaki E_T , safsızlık atomu (H ve/veya Pd) içeren AGNR'lerin toplam enerjisidir. $E_{yalın}$, yalın durumdaki AGNR'lerin toplam enerjisidir. n , safsızlık atomlarının sayısı ve E_i de safsızlık atomunun yalıtılmış durumda hesaplanmış toplam enerjisidir. Yalın durumdaki AGNR'ler için ise $E_B = (E_{yalın}/n) - E(C)$ ifadesi [94] kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Buradaki n , C atomlarının sayısı ve $E(C)$ de C atomunun toplam enerjisidir. Elde edilen sonuçların tümü Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Karbon atomu başına düşen bağlanma enerjileri

Genişlik (N _a)	Karbon Atomu Başına Bağlanma Enerjisi (eV)			
	Y-AGNR	4H-AGNR	2H-2Pd-AGNR	4Pd-AGNR
5	-0,95433	-2,35439	-1,74963	-1,5591
7	-0,70329	-1,67972	-1,24445	-1,02372
9	-0,55594	-1,30723	-0,96912	-0,78899
11	-0,45954	-1,06825	-0,793	-0,90451
13	-0,39161	-0,90426	-0,84172	-0,75895
15	-0,34113	-0,78397	-0,72985	-0,6761

Bağlanma enerjilerinin artan genişliğe bağlı olarak nasıl değiştiğini açıkça görebilmek için Çizelge 4.3'deki veriler kullanılarak, Şekil 4.19'daki genişliğe bağlı bağlanma enerjisi grafiği elde edilmiştir.



Şekil 4.19 Şerit genişliğine bağlı olarak bağlanma enerjilerinin değişimi

Şekil 4.19 incelendiğinde Y-AGNR ve 4H-AGNR durumları için benzer davranışlar görülmektedir. Şerit genişliği arttıkça bağlanma enerjisinin düzenli olarak azaldığı görülmektedir. Şerit genişliğinin en düşük olduğu ($N_a = 5$) durumda bağlanma enerjisinin negatifliği daha fazladır. Bu durumda C atomlarının birbirlerine en sıkı bağlandıkları durum, şerit genişliğinin $N_a = 5$ olduğu anlamına gelir. Pd ile sonlandırılmış yapılarda şerit genişliğinin artmasıyla bir kırılma görülmektedir. Ancak aynı şerit genişliğinde dört farklı durum için kıyaslama yapıldığında $N_a = 5$ için sıra nasılsa, $N_a = 15$ için de sıra yine aynıdır. Ayrıca şekilden görüldüğü üzere yalın olmayan AGNR'lere karşılık gelen üç durumun bağlanma enerjileri şerit genişliği arttıkça birbirine yaklaşmaktadır. Yani yapı genişledikçe kenardaki sonlandırma atomunun Pd ya da H olması bağlanma enerjisi için bir anlam ifade etmemektedir.

5. SONUÇLAR

Bu tezde farklı genişliklere sahip AGNR yapılarının sırasıyla yalın durumundan başlayarak, iki tarafının da H ile sonlandırılmasına, tek tarafının H ile diğer tarafının Pd ile sonlandırılmasına ve son olarak her iki tarafının da Pd ile sonlandırılmasına ve şerit genişliğine bağlı olarak elektronik bant yapısı, bant aralığı, DOS ve bağlanma enerjilerindeki değişimler incelenmiştir.

Şerit genişliğinin ve kenar sonlandırma durumlarının elektronik yapı üzerinde çok önemli değişikliklere yol açtığı gösterildi. Özellikle kenarların Pd ile sonlandırılmasıyla, önceden yarı-iletken davranış sergileyen AGNR'lerin metalik davranış sergiledikleri görüldü. DOS yapılarında ise Pd atomlarının yüksek oranda oluşturduğu lokalizasyon sıfır-boyutlumsu DOS davranışları ile gösterilmiştir. Son olarak dört durum için de bağlanma enerjisi analizleri yapılmıştır ve artan şerit genişliğinde kenardaki sonlandırma atomunun, H ya da Pd olmasının bağlanma enerjisini çok fazla değiştirmedeği görülmüştür. Çünkü şerit genişliği arttıkça bu durumlara karşılık gelen bağlanma enerjileri arasındaki fark çok küçük hale gelmektedir.

Grafen sentezinde Pd'un alttaş olarak kullanılması ve Pd'lu karbon yapıların hidrojen depolamada kullanılması gibi çalışmaları düşünürsek Pd atomlarının altıgen örgüde bulunan karbon atomları ile etkileşiminin irdelenmesi önemlidir. Bu nedenle yapılan bu çalışmadaki sonuçlar, bu bağlamda ilgili deneysel çalışmalara destek olabilir.

KAYNAKLAR

1. Fowler, W. A., "Experimental and theoretical nuclear astrophysics: The quest for the origin of the elements", *Reviews of Modern Physics* 56: 149-179 (1984).
2. Curl, R. F., "Dawn of the fullerenes: experiment and conjecture", *Reviews Modern of Physics* 69 (3): 691-702 (1997).
3. Kroto, H., "Symmetry, space, stars and C60", *Reviews of Modern Physics* 69 (3): 703-722 (1997).
4. Smalley, R. E., "Discovering the Fullerenes", *Reviews of Modern Physics* 69: 723-730 (1997).
5. Iijima, S., "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature* 354: 56-58 (1991).
6. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science* 306: 666-669 (2004).
7. Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., Geim, A. K., "Two-dimensional atomic crystals", *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102 (30): 10451-10453 (2005).
8. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, V., Dubonos, S. V., Firsov, A. A., "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene", *Nature* 438: 197-200 (2005).
9. Jiang, Z., Zhang, Y., Tan, Y. -W., Stormer, H. L., Kim, P., "Quantum Hall effect in graphene", *Solid State Communications* 143: 14-19 (2007).
10. Zhang, Y., Tan, Y. -W., Stormer, H. L., Kim, P., "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene", *Nature* 438: 201-204 (2005).
11. Hwang, E. H., Adam, S., Das Sarma, S., "Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers", *Physical Review Letters* 98 (18): 186806-186809 (2007).
12. Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P., Stormer, H. L., "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene", *Solid State Communications* 146: 351-355 (2008).
13. Schedin, F., Geim, A. K., Morozov, S. V., Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene", *Nature Materials* 6 (9): 652-655 (2007).

14. Leenaerts, O., Partoens, B., Peeters, F. M., “Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: A first-principles study”, *Physical Review B* 77 (12): 125416 (6 pp) (2008).
15. Wehling, T. O., Novoselov, K. S., Morozov, S. V., Vdovin, E. E., Katsnelson, M. I., Geim, A. K., Lichtenstein, A. I., “Molecular Doping of Graphene”, *Nano Letters* 8 (1): 173-177 (2008).
16. Jiang, HJ., “Chemical Preparation of Graphene-Based Nanomaterials and Their Applications in Chemical and Biological Sensors”, *Small* 7 (17): 2413-2427 (2011).
17. Huang, CC., Pu, NW., Wang, CA., Huang, JC., Sung, Y., Ger, MD., “Hydrogen storage in graphene decorated with Pd and Pt nano-particles using an electroless deposition technique”, *Separation and Purification Technology* 82: 210-215 (2011).
18. Roudi, M. J., Mahmoodi, T., “A first-principles study of hydrogen molecules adsorption on graphene”, *Advanced Materials Research* 213: 586-589 (2011).
19. Huang, X., Zhou, X., Qian, K., Zhao, D., Liu, Z., Yu, C., “A magnetite nanocrystal/graphene composite as high performance anode for lithium-ion batteries”, *Journal of Alloys and Compounds* 514: 76-80 (2012).
20. Hiroto, T., Yoshinori, N., Takahiro, F., “Density functional theory (DFT) study on the effects of Li⁺ doping on electronic states of graphene”, *Journal of Power Sources* 195: 6148-6152 (2010).
21. Lang, B., “A LEED study of the deposition of carbon on platinum crystal surfaces”, *Surface Science* 53 (1): 317-329 (1975).
22. Rokuta, E., Hasegawa, Y., Itoh, A., Yamashita, K., Tanaka, T., Otani, S., Oshima, C., “Vibrational spectra of the monolayer films of hexagonal boron nitride and graphite on faceted Ni(755)”, *Surface Science* 427-428: 97-101 (1999).
23. Shioyama, H., “Cleavage of graphite to graphene”, *Journal of Materials Science Letters* 20 (6): 499-500 (2001).
24. Stankovich, S., Piner, R. D., Chen, X., Wu, N., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S., “Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplates via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)”, *Journal of Materials Chemistry* 16: 155-158 (2006).

25. Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Lleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S., "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon* 45: 1558-1565 (2007).
26. Somani, P. R., Somani, S. P., Umeno, M., "Planer nano-graphenes from camphor by CVD", *Chemical Physics Letters* 430 (1-3): 56-59 (2006).
27. Obraztsov, A. N., Obraztsova, E. A., Tyurnina, A. V., Zolotukhin, A. A., "Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness", *Carbon* 45 (10): 2017-2021 (2007).
28. Wang, X., You, H., Liu, F., Li, M., Wan, L., Li, S., Li, Q., Xu, Y., Tian, R., Yu, Z., Xiang, D., Cheng, J., "Large-scale synthesis of few-layered graphene using CVD", *Chemical Vapor Deposition* 15 (1-3): 53-56 (2009).
29. Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M. S., Kong, J., "Large area few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition", *Nano Letters* 9 (1): 30-35 (2009).
30. Chae, S. J., Günes, F., Kim, K. K., Kim, E. S., Han, G. H., Kim, S. M., Shin, H. – J., Yoon, S. –M., Choi, J. –Y., Park, M. H., Yang, C. W., Pribat, D., Lee, Y. H., "Synthesis of Large-Area Graphene Layers on Poly-Nickel Substrate by Chemical Vapor Deposition: Wrinkle Formation", *Advanced Materials* 21: 2328-2333 (2009).
31. Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S. K., Colombo, L., Ruoff, R. S., "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils", *Science* 324 (5932): 1312-1314 (2009).
32. Wu, Z., Ren, W., Gao, L., Liu, B., Jiang, C., Cheng, H., "Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers", *Carbon* 47 (2): 493-499 (2009).
33. Rollings, E., Gweon, G. H., Zhou, S. Y., Mun, B. S., McChesney, J. L., Hussain, B. S., Fedorov, A. V., First, P. N., de Heer, W. A., Lanzara, A., "Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67 (9-10): 2172-2177 (2006).
34. Emtsev, K. V., Bostwick, A., Horn, K., Jobst, J., Kellogg, G. L., Ley, L., McChesney, J. L., Ohta, T., Reshanov, S. A., Röhl, J., Rotenberg, E., Schmid, A. K., Waldmann, D., Weber, H. B., Seyller, T., "Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide", *Nature Materials* 8: 203-207 (2009).

35. Sutter, P. W., Flege, J. –I., Sutter, E. A., “Epitaxial graphene on ruthenium”, *Nature Materials* 7: 406-411 (2008).
36. Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., Kang, Y. S., “Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 35: 52-71 (2010).
37. Cano-Márquez, A. G., Rodríguez-Macías, F. J., Campos-Delgado, J., Espinosa-González, C. G., Tristán-López, F., Ramírez-González, D., Cullen, D. A., Smith, D. J., Terrones, M., Vega-Cantú, Y. I., “Ex-MWNTs: Graphene Sheets and Ribbons Produced by Lithium Intercalation and Exfoliation of Carbon Nanotubes”, *Nano Letters* 9 (4): 1527-1533 (2009).
38. Bunch, J. S., “Mechanical and Electrical Properties of Graphene Sheets”, Ph. D., *Faculty of the Graduate School of Cornell University*, Cornell University, 16 (2008).
39. Ni, Z. H., Chen, W., Fan, X. F., Kuo, J. L., Yu, T., Wee, A. T. S., Shen, Z. X., “Raman spectroscopy of epitaxial graphene on a SiC substrate”, *Physical Review B* 77: 115416 (6 pp) (2008).
40. Wallace, P. R., “The Band Theory of Graphite”, *Physical Review* 71 (9): 622-634 (1947).
41. Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., Geim, A. K., “The electronic properties of graphene”, *Review of Modern Physics* 81 (1): 109-162 (2009).
42. Semenoff, G. W., “Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly”, *Physical Review Letters* 53 (26): 2449-2452 (1984).
43. Haldane, F. D. M., “Model for a Quantum Hall Effect without Landau Levels: Condensed-Matter Realization of the “Parity Anomaly””, *Physical Review Letters* 61 (18): 2015-2018 (1988).
44. Katsnelson, M. I., “Graphene: carbon in two dimensions”, *Materials Today* 10 (1-2): 20-27 (2007).
45. Wakabayashi, K., Fujita, M., Ajiki, H., Sigrist, M., “Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons”, *Physical Review B* 59: 8271-8282 (1999).
46. Huang, B., Yan, Q., Zhou, G., Wu, J., Gu, B. L., Duan, W., Liu, F., “Making a field effect transistor on a single graphene nanoribbon by selective doping”, *Applied Physics Letters* 91 (25): 253122-253124 (2007).

47. Biel, B., Blase, X., Triozon, F., Roche, S., “Anomalous Doping Effects on Charge Transport in Graphene Nanoribbons”, *Physical Review Letters* 102 (9): 096803-096805 (2009).
48. Liao, W. H., Zhou, B. H., Wang, H. Y., Zhou, G. H., “Electronic structures for armchair-edge graphene nanoribbons under a small uniaxial strain”, *The European Physical Journal B* 76: 463-467 (2010).
49. Brey, L., Fertig, H. A., “Electronic states of graphene nanoribbons studied with Dirac equation”, *Physical Review B* 73 (23): 235411-235415 (2006).
50. Zheng, H., Wang, Z. F., Luo, T., Shi, Q. W., Chen, J., “Analytical study of electronic structure in armchair graphene nanoribbons”, *Physical Review B* 75 (16): 165414-165419 (2007).
51. Bloch, F. Z., “Quantum mechanics of electrons in crystal lattices”, *Physics* 52: 555 (1928).
52. Slater, J. C., Koster, G. F., “Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem”, *Physical Review* 94: 1498-1524 (1954).
53. Löwdin, P., “On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals”, *Journal of Chemical Physics* 18 (3): 365-375 (1950).
54. Mercer, J. J. L., Chou, M. Y., “Tight-binding model with intra-atomic matrix elements”, *Physical Review B* 49 (12): 8506-8509 (1994).
55. Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., Laloë, F., “Quantum Mechanics”, *Wiley-Interscience*, Paris, (1977).
56. Romero, N. A., “Density Functional Study of Fullerene-Based Solids: Crystal Structure, Doping, and Electron-Phonon Interaction”, Ph. D., *Graduate College of the University of Illinois*, Urbana-Champaign, 96 (2005).
57. Sharma, R. R., “General expressions for reducing the Slater-Koster linear combination of atomic orbitals integrals to the two-center approximation”, *Physical Review B* 19 (6): 2813-2823 (1979).
58. Haug, A., “Theoretical Solid State Physics”, *Pergamon*, New York, 20 (1972).
59. Thomas, L. H., “The calculation of atomic fields”, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 23 (5): 542-548 (1927).

60. Fermi, E., "Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell'Atomo", *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6: 602-607 (1927).
61. Hohenberg, P., Kohn, W., "Inhomogeneous electron gas", *Physical Review B* 136 (3B): B864-B871 (1964).
62. Born, M., Oppenheimer, R., "Zur Quantentheorie der Molekeln", *Ann. d. Phys.* 84: 457-484 (1927).
63. Dirac, P. A. M., "Note on exchange phenomena in the Thomas atom", *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 26 (3): 376-385 (1930).
64. Wigner, E., "On the interaction of electrons in metals", *Physical Review* 46 (11): 1002-1011 (1934).
65. Kohn, W., Sham, L. J., "Self-consistent equations including exchange and correlations effects", *Physical Review* 140 (4A): A1133-A1138 (1965).
66. Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Tao, J., Staroverov, V. N., Scuseria, G. E., Csonka, G. I., "Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits", *Journal of Chemical Physics* 123 (6): 062201-062209 (2005).
67. Slater, J. C., "A simplification of the Hartree-Fock method", *Physical Review* 81 (3): 385-390 (1951).
68. Li, J., "First-Principles Study of Electronic Properties of One Dimensional Nanostructures", Ph. D., *Faculty of the Graduate College of Oklahoma State University*, Whitehurst Stillwater, 22 (2010).
69. Perdew, J. P., Zunger, A., "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", *Physical Review B* 23 (10): 5048-5079 (1981).
70. Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., "Generalized gradient approximation made simple", *Physical Review Letters* 77 (18): 3865-3868 (1996).
71. Perdew, J. P., "Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole", *Physical Review Letters* 55 (16): 1665-1668 (1985).
72. Perdew, J. P., Yue, W., "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: generalized gradient approximation", *Physical Review B* 33 (12): 8800-8802 (1986).

73. Tao, J., Perdew, J. P., Staroverov, V. N., Scuseria, G. E., "Climbing the density functional ladder: nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids", *Physical Review Letters* 91 (14): 146401-146404 (2003).
74. Levy, M., Perdew, J. P., "Hellmann-Feynman, virial, and scaling requisites for the exact universal density functionals. Shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms", *Physical Review A* 32 (4): 2010-2021 (1985).
75. Oliver, G. L., Perdew, J. P., "Spin-density gradient expansion for the kinetic energy", *Physical Review A* 20 (2): 397-403 (1979).
76. Shi, J. M., Peeters, F. M., Hai, G. Q., Devreese, J. T., "Donor transition energy in GaAs superlattices in a magnetic field along the growth axis", *Physical Review B* 44 (11): 5692-5702 (1991).
77. Becke, A. D., "Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction", *Journal of Chemical Physics* 96 (3): 2155-2160 (1992).
78. Hammer, B., Scheffler, M., "Local chemical reactivity of a metal alloy surface", *Physical Review Letters* 74 (17): 3487-3490 (1995).
79. Das, D., Mattson, W., Romero, N., A., Martin, R. M., "TBPW 1.1 User's Guide", *University of Illinois Materials Computation Center*, Urbana-Champaign, (2004).
80. Internet: Atomistix Toolkit-Virtual Nanolab (ATK-VNL) "Atomistix Toolkit: Manual", <http://www.quantumwise.com/documents/manuals/latest/ReferenceManual/ReferenceManual.pdf>, (2012).
81. Monkhorst, H. J., Pack, J. D., "Special points for Brillouin-zone integrations", *Physical Review B* 13: 5188-5192 (1976).
82. Sutter, P. W., Flege, J. -I., Sutter, E. A., "Epitaxial graphene on ruthenium", *Nature Materials* 7: 406-411 (2008).
83. De Arco, L. G., Zhang, Y., Kumar, A., Zhou, C., "Synthesis, transfer, and devices of single- and few-layer graphene by chemical vapor deposition", *IEEE Transactions on Nanotechnology* 8 (2): 135-138 (2009).
84. Kwon, S. -Y., Ciobanu, C. V., Petrova, V., Shenoy, V. B., Barenko, J., Gambin, V., Petrov, I., Kodambaka, S., "Growth of Semiconducting Graphene on Palladium", *Nano Letters* 9 (12): 3985-3990 (2009).

85. Murata, Y., Starodub, E., Kappes, B. B., Ciobanu, C. V., Bartelt, N. C., McCarty, K. F., Kodambaka, S., "Orientation-dependent work function of graphene on Pd(111)", *Applied Physics Letters* 97 (14): 143114-143116 (2010).
86. Gao, J. –H., Ishida, N., Scott, I., Fujita, D., "Controllable growth of single-layer graphene on a Pd(111) substrate", *Carbon* 50 (4): 1674-1680 (2012).
87. Lupu, D., Biris, A. R., Misan, I., Jianu, A., Holzhuter, G., Burkel, E., "Hydrogen uptake by carbon nanofibers catalysed by palladium", *International Journal of Hydrogen Energy* 29: 97-102 (2004).
88. Yoo, E., Gao, L., Komatsu, T., Yagai, N., Arai, K., Yamazaki, T., Matsuishi, K., Matsumoto, T., Nakamura, J., "Atomic Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes Promoted by Metal Catalysts", *The Journal of Physical Chemistry B* 108, 8903–18907 (2004).
89. Zacharia, R., Kim, K. Y., Fazle Kibria, A. K. M., Nahm, K. S., "Enhancement of hydrogen storage capacity of carbon nanotubes via spill-over from vanadium and palladium nanoparticles", *Chemical Physics Letters* 412, 369–375 (2005).
90. Zacharia, R., Rather, S., Hwang, S. W., Nahm, K. S., "Spillover of physisorbed hydrogen from sputter-deposited arrays of platinum nanoparticles to multi-walled carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters* 434, 286-291 (2007).
91. Lipson, A. G., Lyakhov, B. F., Saunin, E. I., Tsivadze, A. Y., "Evidence for large hydrogen storage capacity in single walled carbon nanotubes encapsulated by electroplating Pd onto a Pd substrate", *Physical Review B* 77: 081405 (2008).
92. Rahnamaye Alibad, H. A., Ghorbani, S. R., "Structural and Spin Polarization Effects of Cr, Fe and Ti Elements on Electronical Properties of α -Al₂O₃ by First Principle Calculations", *Journal of Modern Physics* 2: 158-161 (2011).
93. Cho, H. –S., Prucnal, P. R., "Density of states of quasi-two, -one, and –zero dimensional superlattices", *J. Vac. Sci. Technol. B* 7 (6): 1363-1367 (1989).
94. Jaiswal, N. K., Srivastava, P., "First principles calculations of armchair graphene nanoribbons interacting with Cu atoms", *Physica E* 44: 75-79 (2011).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : KULOĞLU, Abdullah Fatih
 Uyruğu : T. C.
 Doğum tarihi ve yeri : 14 Mart 1987, Ilgaz
 Medeni Hali : Bekâr
 Telefon : 0 (555) 8340060
 E-posta : afkuloglu@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik Bölümü	2010
Lise	Çankırı Yabancı Dil Ağırlıklı Lise	2005

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

P. Tasli, B. Sarikavak, G. Atmaca, K. Elibol, A. F. Kuloglu, S.B. Lisesivdin, “Numerical simulation of novel ultrathin barrier n-GaN/InAlN/AlN/GaN HEMT structures: Effect of indium-mole fraction, doping and layer thicknesses” *Physica B* **405**, 4020 (2010).

Bildiriler

A. F. Kuloğlu, S. B. Lişesivdin, M. Kasap, “GaAs Tabanlı Bir MOSFET Yapının 2-boyutta Akım – Gerilim Karakteristiklerinin İncelenmesi”, XVII. Solid State Matter Physics Ankara Meeting, P88 (2010).

K. Elibol, C. Gunes, A. F. Kuloglu, E. Boyalı, S. B. Lisesivdin, “A Numerical Study on Effects of InAlN/AlGaIn Barrier in InAlN/AlGaIn/AlN/GaN Based High Electron

Mobility Transistors”, Turkish Physical Society XXVIII. International Conference, (2011).

A. F. Kuloğlu, B. Alsancak, C. Güneş, S. B. Lişesivdin, E. Özbay, “Kenarları Paladyum Atomları ile Sonlandırılmış Farklı Genişliklerdeki Armchair Grafen Nanoşeritlerin Elektronik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi Kullanılarak İncelenmesi”, I. Solid State Matter Physics Izmir Meeting, P01 (2012).

C. Güneş, A. F. Kuloğlu, S. B. Lişesivdin, E. Özbay, “GaN Tabanlı HEMT Yapılarının Hareketliliği ve Taşıyıcı Yoğunluğunun Deneysel İncelenmesi”, I. Solid State Matter Physics Izmir Meeting, P18 (2012).

Hobiler

Kitap okumak, Programlama