

# **GRAFEN İÇEREN İŞLEVSEL NANOYAPILARIN TASARIMI VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ**

**Proje No: 111T318**

**Prof. Dr. R. Tuğrul Senger**

**Nisan 2015**

**İZMİR**

## **ÖNSÖZ**

Karbon elementinin tek atom kalınlığında, balpeteği görünümlü, iki boyutlu yapısı olan grafen son yılların en ilgi çeken malzemelerindendir. İzole edildiği ve kararlı bir yapı olduğunun gösterildiği 2004 yılından sadece altı yıl sonra, öncülerine 2010 Nobel fizik ödülünü getirecek kadar, fizik ve malzeme bilimi çevrelerince yoğun şekilde üzerinde çalışılan bir malzeme haline gelmiştir. Bu ilginin temelinde, grafenin sahip olduğu üstün fiziksel özellikler yatmaktadır (mekanik sağlamlık, düşük kusur oranı, çok yüksek elektron hareketliliği, uzun spin gevşeme mesafesi ve zamanı gibi). Mikroelektronikğin geleneksel CMOS teknolojisinin yerini alacağı düşünölen nanoelektronikte, grafen de karbon nanotüpler gibi umut vaadeden karbon temelli malzemeler arasında yer almaktadır.

Projenin amacı, grafenin üstün özelliklerini barındıran, elektronik ve manyetik işlevler gösterebilecek nano yapıların ele alınıp, hesaplamalı yöntemlerle incelenmesidir. Bu kapsamda, grafen nanoşeritler ve manyetik momente sahip zigzag kenarlı eşkenar üçgen parçaları başta olmak üzere, çift katlı grafen nanoşeritleri, grafen ve diğer iki boyutlu yeni malzemelerin heteroyapılarında yabancı metal atomlarının kümeleşmesi, karbon manyetizması ve spintronik uygulamalarına temel oluşturabilecek yapıların toplam enerji ve kuantum taşıyım hesapları yapılmıştır.

Projede bursiyer olarak çalışan lisansüstü öğrencilerin eğitim ve tezleri proje kapsamında yapılan çalışmalara dayandırılmış, böylece proje, genç araştırmacıların fiziğın güncel bir alanında yetişmesine katkıda bulunmuştur.

**Proje, TÜBİTAK tarafından 205.270,00 TL bütçe ile desteklenmiştir.**

**İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde sürdürölüp sonuçlandırılan bu proje, Prof. Dr. R. Tuğrul Senger yönetiminde, lisansüstü öğrencileri Ozan Arı, Cihan Bacaksız, Fadıl İyikanat ve Mehmet Yağmucukardeş'in çalışmaları ile gerçekleşmiştir.**

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖNSÖZ .....	1
İÇİNDEKİLER DİZİNİ .....	2
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	3
TABLolar DİZİNİ .....	5
ÖZET.....	6
ABSTRACT.....	8
1. GİRİŞ .....	10
2. GENEL BİLGİLER .....	11
3. KULLANILAN YÖNTEMLER .....	11
4. GRAFEN NANOŞERİTTE KENAR ETKİLERİ .....	12
5. İKİ TABAKALI GRAFEN NANOŞERİT .....	19
5.1. Giriş .....	19
5.2. Yöntem: .....	21
5.3. Sonuçlar:.....	22
6. ZİGZAG KENARLI ÜÇGEN GRAFEN PARÇALARI.....	29
7. METAL ATOMLARININ GRAFEN VE BENZERİ YÜZEYLERDE KÜMELENMESİ.....	38
7.1. Platin Atomlarının Grafen, 1H-MoS <sub>2</sub> , ve 1T-TaS <sub>2</sub> Tabakaları Üzerinde Kümelene- Özelliklerinin İncelenmesi .....	38
7.2. Çift Tabakalı van der Waals Heteroyapılarında Ağır Metal Atomlarının Difüzyonu	46
8. GRAFEN ŞERİTLERDE KUANTUM TAŞINIM.....	55
8.1. Farklı Kalınlıklarda BN bariyer bölgesi içeren Grafen-nanoşeritler.....	55
8.2. GNŞ'lerin farklı geometrilerde birleştirilmesi .....	58
8.3. Üzerinde Üçgen Grafen Parçası Bulunduran GNŞ .....	61
GENEL SONUÇLAR.....	63
REFERANSLAR .....	66

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Şekil 4.1</b> Örgü sabitinin gösterimi 9ZGNŞ'de toplam enerjinin örgü sabitiyle değişimi .....	13
<b>Şekil 4.2</b> Sade 9-ZGNŞ'in enerji bant yapısı .....	14
<b>Şekil 4.3</b> Farklı kalınlıklardaki ZGNŞ'de yasak bant aralığının değişimi.....	15
<b>Şekil 4.4</b> ZGNŞ'da spin-yukarı ve spin-aşağı yük yoğunluğu farkının izoyüzeyleri .....	17
<b>Şekil 4.5</b> ZGNŞ'da spin-yukarı ve spin-aşağı yük yoğunluğu farkının izoyüzeyleri .....	17
<b>Şekil 4.6</b> Na ile sonlandırılmış 9-ZGNŞ'in bant yapısı ve durum yoğunluğu diyagramları .....	18
<b>Şekil 5.1</b> İki tabakalı zigzag grafen nanoşeritinin geometrisi ve kaydırma parametreleri .....	21
<b>Şekil 5.2</b> Kritik şerit genişliği.....	23
<b>Şekil 5.3</b> Tabakaların bağlı hareketi sırasında toplam enerjideki değişim.....	23
<b>Şekil 5.4</b> İZGNŞ elektronik ve manyetik özelliklerinin bağlı hareketle değişimi .....	24
<b>Şekil 5.5</b> Elektrik alan altında mekanik hareket ile 4-İZGNŞ'de toplam enerji değişimi. ....	25
<b>Şekil 5.6</b> Farklı elektrik alan şiddetleri ve kayma miktarına bağlı olarak kenar karbon atomları üzerinde oluşan spin yoğunlukları .....	26
<b>Şekil 5.7</b> Elektrik alan altında enerji bant yapısı ve toplam manyetik alandaki değişimler.....	27
<b>Şekil 6.1</b> Hidrojen atomları ile kenarları doyurulmuş üçgen biçimli grafen parçaları.....	30
<b>Şekil 6.2</b> Farklı atomlarla kenarı doyurulmuş 4-ÜG. ....	31
<b>Şekil 6.3</b> 4-ÜG'lerin optimize edilmiş geometrik yapıları ve spin-yukarı ve spin-aşağı durumlarının yük yoğunluğu farkının izoyüzeyleri.....	31
<b>Şekil 6.4</b> Li ve Be atomları ile doyurulmuş 5-ÜG. ....	32
<b>Şekil 6.5</b> Kenarları, karbon başına ikişer adet H ve F atomlarıyla doyurulmuş 5-ÜG.....	32
<b>Şekil 6.6</b> ÜG'lere tek atom bağlanma bölgeleri.....	33
<b>Şekil 6.7</b> İncelenen nano yapılar. (a) ÜG, (b) ÜNB, (c) ÜBN+ÜG .....	34
<b>Şekil 6.8</b> (a) ve (b) ÜG+ÜNB, (c) ve (d) ÜG+ÜBN yapılarında üçgen parçalar arası yük ve manyetik moment değişimi, (e) ÜG+ÜG yapısındaki tabakalar arası yük transferini göstermektedir. $\delta\mu$ ( $\mu\text{B}$ ) manyetik momentteki, $\delta Q$ yükteki değişimi vermektedir. Uygulanan dış elektrik alan değerleri $V/\text{\AA}$ birimindedir.....	36
<b>Şekil 6.9</b> Grafen üzerinde üçgen grafen parçası .....	37
<b>Şekil 7.1</b> Grafen, 1H-MoS <sub>2</sub> ve 1T-TaS <sub>2</sub> yapılarının üstten görünüşleri ve Pt atomunun yüzeye tutunabileceği simetri noktaları.....	40
<b>Şekil 7.2</b> Yüzeye eklenen Pt atomunun difüzyon yolunun şematik diyagramı.....	41
<b>Şekil 7.3</b> Pt <sub>n</sub> kümelerinin tek katmanlı grafen, MoS <sub>2</sub> ve TaS <sub>2</sub> yüzeyleri üzerindeki muhtemel durumları. ....	42
<b>Şekil 7.4</b> Pt <sub>n</sub> kümelerinin farklı altkatmanlar üzerinde en kararlı konfigürasyonları. ....	44

<b>Şekil 7.5</b> (a) GMD'lerde ve (b) Grafen' de olası bağlanma konumları. (c) GMD/Grafen ve (d) GMD/GMD iki tabakalı heteroyapılarının kuş bakışı (sol) ve yandan (sağ) görünüşü. ....	48
<b>Şekil 7.6</b> Ag atomunun Grafen, MoS <sub>2</sub> , MoSe <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub> yüzeyleri üzerindeki difüzyon yolu. ....	50
<b>Şekil 7.7</b> Au atomunun Grafen, MoS <sub>2</sub> , MoSe <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub> yüzeyleri üzerindeki difüzyon yolu. ....	50
<b>Şekil 7.8</b> MoS <sub>2</sub> /Grafen heteroyapısının arasındaki Ag (üst panel) ve Au (alt panel) atomlarının karşılaştığı enerji bariyerleri. ....	52
<b>Şekil 8.1</b> (a) 3-GNŞ. (b), (c) ve (d) sırasıyla 1, 2, 3 kalınlıklarında BN bariyer bölgesi içeren 3-GNŞ. ....	55
<b>Şekil 8.2</b> Farklı kalınlıklarda BN bariyer bölgesi içeren 3-GNŞ' in spin-kutuplu yük yoğunlukları. ....	56
<b>Şekil 8.3</b> (a) BN şerit içermeyen, (b) 1-BN, (c) 2-BN ve (d) 3-BN şerit içeren 3-GNŞ' lerin elektronik iletim fonksiyonu. ....	56
<b>Şekil 8.4</b> 1 V'luk potansiyel gerilim altındaki BN şerit içermeyen 3 zincirli GNŞ'in iletkenlik fonksiyonu. ....	57
<b>Şekil 8.5</b> (a) BN şerit içermeyen, (b) 1-BN, (c) 2-BN ve (d) 3-BN şerit içeren 3-GNŞ' lerin I-V karakteristikleri. ....	58
<b>Şekil 8.6</b> (a) En ince GNŞ, (b) eklem bölgesine sahip GNŞ, (c) eklem bölgesinin kalınlığı arttırılmış GNŞ ve (d) eklem bölgesinin BN bölgesi ile yer değiştirdiği GNŞ'lerin geometrik konfigürasyonları. ....	59
<b>Şekil 8.7</b> (a) En ince GNŞ, (b) eklem bölgesine sahip GNŞ, (c) eklem bölgesinin kalınlığı arttırılmış GNŞ ve (d) eklem bölgesinin BN bölgesi ile yer değiştirdiği GNŞ'lerin elektriksel iletkenlik fonksiyonları. ....	59
<b>Şekil 8.8</b> En ince GNŞ, (b) eklem bölgesine sahip GNŞ, (c) eklem bölgesinin kalınlığı arttırılmış GNŞ ve (d) eklem bölgesinin BN bölgesi ile yer değiştirdiği GNŞ'lerin I-V karakteristikleri. ....	60
<b>Şekil 8.9</b> (a) 4ZGNŞ' in geometrik yapısının yukarıdan görünüşü . 4ZGNŞ üzerine (b) AA ve (c) AB şeklinde istiflenmiş ÜG geometrisinin yukarıdan görünüşü. (d) 4ZGNŞ üzerine yerleştirilmiş ÜG geometrisinin yandan görünüşü. ....	61
<b>Şekil 8.10</b> (a) 4ZGNŞ, ÜG parçasının 4ZGNŞ üzerine (b) AA ve (c) AB şeklinde istiflenmiş yapıların elektriksel iletkenlik fonksiyonları. ....	61
<b>Şekil 8.11</b> (a) 4ZGNŞ, ÜG parçasının 4ZGNŞ üzerine (b) AA ve (c) AB şeklinde istiflendiği yapının I-V karakteristikleri. ....	62

## TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Tablo 4.1</b> 9-ZGNŞ'in kenarlarına alkali atomların bağlanmasıyla elde edilen toplam değerlik yükleri ve spin manyetik momentleri. ....	16
<b>Tablo 4.2</b> Farklı kalınlıktaki ZGNŞ'lerin kenarlarına alkali atomların bağlanmasıyla (YK) elde edilen toplam değerlik yükleri ve spin manyetik momentleri. ....	16
<b>Tablo 6.1</b> Üçgen grafen parçalarına tek atom bağlanması .....	33
<b>Tablo 6.2</b> Üçgen grafen ve BN parçalarının yük ve momentleri.....	35
<b>Tablo 7.1</b> Pt <sub>n</sub> kümelerinin grafen, 1H-MoS <sub>2</sub> ve 1T-TaS <sub>2</sub> alttaşları üzerinde iken hesaplanan parametreler sırasıyla, en kararlı konfigürasyonlar Ptn-kümesi/alttabaka sistemi için, kümelerin toplam manyetik momenti M <sub>total</sub> (μ <sub>B</sub> ), Pt atomu başına düşen bağlanma enerjisi E <sub>b</sub> (eV/atom), ve alttabaka ile Pt atomları arası yük transferi Δρ (e).....	40
<b>Tablo 7.2</b> Tek tabakalı yüzeyler üzerindeki Ag ve Au atomlarının çeşitli bağlanma karakteristikleri.....	49
<b>Tablo 7.3</b> Çift tabakalı heteroyapılar arasındaki Ag ve Au atomlarının çeşitli bağlanma karakteristikleri.....	51

## ÖZET

Grafen ve türevi yapıların elektronik, manyetik özellikleri, işlevsel nanoyapıların tasarımına elverecek biçimde çeşitlilik göstermektedir. Tek tabaka grafen Fermi seviyesindeki Dirac noktaları ve civarındaki doğrusal enerji bantlarıyla kütsüz fermiyonlara sahip bir yarımetal karakterindedir. Grafenin nano-ölçekli şeritleri (GNŞ) ise, şerit kalınlığına ve topolojisine bağı olarak yasak bant aralığı değışen yarıiletkenlerdir. Çift tabaka grafenin, uygulanan bir dış elektrik alan yoluyla yasak enerji bant aralığı değıştirilebilen bir yarıiletken olduğı gösterilmiştir. Yine zigzag kenarlı GNŞ'lerde ve diğere grafen parçalarında, zigzag kenarlar boyunca yerleşmiş ferromanyetik spin durumlarının olduğı bilinmektedir. Grafenin bu manyetik özelliğı çeşitli spintronik uygulamalarında kullanılabilir. Grafen yapıların üzerine ve kenarlarına çok çeşitli element veya moleküller kullanarak kimyasal veya fiziksel işlevlendirme yapıp, yapıya farklı özellikler kazandırmak mümkündür.

Bu projede, temel ilkelere dayalı yoğunluk fonksiyoneli kuramı kullanılarak, grafen içeren işlevsel nanoyapıların tasarımı yapılmış, bu yapıların gösterdikleri elektronik, manyetik ve taşıyım özellikleri bilgisayarda modelleme yöntemleriyle hesaplanıp incelenmiştir. Grafen tabanlı bu nanoyapıların incelenmesindeki başlıca amacımız varolan elektronik aygıtların işlevlerini çok daha küçük ölçekte ve daha üstün özelliklerle gerçekleştirebilecek yeni malzeme ve yapıları tasarlamak, geliştirmek ve karakterize etmektir. Yapılan kuramsal ve hesaplamalı çalışmaların, grafen aygıt fiziğindeki deneysel çalışmaları destekleyici, açıklayıcı, ve yol gösterici bir işlevi olacaktır.

İşlevselleştirilmiş grafen sistemlerinin atomik ve elektronik yapıları, kullanım lisansları araştırma grubumuzda mevcut olan VASP ve SIESTA yazılımları ile yapılmıştır. Her ikisi de yoğunluk fonksiyoneli kuramını temel alan, zaman içinde olgunlaşmış, ve güvenilir sonuçlarıyla yaygın olarak kullanılan yazılımlardır. Ele alınan nanoyapıların elektriksel iletkenlikleri ve kuantum taşıyım özellikleri ise yine yoğunluk fonksiyoneli kuramına dayalı, denge dışı istatistiksel mekanik ve Green fonksiyonu yöntemlerinin kullanımıyla hesaplanmıştır.

Yaptığımız hesaplar ve sonuçları şu ana başlıklar altında toplanabilir:

- 1) Zigzag kenarlı grafen nanoşeritlerin kenarları farklı atomlarla doyurularak elektronik özelliklerinin değışimi incelendi. Na atomlarıyla doyurulmuş grafen şeritlerde "eğik Dirac konisinin" elde edilebileceğı öngörüldü.

2) İki tabakalı grafen nanoşeritlerin elektronik ve manyetik özelliklerinin, dış elektrik alan altında ve/veya tabakalar birbiri üzerinde kaydığında nasıl değişimler göstereceği ayrıntılı olarak incelendi.

3) Zigzag kenarlı üçgen grafen parçalarının manyetik özelliklerinin yabancı atomlarla doyurma sonucu ve elektrik alanla nasıl değişeceği incelendi.

4) Grafen üzerinde Pt, Ag, Au gibi metal atomlarının difüzyon dinamikleri, kümeleşme eğilimleri ve grafen içeren heteroyapılardaki değişimler incelendi.

5) Kuantum taşınım hesapları kapsamında ise, grafen nanoşeritlerin elektrot olarak kullanıldığı, aktif bölgede BN bariyer bölgelerinin veya ikinci bir tabaka grafenin yer aldığı yapılar ele alınarak, akım-voltaj karakteristiklerini inceleyen hesaplar yapıldı.

**Anahtar kelimeler:** Grafen, yoğunluk fonksiyoneli kuramı, elektronik yapı



## **ABSTRACT**

Electronic and magnetic properties of graphene and its derivatives show a broad spectrum to admit design of various functional nanostructures out of them. Monolayer graphene, with its Dirac points at the Fermi level and linear energy-bands in their vicinity, is a semimetal possessing massless fermions as charge carriers. Nanoscale ribbons of graphene (GNR) are, however, semiconducting with energy band gaps depending on the width and topology of the ribbons. It has been demonstrated that bilayer graphene can be made a variable band-gap semiconductor by applying an external electric field perpendicular to the structure. It is known that there are ferromagnetically ordered edge-localized spin states along the zigzag edges of graphene flakes and zigzag-GNRs. This magnetic property of graphene can be utilized in various spintronic applications. It is also possible to functionalize graphene-based structures physically or chemically by doping them using various elements or molecules.

In this project, using ab-initio density functional theory based methods, design of graphene-based functional nanostructures will be made, and their electronic, magnetic and transport properties will be investigated by using computer modeling techniques. Our aim in these investigations is to design, develop, and characterize novel materials and structures that can realize the functionality of conventional electronic devices in much smaller scales and with superior properties. It is hoped that the theoretical and computational studies proposed in this project will support, clarify, and possibly lead some experimental studies in graphene device physics.

The principle investigator has experience, publications and completed projects related to the computations and methods proposed in this project. Atomic and electronic structure calculations of the functionalized graphene-based nanostructures will be made by using VASP and SIESTA software packages, the licenses of which are present in our research group. Both packages are based on density functional theory, have been matured over the years, and are widely used for their reliable results. Electrical conductance and quantum transport properties of the considered nanostructures will be calculated by using DFT-based methods of nonequilibrium statistical mechanics and Green functions.

The calculations we have made and their results can be classified under these subtitles:

- 1) Zigzag-edged graphene nanoribbons have been saturated with different atoms and changes in the electronic properties have been investigated. Formation of a “tilted Dirac-cone” in Na-saturated graphene nanoribbons has been predicted.
- 2) Variation of electronic and magnetic properties of bilayer graphene nanoribbons under external electric fields and/or by sliding of the layers has been investigated.
- 3) Modification of magnetic properties of zigzag-edged triangular graphene flakes has been investigated as functions of edge saturation with foreign atoms and under external electric fields.
- 4) Diffusion and clustering properties of metal elements such as Pt, Ag, and Au on graphene and in heterolayers including graphene.
- 5) Quantum transport calculations where electrodes are graphene ribbons and the active region is composed of BN regions or a graphene flake have been made and their I-V characteristics are obtained.

**Key words:** Graphene, density functional theory, electronic structure

## 1. GİRİŞ

Grafenin günümüzde gördüğü ilginin miladı sayılabilecek çalışma (NOVOSELOV, 2004) sonrasında grafen konusunda yapılan araştırmaların çığ gibi artmasıyla bu yayının ilk iki yazarı 2010 Nobel Fizik Ödülü'nü almışlardır. Bu çalışmada, çok ince grafit tabakalarının (tek tabaka grafen dahil) normal koşullarda kararlı olarak ve yüksek kalitede kristal formunda elde edilebileceği, bu yapıların üstün elektronik özellikler taşıdığı gösterilmiştir.

Grafenin en ilginç elektronik özelliklerinden biri düşük enerjili uyarımlarının kütsüz Dirac fermiyonları olmasıdır. Grafende Fermi seviyesi Dirac noktası olarak adlandırılan, elektron ve deşiklerin enerji dağılımlarının doğrusal olarak tek noktada kesiştiği yerdedir. Dolayısıyla bu parçacıkların dinamiği formal (biçimsel) olarak kuantum elektrodinamiğindeki (KED) kütsüz fermiyonlara benzer. Dolayısıyla KED'deki yüksek enerjilerde ortaya çıkan etkilerin benzerlerini grafende elde etmek mümkün olabilir (NOVOSELOV, 2005; KATSNELSON, 2006). Bunun sonucu olarak grafinde oda sıcaklığında kuantum Hall etkisini (NOVOSELOV, 2007a) gözlemlemek mümkün olmuştur.

Grafen parçalarının şekle bağlı olarak bazı ilginç mezoskopik özelliklere sahip olması gerektiği erken dönemlerde bile görülmüştür (NAKADA, 1996; WAKABAYASHI, 1999; WIMMER, 2010). En çok çalışılan zigzag ve koltuk (armchair) kenarlı şeritlerin elektronik yapıları oldukça farklıdır (NAKADA 1996; WAKABAYASHI 1999; KUSAKABE, 2003; HARIGAYA, 2004; YAMASHIRO, 2004). Zigzag kenarlı grafen şeritlerin yarıiletken oldukları ve şeridin kenar bölgelerinde yerleşmiş manyetik durumların olduğu gösterilmiştir (SON, 2006; YANG, L., 2007a; YANG, L., 2007b). Kenar karbon atomlarının hidrojen, oksijen veya lityum ile doyurulmasının grafen şeridin kenar durumlarını değiştirdiği gösterilmiştir (BARONE, 2006; HOD, 2007; UTHAISAR, 2009).

Grafenin elektronik özelliklerini değiştirip işlevsel yapılar tanımlamak için pek çok fiziksel ve kimyasal yöntem önerilmiştir (BOUKHVALOV, 2008; OUYANG, 2008; BOUKHVALOV, 2009; LOPEZ-BEZANILLA, 2009; CHOI, E. Y., 2010). Bunlar arasında geçiş metali atomlarının adsorpsiyonu (MAO, 2008; SAHIN, 2008), hafif atomların grafen yüzeyine bağlanma dinamikleri (VALENCIA, 2006; MARGULIS, 2007; RYTKONEN, 2007; HASHI, 2008; MIWA, 2008; WU, 2008; NETO, 2009) sayılabilir. Hidrojen yerine tek değerlikli diğer atomların grafenle etkileşmesi kenar durumlarının doyurulmasındaki değişimleri anlamayı sağlayabilir (CHOI, S. M., 2008; MARTINEZ, 2009; YANG, C. K., 2009; MEDEIROS, 2010).

Grafen spin elektronu uygulamaları için oldukça elverişli bir malzemedir. Spin-yörünge etkileşmelerinin zayıf olmasından dolayı uzun spin gevşeme zaman ve mesafelerine sahip

grafende spin akımlarının oluşumu kuramsal olarak incelenmiştir (GREENBAUM, 2007; WIMMER, 2008; GU, 2009; SAFFARZADEH, 2009; WANG, B., 2009a). Spin akımlarıyla karıştırılmaması gereken başka bir kavram ise spin-kutuplu akımlardır. İlkinde elektrik yükü akımı sıfırken ikincisinde akan elektrik yüklerinin spin durumlarında bir dengesizlik vardır. Zigzag kenarlı grafen şeritlerinde kenarlarda oluşan spin ayrışmasını veya manyetik bileşenlerle katkılanmış grafen yapılarını kullanarak spin-kutuplu akımlar oluşturulabileceği gösterilmiştir (SAHİN 2008; BOTELLO-MENDEZ, 2009; GUO, 2009; LOPEZ-BEZANILLA 2009; LU, 2010).

Grafen üzerine yapılan çalışmalar her yönüyle katlanarak sürmektedir. Bu anlamda son zamanlarda yazılmış kapsamlı derleme makaleleri (BOUKHVALOV 2009; CASTRO NETO, 2009; PERES, 2009; MUCCIOLO, 2010) grafen ve türevi yapıların taşıdığı potansiyeli ortaya koymaktadır.

## **2. GENEL BİLGİLER**

Bu projenin genel amacı, geleceğe dönük uygulama potansiyeli çok yüksek olduğu düşünülen, taşıdığı fiziksel özellikleriyle dikkat çeken grafenin, işlevsel özellikler taşıyan yeni nanoyapılarının kuramsal ve hesaplamalı yöntemlerle araştırılması, tasarlanması ve karakterizasyonudur.

Projenin konusu en geniş çerçevede grafen ve grafen içeren nanoyapılar ile bunların fiziksel özelliklerinin yoğunluk fonksiyoneli kuramı yöntemleriyle modellenmesidir. Bu kapsamda, sonlu grafen parçaları ve grafen şeritleri ele alınarak bu yapıların bilinen özelliklerinin yapıya eklenen yabancı atom ve moleküllerle, oluşturulan kusurlarla, veya tasarlanan heteroyapılarla nasıl değiştiği, oluşan yapıların mekanik kararlılığı, gösterdikleri elektronik ve manyetik özelliklerin hangi koşullarda optimum değerler alacağı, temel ilkelere dayalı toplam enerji hesaplarıyla araştırılmıştır. Bazı yapılar için uygun elektrotlara bağlandıklarında gösterecekleri kuantum iletkenlikleri ve akım-voltaj karakteristikleri hesaplanmıştır. Grafen içeren yapılarda spin kutuplu elektrik akımlarının oluşabileceği projede gösterilmiştir. Yoğunluk fonksiyoneli kuramına dayalı olarak yapılan bu tarz hesapların deneysel verilerle niteliksel uyumu genel olarak iyidir.

## **3. KULLANILAN YÖNTEMLER**

Projedeki sayısal hesaplamalar yoğunluk fonksiyoneli kuramının (DFT) standart yöntemleri ile yapılmıştır. Bu amaçla DFT tabanlı, lisanslı yazılımlar SIESTA (SOLER, 2002) ve VASP

(KRESSE, 1993, 1994; KRESSE, 1996b, a) kullanılmıştır. Denge dışı istatistiksel mekaniğin yöntemleri ve Green fonksiyonlarına dayalı balistik iletkenlik hesapları yine Tran-SIESTA modülü ile yapılmıştır (BRANDBYGE, 2002).

Temel durum atomik yapıları, düzlem-dalga baz kümesi kullanan VASP ile, veya yerel sayısal orbital kümeleri kullanan SIESTA ile hesaplanmıştır. Exchange-Correlation fonksiyonunu hesaplayabilmek için Perdew, Burke ve Ernzerhof'un "genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı (GGA)" (PERDEW, 1996) ile gerektiğinde, van der Waals düzeltmesi kullanılmıştır (GRIMME, 2006).

Periyodik yapıları simule edebilmek için süper hücreler kullanılmıştır. Bu süper hücreler için uygun k-nokta örgüsü seçilmiştir. Periyodik olmayan yönlerde, süper hücrede yeterli (en az 12 Å) vakum bölgeleri bırakılmıştır. Örgü sabitlerinin ve toplam enerjinin hesaplanmasında atomik kuvvetlerin ve toplam enerjilerin minimize edildiği conjugate gradient yöntemi kullanılmıştır.

Yazılımların kullanım şekli ve o çalışmaya yönelik parametreleri her bölümde ayrıca verilmiştir.

#### **4. GRAFEN NANOŞERİTTE KENAR ETKİLERİ**

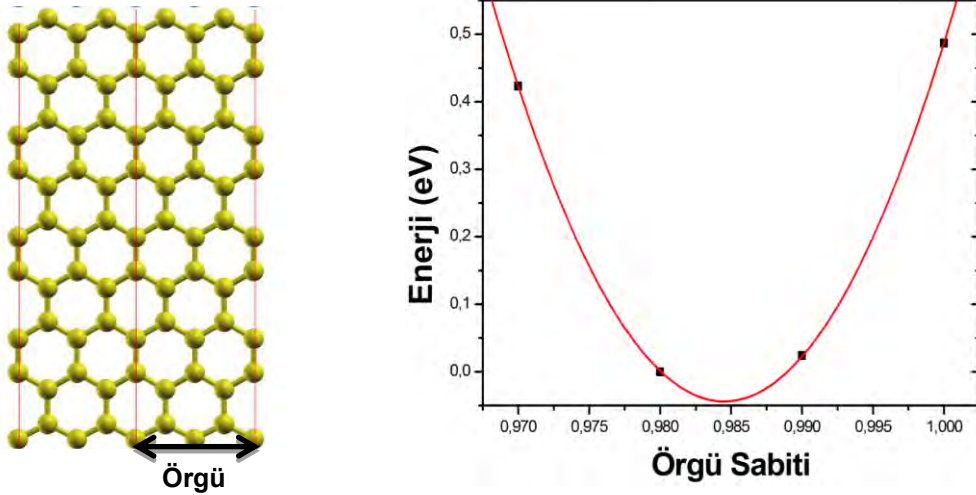
Grafen tek başına sıfır-bant aralığına sahip (mükemmel) bir semi-metaldir. Grafenin değerlik ve iletim bantları Brillouin bölgesinin altı farklı bölgesinde lineer olarak karşılaşır ve Fermi seviyesinde simetrik koniler oluşturur (NOVOSELOV 2005). Grafenin uzun ve ince şeritleri, grafen nano şeritler (GNŞ), yarı-iletkendir ve deneysel olarak 10 nm kalınlığında üretilmişlerdir (LI, X. L., 2008; TAPASZTO, 2008; DOBRIK, 2010). Özel bir durum olarak, zigzag kenarlı GNŞ'ler (ZGNŞ) kalınlıklarıyla değişen bant aralığına sahiptirler ve ayrıca kenarlarda lokalize olmuş spin durumları gösterirler (YAMASHIRO 2004). ZGNŞ'lerin kenarlarının düzenlenmesi ve fonksiyonelleştirilmesi, elektronik yapılarının değiştirilmesine ve özelliklerinin düzenlenmesine olanak sağlamaktadır. Örnek olarak, son çalışmalar (SON 2006; KAN, 2008) yarı-metalik ZGNŞ'ler elde etmek için yöntemler önermektedir. Bu doğrultuda ZGNŞ'lerin kenarlarının fonksiyonelleştirilmesi elektronik yapılarını düzenlemede anahtar bir role sahip olabilir.

## Yöntem

Geometri optimizasyonları ile elektronik ve manyetik özelliklerin hesaplanmasında yoğunluk fonksiyonel teoriyle çalışan SIESTA paketi kullanılmıştır. Değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli olarak genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı kullanılmıştır. Geometri optimizasyonları için eşlenik türev algoritması ve yakınsama kriteri olarak kuvvetler ve toplam enerjiler için sırasıyla  $0.04 \text{ eV/\text{Å}}$  ve  $10^{-4} \text{ eV}$  kullanılmıştır. Elektrostatik potansiyeller gerçek uzay ızgarasında  $300 \text{ Ry}$ 'lük bir örgü kesilim enerjisi kullanılarak belirlenmiştir. Hesaplamalarda norm-korunumlu Troullier Martins yalancı-potansiyelleri ve sonlu numerik atomik orbitallerden oluşturulan çift-zeta polarizasyonlu bir baz seti kullanılmıştır. Brillouin bölgesi Monkhorst-Pack k-nokta örneklem şemasıyla  $(1,1,70)$  nokta kullanılarak örneklenmiştir.

## Zigzag kenarlı grafen nanoşeritler

İlk olarak ZGNŞ'lerin temel durum yapıları incelenmiştir. Bu bağlamda, sade (kenarları doyurulmamış) ZGNŞ'lerin geometrik optimizasyonu yapılmış ve örgü sabiti  $4,92 \text{ Angstrom}$  olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.1).

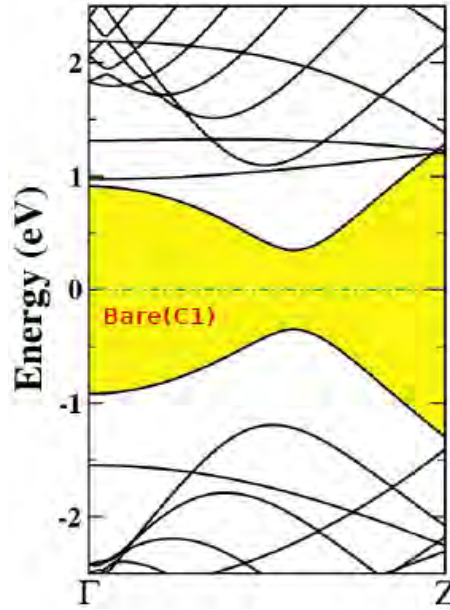


Şekil 4.1 Örgü sabitinin gösterimi 9ZGNŞ'de toplam enerjinin örgü sabitiyle değişimi

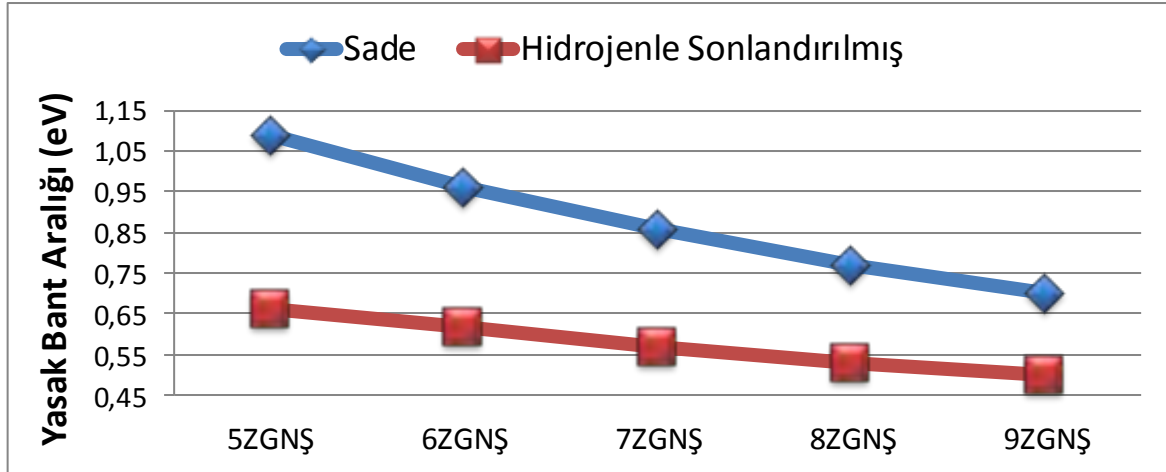
Optimize geometrisi elde edilmiş şeridin enerji-bant diyagramı Şekil 4.2 de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere sade 9-ZGNŞ (buradaki 9 nanoşeritteki zigzag sütun sayısıdır) yarı-iletken özellik göstermektedir. Yasak bant aralığı ise 0,7 eV olarak hesaplanmıştır.

ZGNŞ'lerin kenarlarına atom eklenmesiyle elde edilen yapıların incelenmesine yönelik olarak öncelikle, ZGNŞ'in kenarlarına hidrojen atomları bağlanmıştır. Bu yapının geometrik optimizasyonu yapılmış ve 0,5 eV yasak bant aralığına sahip olan bir yarı-iletken olduğu bulunmuştur.

Bir sonraki adım olarak sade ve hidrojenle sonlandırılmış ZGNŞ'lerin fiziksel özelliklerinin nanoşeridin kalınlığıyla değişimi incelenmiştir. Bu bağlamda, 5, 6, 7, 8, 9 genişlik sayılarına sahip nanoşeritlerin geometrik optimizasyonları yapılmıştır. Bütün yapılar yarıiletken olarak bulunmuştur. Yasak bant aralığının ZGNŞ'in kalınlığıyla değişimi sade ve hidrojenle sonlandırılmış durumlar için Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.2 Sade 9-ZGNŞ'in enerji bant yapısı



Şekil 4.3 Farklı kalınlıklardaki ZGNŞ'de yasak bant aralığının değişimi

Kenar karbon atomlarının hidyojen ile doyurulması yapının kararlılığını artırmakta ve elektronik özelliklerini de değiştirmektedir, yasak bant aralığı değerini düşürmek ve kenar karbon atomları üzerindeki manyetik momentleri azaltmak yönünde. Dolayısıyla, zigzag kenarlı grafen nanoşeritlerin (ZGNŞ) kenarlarına alkali atomlar bağlanarak elektronik ve manyetik yapılarındaki değişimler ve hidrojen atomlarıyla doyurulmaya göre farklılıklar incelenmiştir. Alkali atomlarla sonlandırılmış n-ZGNŞ'lerin (n şeritteki zigzag zincirlerin sayısı olup, şerit kalınlığının bir ölçüsüdür) geometrik optimizasyonu yapılmış, karbon ve alkali atomları arasındaki yük transferi ile oluşan manyetik momentler hesaplanmıştır.

Kenar karbon atomlarına bağlanan alkali atomların iki farklı konsantrasyonu göz önünde bulundurulmuştur: (1) tam konsantrasyon (TK), (2) yarı konsantrasyon (YK). Alkali atom olarak Li, Na ve K atomları seçilmiş ve farklı kalınlıktaki ZGNŞler kullanılmıştır. Optimize edilmiş sistemlerde kenar karbon atomları ve alkali atomlardaki toplam yükler ve manyetik momentler Mulliken populasyon yöntemiyle hesaplanmış olup sonuçlar Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de verilmiştir. ZGNŞ'lerin alkali atomlarla sonlandırılması kenar karbon atomlarının manyetik momentlerini düşürmektedir ve bu hidrojenle sonlandırılan ZGNŞ'lerle manyetik momentin  $0.26 \mu_B$ 'a düşmesiyle uyumludur. Bununla birlikte YK durumunda kenar karbon atomlarındaki momentler, TK durumundakine göre çok daha düşük bulunmuştur. Ayrıca YK ve TK durumlarında Li ve Na atomları sırasıyla yüklerinin yaklaşık %20 ve %10'unu ZGNŞ'e transfer etmektedir.



**Tablo 4.1** 9-ZGNŞ'in kenarlarına alkali atomların bağlanmasıyla elde edilen toplam değerlik yükleri ve spin manyetik momentleri.

TK: Tam konsantrasyon ve YK: Yarım konsantrasyon

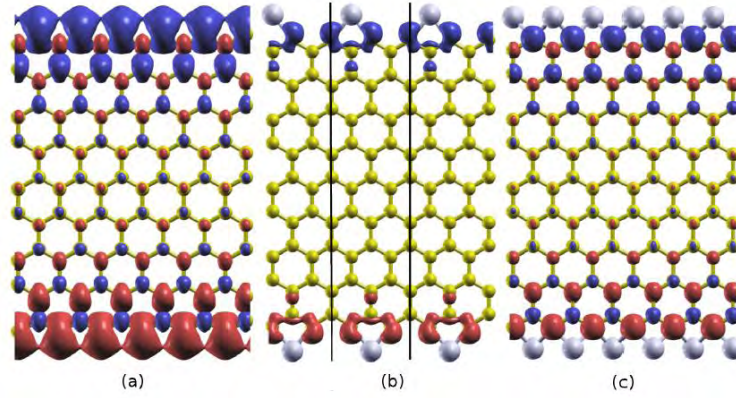
9-ZGNŞ	Toplam Yük (elektron)		Manyetik Moment ( $\mu_B$ )	
	Kenar C	Alkali Atom	Kenar C	Alkali Atom
Yalın Şerit	4.06	-	1.21	-
Li (YK)	4.12	0.91	0.10	0.03
Li (TK)	4.23	0.84	0.26	0
Na (YK)	4.13	0.89	0.13	0
Na (TK)	4.21	0.84	0.27	0.01
K (YK)	4.17	0.80	0.15	0.03
K (TK)	3.80	1.25	0.29	0

Dört farklı şerit kalınlığı için yapılan hesaplarda, bağlanan alkali metal elementlerinin atom numarası arttıkça hem ZGNŞ'e aktarılan elektron yükünün miktarında hem de kenar karbon atomları üzerinde oluşan manyetik momentlerin değerinde az da olsa bir artış gözlenmektedir.

**Tablo 4.2** Farklı kalınlıktaki ZGNŞ'lerin kenarlarına alkali atomların bağlanmasıyla (YK) elde edilen toplam değerlik yükleri ve spin manyetik momentleri.

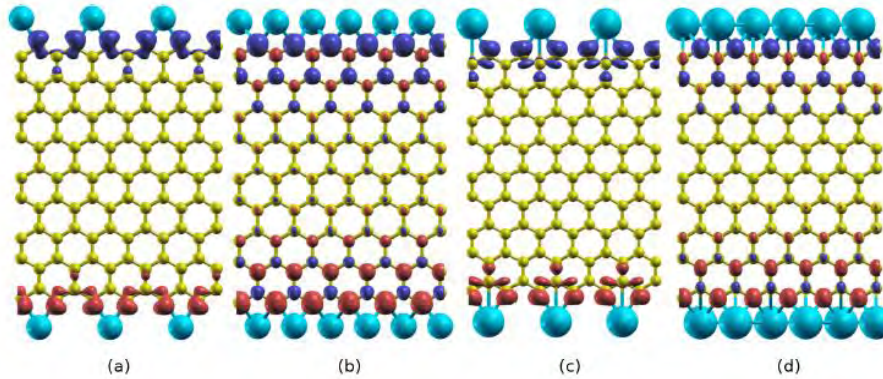
YK		Toplam Yük (elektron)		Manyetik Moment ( $\mu_B$ )	
		Kenar C	Alkali Atom	Kenar C	Alkali Atom
<b>5-ZGNŞ</b>	Yalın Şerit	4.06	-	1.21	-
	Li	4.12	0.90	0.12	0.03
	Na	4.14	0.89	0.13	0
	K	4.17	0.79	0.19	0.03
<b>6-ZGNŞ</b>	Yalın Şerit	4.06	-	1.21	-
	Li	4.12	0.90	0.11	0.03
	Na	4.14	0.89	0.13	0
	K	4.17	0.80	0.14	0.02
<b>7-ZGNŞ</b>	Yalın Şerit	4.06	-	1.21	-
	Li	4.12	0.90	0.11	0.03
	Na	4.14	0.89	0.13	0
	K	4.17	0.80	0.17	0.03
<b>8-ZGNŞ</b>	Yalın Şerit	4.06	-	1.21	-
	Li	4.12	0.90	0.11	0.03
	Na	4.14	0.89	0.13	0
	K	4.17	0.80	0.17	0.03

Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te farklı konstrasyon ve farklı alkali atomlarla sonlandırılmış ZGNŞ'lerin optimize edilmiş geometrik yapıları ve spin-yukarı ( $\uparrow$ ) ve spin-aşağı ( $\downarrow$ ) yük yoğunluğu farkının izoyüzeyleri verilmiştir. Yalın şeritteki spin durumlarının şeridin ortasına doğru nüfuz etmesi Li, Na ve K ile YK da sonlandırılmış ZGNŞ'lerde görülmemekle birlikte bu üç alkali atomun TK da sonlandırılmış ZGNŞ'lerinde gözlenmektedir.



**Şekil 4.4** ZGNŞ'da spin-yukarı ve spin-aşağı yük yoğunluğu farkının izoyüzeyleri

(a) Yalın şerit, (b) YK, ve (c) TK Li atomları ile sonlandırılmış ZGNŞ'ler. İzoyüzey değeri  $\pm 0.0025$  elektron/Angstrom'dur.



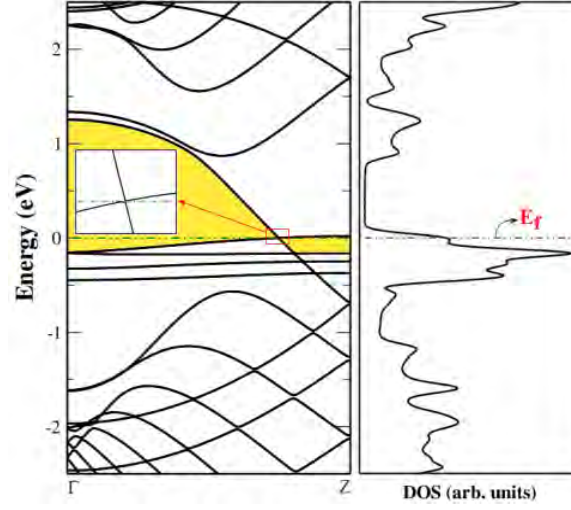
**Şekil 4.5** ZGNŞ'da spin-yukarı ve spin-aşağı yük yoğunluğu farkının izoyüzeyleri

Na ile YK (a) ve TK (b); K ile YK (c) ve TK (d) olarak sonlandırılmış ZGNŞ'ler. Bütün geometrilere, yük yoğunluğu farkının pozitif ve negatif durumları sırasıyla kırmızı ve maviyle gösterilmiştir ve izoyüzey değeri  $\pm 0.0025$  elektron/Angstrom'dur.

Na (YK) sisteminde, değerlik ve iletkenlik enerji bantlarının Fermi seviyesinde doğrusal olarak kesiştiği ve bu bir boyutlu sistemde de grafende bulunanın benzeri bir Dirac konisi oluşturduğu görülmüştür.

ZGNŞ'in kenarlarının Na atomlarıyla yarı konsantrasyonda doyurulması, ZGNŞ'i Fermi seviyesi civarında asimetric, doğrusal enerji dispersiyonuna sahip bir boyutlu bir semi-metal yapmaktadır. Bu durum grafendeki iki boyutlu Dirac "konisi"nin bir benzerine karşılık

gelmektedir (Şekil 4.6). Grafende gözlenen yalancı-spin durumları aynı şekilde yarı konsantrasyon Na ile sonlandırılan ZGNŞ'lerde de görülmektedir.



**Şekil 4.6** Na ile sonlandırılmış 9-ZGNŞ'in bant yapısı ve durum yoğunluğu diyagramları  
Pencerede, eğilmiş Dirac konisinin Fermi seviyesi civarında büyütülmüş halidir.

## 5. İKİ TABAKALI GRAFEN NANOŞERİT

Grafitteki gibi üstüste istiflenmiş grafen tabakaları arasında, zayıf van der Waals bağları etkindir. İki tabaka grafen yapısının elektronik özellikleri grafeninkinden oldukça farklı olup istiflenme yönü ve konumu tabakalar arası etkileşmeyi değiştirmektedir. Çalışmanın bu bölümünde, iki tabakalı zigzag grafen nano şeritlerin elektronik ve manyetik özelliklerinin mekanik yolla, yani birbirlerine göre kaydırılarak değiştirilmesi incelenmiştir.

### 5.1. Giriş

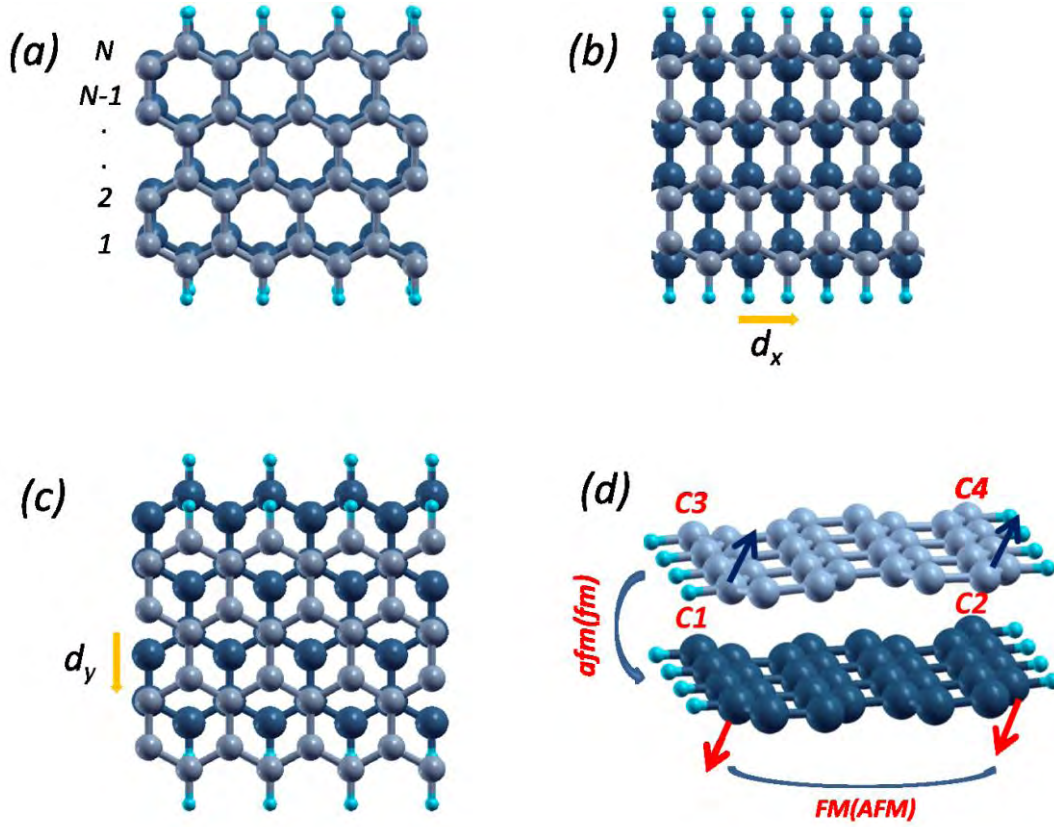
Karbon atomlarının balpeteği örgüsü şeklinde dizilerek meydana getirdiği iki boyutlu bir yapı olan grafen ilginç elektronik özellikleri sebebiyle bir çok araştırma alanında popüler olmuştur (NOVOSELOV 2004; NOVOSELOV, 2007b). Enerji-bant yapısı incelendiği zaman, grafendeki yük taşıyıcıların Fermi enerji seviyesinde yüksek simetri noktaları civarında lineer bir enerji momentum ilişkisine sahip olduğu gözlemlenir. Bu ilginç bant yapısına ek olarak grafen iyi bir iletken ve aynı zamanda mekanik olarak da çok kararlı bir yapıya sahiptir. Grafenin elektronik özellikleri, iki katmandan başlayarak katman sayısını artırdığımızda hızla değişmektedir (MAK, 2010). Örneğin, doğrusal dispersiyon özelliği iki tabaka grafende dahi kaybolmakta, yaklaşık 10 ve daha fazla grafen tabakasının istiflendiği durumlarda grafit özellikleri kendini göstermektedir. Çift tabaka grafen de kendine özgü elektronik yapısıyla ilgi çekmektedir. Bir çok olası istifleme durumuna rağmen en yaygın görülen istiflenme durumları, iki grafen tabakasında her bir altıgen yapının üst üste geldiği AA istiflenmesi, ve bir karbon atomunun alttaki altıgen yapının merkezine geldiği AB istiflenmesi durumlarıdır. Daha önce yapılan çalışmalarda AB istiflenmesinin çoklu grafen tabakaları için en düşük enerji durumu olduğu rapor edilmiştir (CHARLIER, 1994). Ancak AA istiflenmesi de deneysel olarak pek çok çalışmada gözlemlenmiş bir durumdur (OHTA, 2006; LEE, 2008; LIU, 2009; NORIMATSU, 2010).

Karbon atomlarının oluşturduğu ve grafenin mekanik olarak bir yönde kesilmesiyle yada belirli sınırlarda büyütülmesi ile oluşturulan yapılara 'Grafen nano-şeritleri' adı verilmektedir (BERGER, 2004; HIURA, 2004; ZHANG, 2005; BERGER, 2006). Grafen nano-şeritler bir boyutlu, nano ölçekli genişliğe sahip olan ve elektronik özelliklerinin bu genişliğe ve kenar yapısına bağlı olduğu karbon yapılarıdır (BREY, 2006; SON 2006; GORJIZADEH, 2008; RITTER, 2008; GORJIZADEH, 2009). Grafen nano-şeritlerin yüksek kenar simetrisine sahip iki çeşidi, "zigzag" ve "armchair" olarak isimlendirilirler (BREY 2006). Grafen nano-şeritler üzerinde yapılan çalışmalar zigzag kenarlı grafen nano-şeritlerin (ZGNŞ) manyetik olduğunu

fakat “armchair” kenarlı grafen nano-şeritlerin (AGNŞ) manyetik özelliğinin olmadığını göstermiştir (WAKABAYASHI 1999; CHANG, 2005; HUANG, 2007). Manyetik özellikler göstermeleri ZGNŞ'lerin spintronik aygıtlar için çalışılmasını ilginç ve önemli kılmıştır (MUNOZ-ROJAS, 2009; SANTOS, 2009).

İki boyutlu grafende olduğu gibi grafen nano-şeritler için de birden fazla tabakalı yapılar tanımlamak mümkündür. İki tabakalı grafen nano-şeritler (İGNŞ) ayarlanabilir yasak bant aralığına sahip yapılardır ve bu yapılarda istiflenme durumu ve kenar yapısı elektronik ve manyetik özelliklerini belirlemede etkin rol oynar. Ayrıca bunlara ek olarak şerit genişliği, tabakalar arası dik uzaklık, dış elektrik alan etkisi gibi değişkenler de bu fiziksel özellikleri etkilemektedir (OHTA 2006). İki tabakalı grafen yapılarına zıt olarak İGNŞ'ler için AA istiflenme durumu AB istiflenme durumuna kıyasla daha düşük enerjili olan durumdur.

Bu çalışmada iki tabakalı zigzag kenarlı grafen nano-şeritlerin (İZGNŞ) elektronik ve manyetik özelliklerinin tabakaların göreceli mekanik hareketlerine ve dış elektrik alan etkisine bağlı değişimi çalışıldı. Ayrıca bu dış etkilerin yanısıra tabaka genişliğinde yasak bant aralığı, kenar atomları manyetik momenti ve sistemin manyetik sıralaması gibi fiziksel özellikler üzerinde ne tür bir etki gösterdiğini rapor edildi. Daha önceki çalışmalar da AA ve AB istiflenme durumları farklı genişlikler için çalışılmış ve rapor edilmişti (SANTOS, 2012; PAULLA, 2013). Biz bu çalışmada bilinen bu iki istiflenme durumu arasındaki mekanik geçişin sistemin fiziksel özelliklerini nasıl değiştirdiğini inceledik. Yaptığımız çalışmada üst tabakanın şerit eksenine yönünde mekanik hareketinin kritik bir genişliğe kadar AA istiflenmesini daha düşük enerjili kıldığını ancak bu kritik genişlikten sonra sistemde periyodik iki AA istiflenmesi arasındaki orta noktanın daha düşük enerjili olduğunu hesapladık. Bu kritik genişlik 15 şerit kalınlığı (15-İZGNŞ) olarak bulundu. Bu genişlikte iki AA istiflenmesi arasındaki enerji bariyerinin 20 meV değerine kadar düştüğü görüldü. Ayrıca bu mekanik hareket boyunca manyetik olmayan AA istiflenmesinden şerit uzunluğu yönünde gidildiğinde kenar karbon atomları üzerinde manyetik moment oluştuğu hesaplandı. Son olarak, seçilen belirli bir genişlik için (4-İGNŞ) dış elektrik alan etkileri hesaplandı. Farklı iki elektrik alan şiddeti altında sistemin manyetik düzeninin anti-ferromanyetik (AFM) durumdan ferro-manyetik (FM) duruma belirli konumlarda değiştiği görüldü.



**Şekil 5.1** İki tabakalı zigzag grafen nanoşeritin geometrisi ve kaydırma parametreleri

(a) AA istiflenmesi, (b) Orta nokta istiflenmesi, (c) AB istiflenmesi, (d) Kenar karbon atomları üzerinde oluşan manyetik momentlerin düzeni ( $d_x$  ve  $d_y$  parametreleri, x ve y doğrultularındaki mekanik kaydırma miktarlarını göstermektedir.  $N$  ise, şeridin genişliğiyle orantılı, içerdiği zigzag hat sayısıdır)

## 5.2. Yöntem:

Bu çalışmada hidrojenle kenarları doyurulmuş İZGNŞ'lerin geometri optimizasyonları, elektronik ve manyetik özelliklerinin hesaplanmasında, yoğunluk fonksiyonel teorisi tabanlı SIESTA paket programı kullanıldı. Genelleştirilmiş gradient yaklaşımı (GGY) baz alınarak Perdew, Burke ve Ernzerhof tarafından parametrize edilmiş olan değişim ve korelasyon potansiyeli kullanıldı (PERDEW 1996). Geometri optimizasyonlarında, kuvvet için  $0.01 \text{ eV/Å}$  yakınsama kriteri ve toplam enerji için  $10^{-5} \text{ eV}$  kriteri kullanıldı. Elektrostatik potansiyeller gerçek uzay ızgarasında  $500 \text{ Ry}$ 'lük bir örgü kesilim enerjisi kullanılarak belirlenmiştir. Hesaplamalarda norm-korunumlu Troullier Martins yalancı-potansiyelleri ve sonlu numerik atomik orbitallerden oluşturulan çift-zeta polarizasyonlu bir baz seti kullanılmıştır. Brillouin bölgesi Monkhorst-Pack k-nokta örneklem şemasıyla örneklenmiştir. Bunun için 4-İZGNŞ kullanılarak farklı k-nokta değerlerinde toplam enerji optimizasyonu yapıldı. En uygun k-nokta şeması (71,1,1) olarak belirlendi.

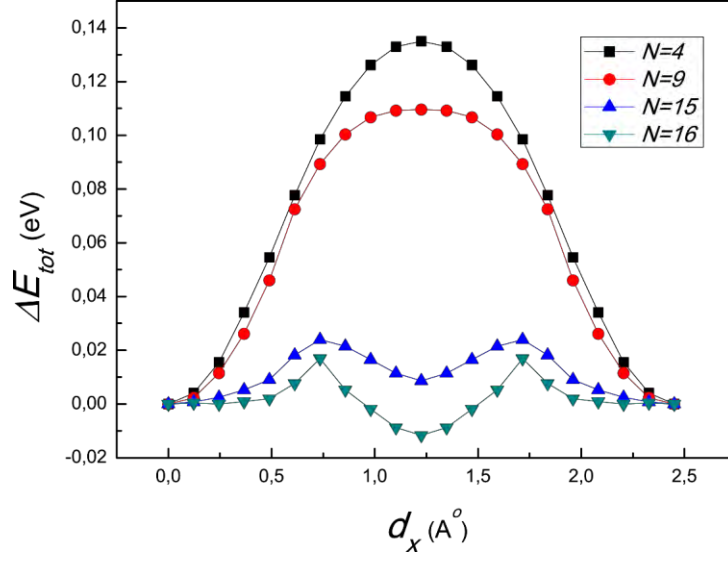
Şekil 5.1’de çalışmada kullanılan geometri ve bazı değişkenler gösterilmektedir. Biz bu çalışmada N=4,9,15,16 genişlikleri için geometri optimizasyonu yaparak elektronik ve manyetik özelliklerin değişimini inceledik. İkinci bir ZGNŞ tabakası yaklaşık 3 Å dik mesafede konumlandırılarak İZGNŞ oluşturuldu. AA istiflenme durumunu başlangıç noktası baz alarak üst tabaka x ve y yönleri boyunca kaydırıldı. Genel bir değişim görmek amacıyla 1.43 Å x 1.22 Å lık bir alan üzerinde 121 noktada geometrik optimizasyon yapıldı. Bu toplam enerji değişimini Şeki 5.3’de iki boyutlu olarak gösterilmiştir.

### 5.3. Sonuçlar:

Daha önce de belirtildiği üzere bu çalışmada İZGNŞ lerin farklı istiflenme durumları arasındaki mekanik geçişin sistemin fiziksel değişkenlerine etkileri hesaplandı. Her iki yöndeki kaydırma için de başlangıç noktası AA istiflenmesi olarak alındı. Şerit genişliği yönündeki hareket, AA istiflenmesinden başlayarak 3 C-C atom bağı mesafesi kadar sürdürüldü. Şerit uzunluğu boyunca hareket sonucu değişimler periyodiktir. Bu yöndeki hareket boyunca AA istiflenmesinden orta nokta istiflenmesine kadar olan kısımda sistemin toplam enerjisi belirli bir genişliğe kadar artış göstermektedir. Şekil 5.2’de de görüleceği üzere şeritlerin genişliğini artırmak AA istiflenmesi ve orta nokta istiflenmesi noktalarının enerji farkını belirli bir genişliğe kadar azaltmaktadır. Bu genişlik çalışmada 15-İZGNŞ olarak bulunmuştur. 16 ve daha büyük genişliklerde artık AA istiflenmesi en düşük enerjili konumlanma değildir. Şekil 5.2 ye bakıldığı zaman N=15 için iki istiflenme noktası enerji farkı yaklaşık 5 meV ve sistemin hareket boyunca hissettiği enerji bariyeri yaklaşık 20 meV olarak görülmektedir. Böylece, iki şeridin eksen yönünde bağıl hareketine en düşük direnç N=15 kritik kalınlığında elde edilecektir.

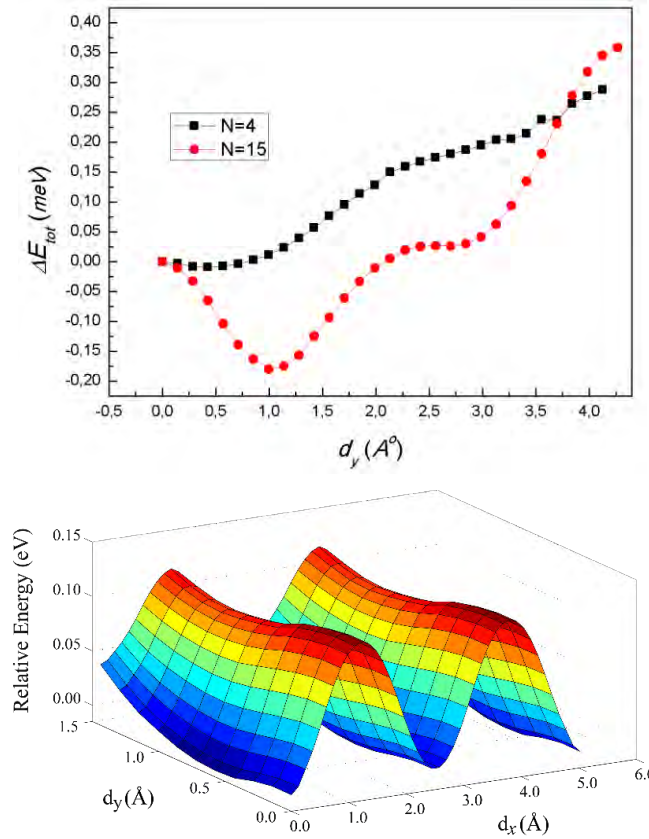
Diğer hareket yönü olan şerit genişliği boyunca 4-İZGNŞ baz alınarak üst tabaka 4.267 Å kadar kaydırıldı. Bu yön boyunca sistemde AA ve AB istiflenmelerinden daha düşük enerjili olan başka bir konumlanma olduğu hesaplandı ve doğrulandı (PAULLA 2013). Bu konumlanma AA istiflenmesine 0.568 Å uzaklıkta ve manyetik olmayan bir konumlanma olarak rapor edildi. 15-İZGNŞ baz alındığında ise bu özel olmayan konumlanmanın artık minimum enerji konumu olmadığı ve AB istiflenmesinin AA istiflenmesinden daha düşük enerjili olduğu hesaplandı. Şekil 5.3’te iki farklı genişlik için toplam enerjinin kayma miktarı ile değişimi görülebilir. Daha önceden belirtildiği üzere şeritler üzerinde 2 boyutlu dikdörtgen bir alan baz alınarak 4-İZGNŞ için 121 noktada geometrik optimizasyon sadece z-doğrultusunda olacak şekilde yapıldı. Şekil 5.3’te görülen bu değişim için AA istiflenmesinden başlayarak x-yönünde orta nokta istiflenmesine kadar ve y- yönünde AB istiflenmesine kadar üst tabaka kaydırıldı. Şekilde bu alan boyunca tüm enerji bariyerleri görülebilmektedir.





**Şekil 5.2** Kritik şerit genişliği

Dört farklı genişlik için x- doğrultusundaki kayma miktarı ile sistemin toplam enerji değişimi görülmektedir. Grafik N=15 in kritik genişlik olduğunu göstermektedir.

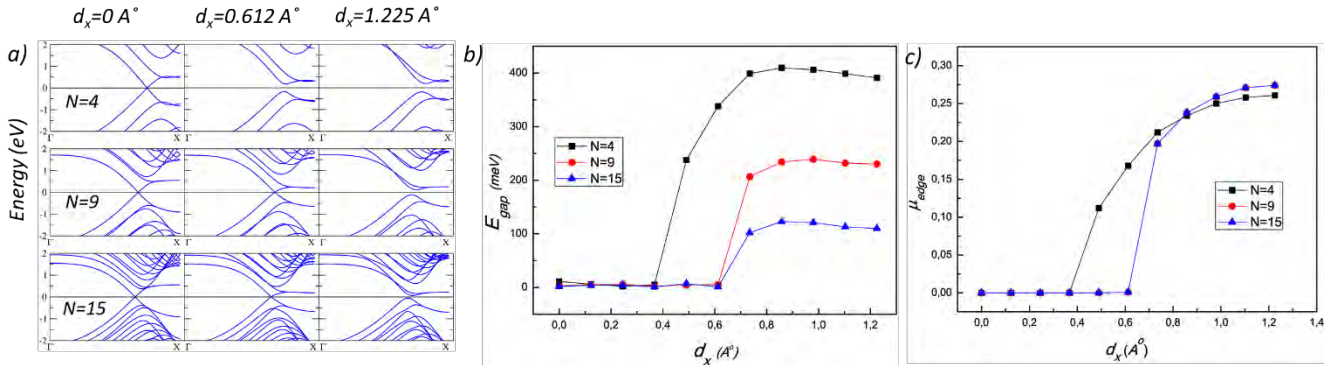


**Şekil 5.3** Tabakaların bağlı hareketi sırasında toplam enerjideki değişim

(Üst panel) Şerit genişliği boyunca mekanik kayma altındaki enerji değişimi (Alt panel) x ve y yönlerinde kaydırma sonucu toplam enerjideki değişim.



AA istiflenmesi durumunda sistemin enerji-bant yapısının Fermi seviyesi civarında yaklaşık olarak lineer değişim gösterdiği görüldü ancak burada 4-İZGNŞ sisteminin yaklaşık olarak 11.1 meV lik yasak bant aralığına sahip olduğu hesaplandı. Üst tabaka x- doğrultusunda hareket ettirildikçe bu yasak bant aralığı miktarının arttığı görülmektedir. Fakat Şekil 5.4 b) de görüleceği üzere  $d_x=0.368 \text{ \AA}$  noktasına kadar sistemin yasak bant aralığı oldukça küçüktür ve yaklaşık 5-9 meV civarındadır. 0.491  $\text{\AA}$  luk kayma miktarından sonra sistemin yasak bant aralığı 237.6 meV e kadar açılmaktadır ve  $d_x=0.857 \text{ \AA}$  noktasında maksimum değerine ulaşmaktadır. Bu değerlerin değişimi İZGNŞ sisteminin tabakaların mekanik hareketi altında ayarlanabilen yasak bant aralığına sahip olduğunu göstermektedir. Tabaka genişliği arttıkça yasak bant aralığını kayma miktarıyla değişimi ters davranış göstermektedir yani büyük genişlikler için orta nokta istiflenmesi yasak bant aralığı enerjisi çok daha küçüktür. Burada önemli olan bir diğer nokta da tabakaların uç karbon atomları üzerinde oluşan lokal manyetik momentler oluştuğunda sistemin yasak bant aralığının arttığıdır. Yani manyetik olmayan durumlardan manyetik durumlara gidildikçe sistemdeki yasak bant aralığı artmaktadır.



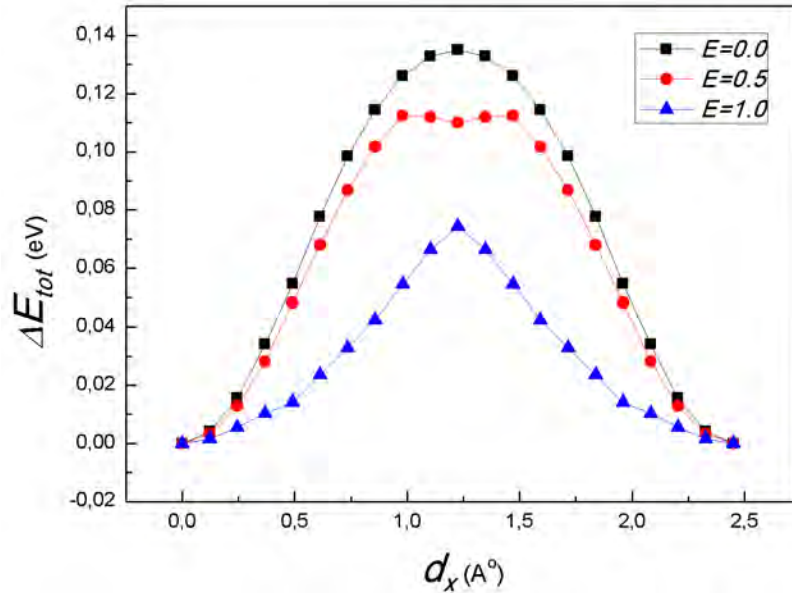
**Şekil 5.4** İZGNŞ elektronik ve manyetik özelliklerinin bağıl hareketle değişimi

a) Farklı genişliklerin kayma mesafesi altında oluşan enerji-bant yapısı b) Bu genişlikler için yasak bant aralığı değişimi ve c) Aynı mekanik kayma altında kenar karbon atomları üzerinde oluşan manyetik momentin değişimi.

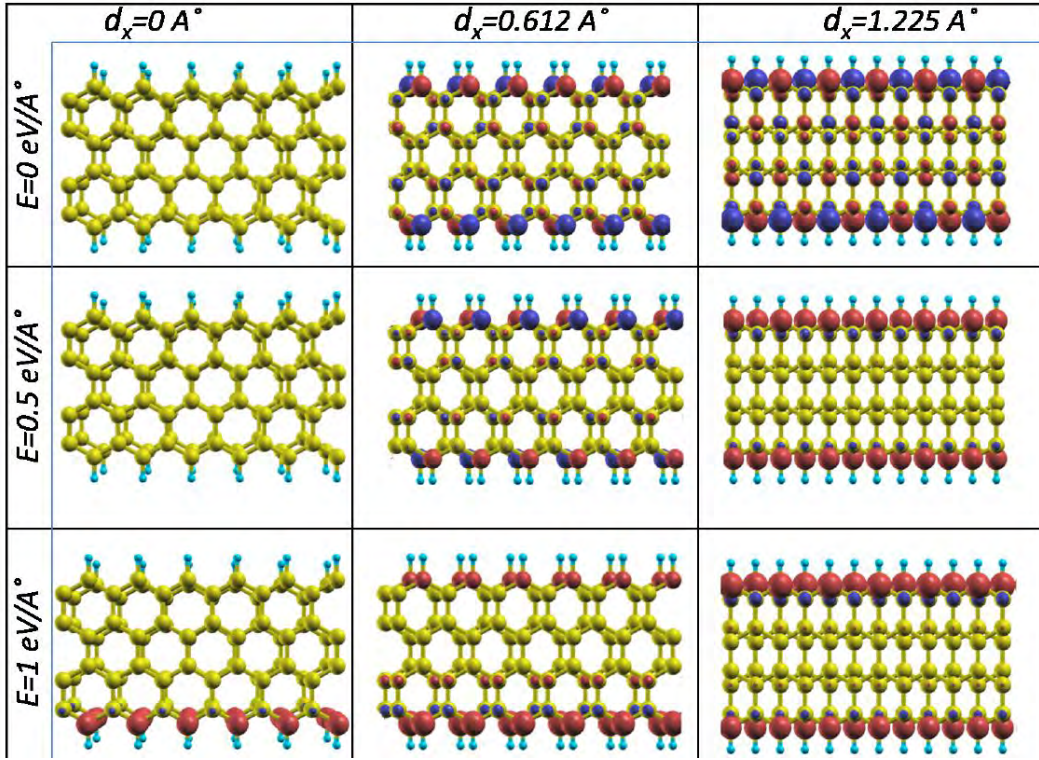
Mekanik hareket altında değişen bir diğer fiziksel özellik de kenar karbon atomları üzerinde oluşan lokal manyetik momentlerdir. İncelediğimiz İZGNŞ yapılarında taban durum manyetik düzeni, hem şerit içi hem de tabakalar arası anti-ferromanyetik düzende bulunmuştur (SANTOS 2012). Dolayısıyla üst tabakanın bir kenarı yukarı momentli atomlardan oluşurken bu kenara karşılık gelen alt tabaka kenarı atomları aşağı spin momentine sahiptir. Tabakalar AA istiflenmesi durumunda iken kenar karbon atomları üzerindeki lokal manyetik momentlerin 0 olduğu hesaplandı yani sistem manyetik olmayan bir minimum enerji durumuna sahiptir.

Şekil 5.4 c)'de görüldüğü üzere üst tabaka x- doğrultusunda hareket ettirildikçe tabakalarda kenar karbon atomları üzerinde manyetik moment oluşmaktadır. Bu moment en yüksek değerini orta nokta istiflenmesinde atom başına  $0.270 \mu_B$  olarak almaktadır.

İZGNŞ'ler üzerinde yapılan bu çalışmada ayrıca, dış bir elektrik alanın fiziksel değişkenleri nasıl etkilediği, N=4 İZGNŞ için hesaplarla incelendi. Dış elektrik alan tabakalara paralel olacak şekilde +y-yönü boyunca uygulandı. Şiddeti  $0.5 \text{ eV/Å}$  ve  $1.0 \text{ eV/Å}$  olacak şekilde paralel elektrik alan uygulanarak sistemdeki elektronik ve manyetik özelliklerin değişimi hesaplandı. Öncelikle N=4 İZGNŞ için  $E=0.5 \text{ eV/Å}$  şiddetinde elektrik alan uygulanarak üst tabaka AA istiflenmesinden orta nokta istiflenmesine kadar hareket ettirildi. Elektrik alan şiddetini kıyaslayabilmek için  $E=1.0 \text{ eV/Å}$  değerinde de uygulanarak sistemin bu elektrik alanlar etkisi altında ve mekanik hareket boyunca toplam enerji değişimine bakıldı. Şekil 5.5 bize N=4 İZGNŞ için farklı iki elektrik alan altında ve mekanik hareket boyunca toplam enerjinin davranışını göstermektedir. Şekilde görüldüğü üzere elektrik alan şiddetini  $1.0 \text{ eV/Å}$  yapmak tabaklar arası enerji bariyerini  $70 \text{ meV}$  kadar düşürmüştür. Dolayısıyla elektrik alan etkisi altında yapılacak 2-boyutlu bir mekanik harekette enerji yüzeyinin daha yumuşak geçişlere sahip olabileceği öngörülebilir.



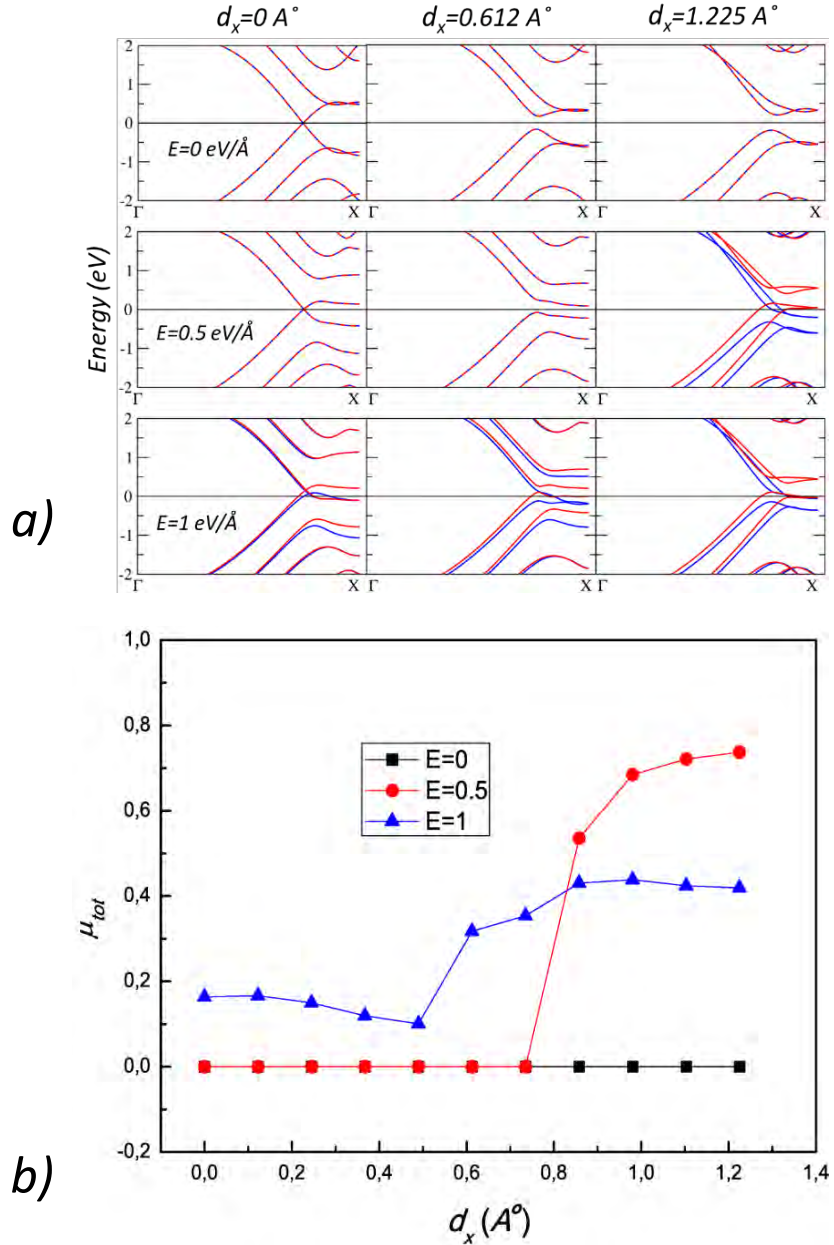
Şekil 5.5 Elektrik alan altında mekanik hareket ile 4-İZGNŞ'de toplam enerji değişimi.



**Şekil 5.6** Farklı elektrik alan şiddetleri ve kayma miktarına bağlı olarak kenar karbon atomları üzerinde oluşan spin yoğunlukları

Uygulanan dış elektrik alan sadece toplam enerjiye değil kenar karbon atomlarının manyetik moment değerine ve aynı zamanda manyetik düzene de etki etmektedir. Şekil 5.6'da görülen kenar karbon atomları üzerindeki spin yoğunlukları bize aynı zamanda manyetik düzeni de göstermektedir.  $E=0.5 \text{ eV/\AA}$  şiddetinde uygulanan elektrik alan altında ve mekanik kaydırma etkisinde sistem manyetik olmayan bir durumdan önce AFM (anti-ferromanyetik) daha sonra FM (ferro-manyetik) duruma geçmektedir. Dolayısıyla hem dış elektrik alan uygulamak ve aynı zamanda mekanik olarak tabakaları kaydırmak, sistemde hem manyetik moment oluşumunu sağlamış hem de manyetik düzeni değiştirmiştir. Bu elektrik alan şiddeti altında  $d_x=0.612 \text{ \AA}$  noktasına kadar sistemde tabaka içi AFM ve tabakalar arası afm olacak şekilde AFM-afm manyetik sıra durumu etkindir. Bu konumlanmadan sonra orta nokta konumlanmasına kadar sistem FM-fm manyetik durumuna geçiş yapmaktadır.  $E=1 \text{ eV/\AA}$  şiddeti uygulandığı zaman ise öncelikle manyetik olmayan AA istiflenmesi yüklerin elektrik alan etkisiyle polarizasyonuna bağlı olarak manyetik duruma gelmiştir. Ve mekanik hareket boyunca orta nokta istiflenmesine kadar kenar karbon atomları üzerindeki manyetik momentler daha kararlı ve küçük değişimler göstermektedir. Sistem bu elektrik alan şiddeti altında mekanik hareket boyunca  $d_x=0.612 \text{ \AA}$  noktasına kadar AFM-fm manyetik düzeninde

ve bu konumlanmadan orta nokta istiflenmesine kadar FM-fm manyetik düzeninde bulunmaktadır.



**Şekil 5.7** Elektrik alan altında enerji bant yapısı ve toplam manyetik alandaki değişimler

a) N=4 İZGNŞ için farklı elektrik alan şiddeti ve farklı konumlanmalarda oluşan enerji-bant yapısı b) İZGNŞ'de oluşan *toplam* manyetik momentin elektrik alan şiddetine ve kayma miktarına bağlı değişimi.

Özet olarak, proje kapsamında yapılan bu çalışmada İZGNŞ'lerin elektronik ve manyetik özellikleri SIESTA paket programı kullanılarak hesaplandı. x- doğrultusundaki mekanik hareket için N=15 tabaka genişliğinin toplam enerji değişimi için kritik genişlik olduğu rapor

edildi. Farklı genişlikler altında mekanik hareketin kenar karbon atomları üzerindeki manyetik momentlere ve yasak bant aralığına etkisi hesaplandı. Mekanik hareket yöntemi ile sistemin manyetik hale gelebileceği görüldü. Ayrıca, tabakalara paralel uygulanacak dış bir elektrik alanın şiddetine bağlı olarak ve mekanik hareket boyunca manyetik olmayan durumları manyetik duruma getirebileceği, sistemin manyetik düzenini değiştirebileceği ve sistemde net manyetik moment oluşturabileceği bulundu.

## 6. ZİGZAG KENARLI ÜÇGEN GRAFEN PARÇALARI

Bu bölümde zigzag kenarlı, eşkenar üçgen şeklindeki grafen parçalarının elektronik ve manyetik özellikleri incelendi. Farklı şekillerdeki sonlu grafen parçalarında, kenar atomlarının spin polarizasyonu konusunda çeşitli çalışmalar vardır (WANG, W. L., 2008; YAZYEV, 2008; SUBRAHMANYAM, 2009; WANG, W. L., 2009b; GEORGANTZINOS, 2010; NAGAI, 2010; SAHIN, 2010). Bu çalışmada eşkenar üçgen grafen parçalarının kenarlarına eklenen atomlara ve bu parçaların büyüklüğüne göre yapının manyetizasyonunun ve elektronik özelliklerinin nasıl değiştiği yoğunluk fonksiyoneli kuramı hesaplarıyla incelendi. Grafen parçalarının büyüklüğüne ve bağlanan atom türüne bağlı yüksek manyetizasyon kazanabilen bu “nanomıknatıs” yapılarının spintronik uygulamalarında önemli olabileceği düşünülmektedir. Bu bölümde, proje kapsamında hazırlanan yüksek lisans tezinin kısa bir özeti verilmektedir (IYIKANAT, 2013).

### Yöntem

Geometri optimizasyonları ile elektronik ve manyetik özelliklerin hesaplanmasında yoğunluk fonksiyonel teorisiyle çalışan SIESTA paketi kullanılmıştır. Değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli olarak genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı kullanılmıştır. Geometri optimizasyonları için eşlenik türev algoritması ve yakınsama kriteri olarak kuvvetler ve toplam enerjiler için sırasıyla 0.04 eV. Å<sup>-1</sup> 10<sup>-4</sup> eV kullanılmıştır. Elektrostatik potansiyeller gerçek uzay ızgarasında 300 Ry'lük bir örgü kesilim enerjisi kullanılarak belirlenmiştir. Hesaplamalarda norm-korunumlu Troullier Martins yalancı-potansiyelleri ve sonlu numerik atomik orbitallerden oluşturulan çift-zeta polarizasyonlu bir baz seti kullanılmıştır. Sonlu moleküler yapılar çalışıldığından, Brillouin bölgesi Monkhorst-Pack k-nokta örneklem şemasıyla (1,1,1) nokta kullanılarak örneklenmiştir.

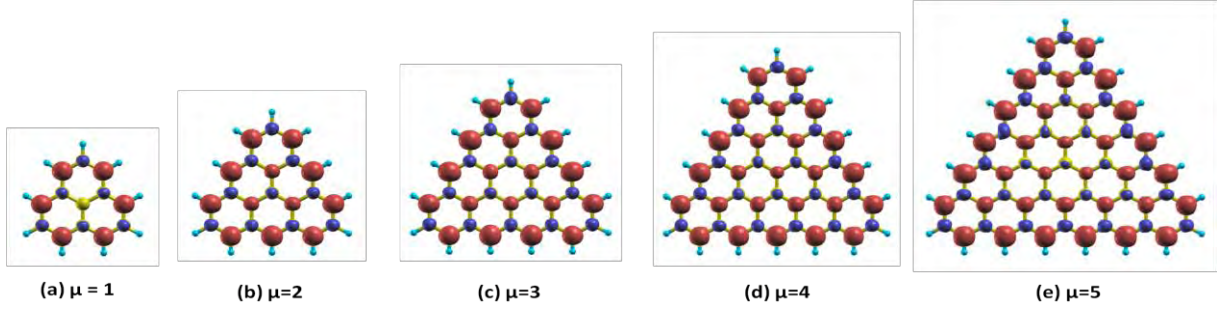
### Sonuçlar

Sonsuz grafen tabakalarında gözlenen çok yüksek hızlı elektron taşınımının yanısıra, bu malzemelerin zigzag kenarlı şeritlerinde görülen ferromanyetizma grafene olan ilgiyi oldukça arttırmıştır. Bunlara ek olarak, deneysel ve teorik alanda elde edilen sonuçlar göstermektedir ki üçgen biçimli grafen parçaları herhangi bir dış etken olmaksızın ferromanyetik taban durumuna sahiptir (WANG, W. L. , 2008; SAHIN 2010). Düzgün kenarlı karesel biçimli grafen parçalarında olmayan fakat üçgen ve benzeri şekle sahip grafen parçalarında görülen bu özelliği Lieb teoremi (LIEB, 1989) vasıtası ile anlamak mümkündür. Lieb teoremi; şeklinden bağımsız olarak iki tip (A ve B) alt örgüden oluşan bir kristal yapıda A tipi ve B tipi alt örgü



atomlarının sayıları arasındaki farkın net bir açısal momentum ve dolayısı ile ferromanyetik bir taban durumu meydana getireceğini ortaya koymaktadır.

Örneğin, Şekil 6.1 ile verilmiş olan üçgen biçimli grafen parçaları için geometri ve manyetizma testleri yapıldıktan sonra, teori ile uyumlu olarak yapının artan N değerlerine bağlı olarak  $(N-1)$  Bohr manyetonu kadar net manyetik momente sahip olduğuna ulaşılmıştır. Burada N üçgen biçimli grafen parçalarının kenarlarındaki altıgen sayısını ifade etmektedir.

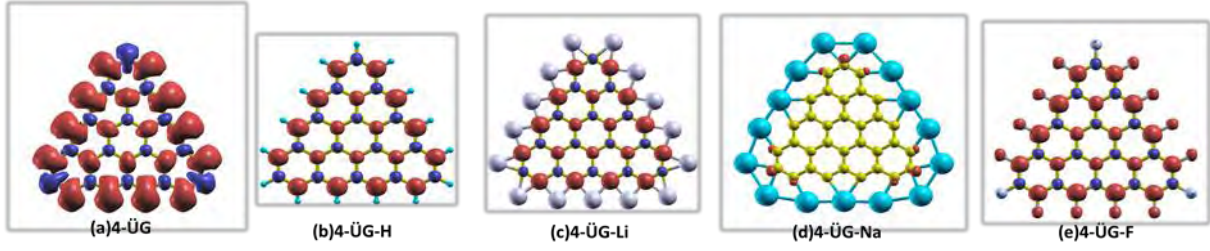


**Şekil 6.1** Hidrojen atomları ile kenarları doyurulmuş üçgen biçimli grafen parçaları.

N = 2,3,4,5,6 değerleri için toplam manyetik moment değerleri.

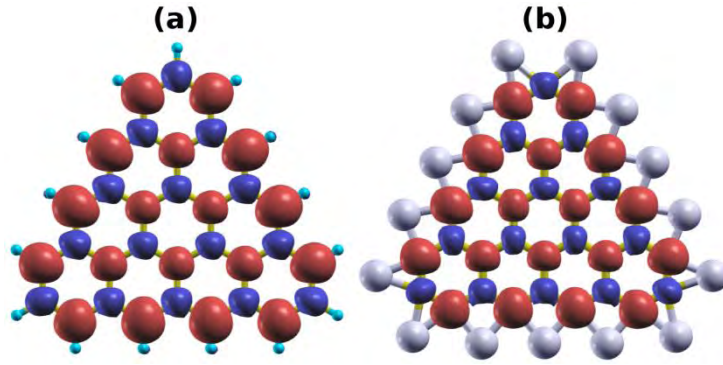
Hidrojen atomları kaldırıldığı zaman ise  $3N$  tane A alt örgüsüne sahip ve 3 tanede B alt örgüsüne sahip atomlar birer tane fazladan bağ yapmamış elektrona sahip olacaktır. Bu elektronların yapacağı katkı da hesaba katıldığında toplam spin manyetizasyonu önceki çalışmalarla uyumlu bir biçimde (SAHİN 2010),  $\mu = (N-1+3N-3) = 4(N-1)$  olacaktır.

Bu noktadan hareketle kenar atomlarını diğer IA grubu atomları ile de doyurduğumuzda Lieb teoremini sağlaması gerektiği çıkarımı yapılabilir. Ardından Li, Na gibi IA grubu atomları için H için elde ettiğimiz toplam manyetik moment ile aynı değerleri elde ettik. Son olarak kenar atomlarını VIIA grubu atomu olan F ile doyurduk. F için de toplam manyetik moment değerini  $\mu = (N-1)$  olarak bulduk. Şekil 6.2'de görüldüğü gibi kenarlara eklenen bu atomlardan H ve F'ün 'üst' konumunda dengeye ulaştığını, Li ve Na'un ise 'köprü' konumunda grafene bağlandığını gösterdik. Kenar atomlarına bağlanırken H, Li ve Na'un elektron verdiği buna karşılık F'un ise elektron aldığı saptanmıştır.



**Şekil 6.2** Farklı atomlarla kenarı doyurulmuş 4-ÜG.

Grafen parçalarının büyüklüğü değiştirilerek, yani  $N$ 'yi artırarak, yüksek değerlerde manyetizasyona sahip 'nanomıknatıslar' elde etmek mümkün olabilir. Ancak toplam moment kenar uzunluğu, yani  $N$ , üçgenin alanı is  $N^2$  ile orantılı olduğundan, birim alana düşen manyetik moment, üçgenlerin boyutu büyüdükçe azalacaktır.



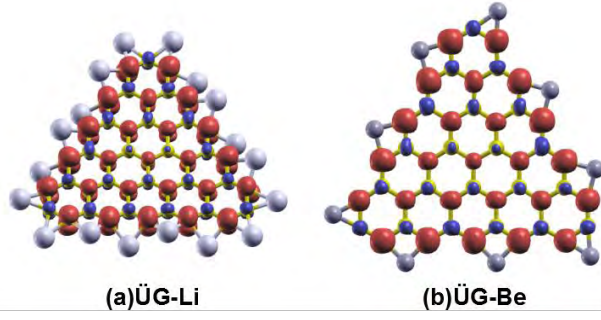
**Şekil 6.3** 4-ÜG'lerin optimize edilmiş geometrik yapıları ve spin-yukarı ve spin-aşağı durumlarının yük yoğunluğu farkının izoyüzeyleri.

(a) 4-ÜG-H (b) 4-ÜG-Li. Spin bağımlı yük yoğunluklarının farkının artı ve eksi olması, sırasıyla kırmızı ve mavi renklerle gösterilmiştir ve izoyüzey değeri  $\pm 0.002$  elektron/ $\text{Å}^3$  tür.

Yüksek manyetik momente sahip zigzag kenarlı eşkenar üçgen grafen parçalarına değişen doğrultularda elektrik alan uygulayarak toplam manyetik moment değerlerinin manipulasyonu sağlanabilir. Zigzag kenarlı eşkenar üçgen grafen parçalarının toplam manyetik momentlerini kontrol edebileceğimiz bir diğer mekanizma ise kenar karbon atomlarının fonksiyonelleştirilmesidir.

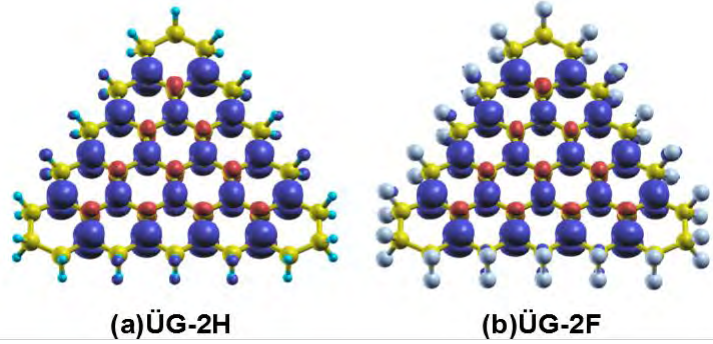
ÜG'lerin kenar atomlarının manyetik özelliklerini daha iyi anlayabilmek için yapının toplam manyetik momenti ile ÜG'lere eklenen atom türü ve eklenen atom sayısı arasındaki ilişki araştırıldı. Hidrojen ve Flor'dan farklı olarak Lityum ve Berilyum için de tüm kenar atomları doyurulmuş yapılar elde edildi. Lityum ve Berilyum için olası geometrik yapılar Şekil 6.4'de gösterildiği gibidir.





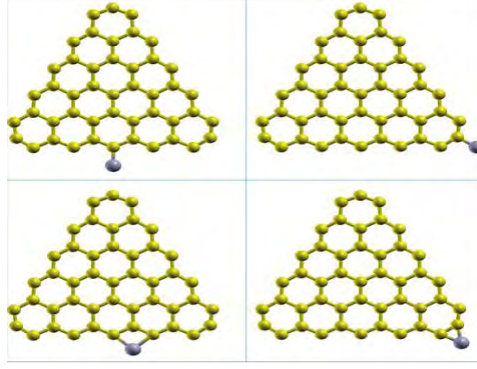
**Şekil 6.4** Li ve Be atomları ile doyurulmuş 5-ÜG.

Büyük atom yarıçaplarından dolayı iki bitişik lityum atomu zıt yönlerde düzlemden dışarıda kararlı durumlarına erişirler. Hidrojen, flor ve lityumun aksine ÜG'lere berilyum eklenmiş durumda kenar karbon atomları tam doyurulmuş yapının kararlı olmadığı görüldü. Ancak berilyum atomu için ÜG'lerin kenar karbon atomları yarı doyurulmuş yapının kararlı olduğu bulundu. Yapılan hesaplar sonucunda berilyum atomlarının ÜG'ler ile aynı düzlemde kaldığını tespit edildi. Diğer yandan ÜG-Li ve ÜG-Be için de toplam manyetik momentin ÜG-H ve ÜG-F' da olduğu gibi  $N-1$  Bohr manyetonu olduğu hesaplandı.



**Şekil 6.5** Kenarları, karbon başına ikişer adet H ve F atomlarıyla doyurulmuş 5-ÜG.

Daha sonra her bir kenar atomu ikişer atom ile doyurulmuş yapıları incelendi. Şekil 6.5'te görüldüğü üzere, bağlanan iki atom birbirlerini ÜG'lerin bulunduğu düzlemden dışarı itip zıt yönlerde kararlı yapılarına erişmişlerdir. Bu yapılar için ise toplam manyetik moment değeri  $2(N-1)$  Bohr manyetonu olarak bulundu.



**Şekil 6.6** ÜG'lere tek atom bağlanma bölgeleri

Şekil 6.6'da ÜG'lerin tek atom eklenmiş olası bazı durumları verilmiştir. Bazı ek atomlar kenar karbon atomları ile üst, bazıları ise köprü durumunda bağ yaptığından ve ÜG'lerin kenar ve köşe karbon atomları farklı alt örgüye ait olması sebebiyle bu atomlara bağlanacak ek atomların toplam manyetizasyona farklı katkıda bulunacakları öngörülerek Şekil 6.6'da gösterilen dört farklı bağ yapma konfigürasyonu incelenmiştir.

Şekil 6.6'da verilen konfigürasyonlar için farklı türde tek atom bağlanmış ÜG'lerin toplam manyetik momentleri, eklenen atomun son durumdaki manyetik momenti ve elektron yükü Tablo 6.1'de verilmiştir. ÜG'lere eklenen atomun konumu ÜG'in toplam momentini değiştirmektedir. Ayrıca ÜG'lere eklenen atomun türü de toplam manyetik momentin değeri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. ÜG'lere eklenen hidrojen ve karbon atomları ÜG'lerden yük alırken, flor, lityum, berilyum, bor ve azot elementleri ÜG'lere yüklerinin bir kısmını transfer etmektedir.

**Tablo 6.1** Üçgen grafen parçalarına tek atom bağlanması

	Eklenen atomun yükü		Eklenen atomun manyetik momenti ( $\mu\text{B}$ )		Toplam manyetik moment ( $\mu\text{B}$ )	
	Kenar	Köşe	Kenar	Köşe	Kenar	Köşe
<b>Yalın ÜG</b>	-	-	-	-	16	
<b>H</b>	1.25	1.24	0	0.04	15	17
<b>F</b>	6.90	6.90	0.04	0	15	17
<b>Li</b>	0.92	0.70	0.01	0.17	13	17
<b>Be</b>	1.93	2.00	-0.03	0.52	14	16
<b>B</b>	3.50	3.64	0.86	-0.63	15	15
<b>C</b>	4.10	4.10	0.11	-0.09	14	14
<b>N</b>	4.91	4.76	-0.47	-0.15	13	15

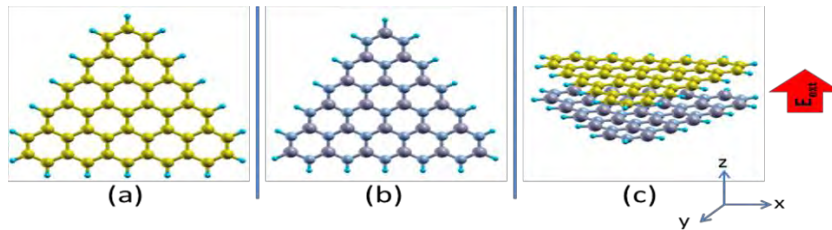
### Dik Elektrik Alan Altında Elektronik ve Manyetik Özelliklerinin Değişimi

Zigzag Kenarlı Eşkenar Üçgen Grafen Parçalarının (ÜG), çeşitli elementler (periyodik tablonun ilk iki sırası) ile sonlandırılması ve bu parçalara ÜG düzlemi yönünde uygulanan elektrik alan, bu yapıların elektronik ve manyetik özelliklerini değiştirmektedir. Ancak bu parçaların kenarlarının kontrollü bir şekilde sonlandırması ve bu parçalara ÜG düzlemi yönünde elektrik alan uygulanması bazı pratik zorluklar içermektedir. Bu parçaların düzlemine dik elektrik alan uygulamak deneysel açıdan çok daha gerçekçidir. Bu motivasyon ile projede dik elektrik alan altındaki ÜG'lerin elektronik ve manyetik özelliklerindeki değişimler incelendi.

Bir başka iki boyutlu sistem olan hegzagonal-BN (h-BN), grafenin tersine pi elektronlarına sahip olmadığından, kenar atomları doyurulmuş hiçbir formda manyetik özellik göstermemektedir. Bu dönemki çalışmalarımızda grafen ve h-BN tabakalarından oluşan iki tabakalı kompozit yapılar da incelenmiş ve bu yapıların dik elektrik alan altında manyetize olup olmadıkları araştırılmıştır. Çalışmalarımızda incelenen sistemler, iki tabakalı üçgen parçaları (ÜP) ve grafen yüzey üzerindeki tek tabakalı ÜG'ler olarak iki ana başlık altında toplandı:

### Dik Elektrik Alan Altındaki İki tabakalı ÜP

Şekil 6.7.(a)-(c) sırasıyla, ÜG, ÜNB ve ÜNB+ÜG yapılarının optimize edilmiş konfigürasyonlarını göstermektedir. Şekil 6.7.(b)'de görüleceği gibi 5-NB yapısının kenarlarındaki açık mavi atomlar nitrojen atomlarını, üçgenin köşesine denk gelen mor renkli atomlar bor atomlarını, en küçük yarıçaplı atomlar ise hidrojen atomlarını temsil etmektedir. BN yapısı ise NB yapısındaki B ve N atomlarının birbirleri ile yer değiştirmesiyle oluşmaktadır. Şekil 6.7.(c)'deki ÜNB+ÜG yapısı ÜNB ile ÜG yapısının üst üste, AA şeklinde istiflenmesi ile meydana gelmektedir. Bu çerçevede yaptığımız tüm hesaplarda AA tipi istiflenmeyi varsaydık. Çalışmanın bu kısmında kullanılan tüm üçgenler bir kenarında 5 benzen halkası içermektedir.



Şekil 6.7 İncelenen nano yapılar. (a) ÜG, (b) ÜNB, (c) ÜNB+ÜG  
Kırmızı renkli ok, dış elektrik alanın yönünü temsil etmektedir.

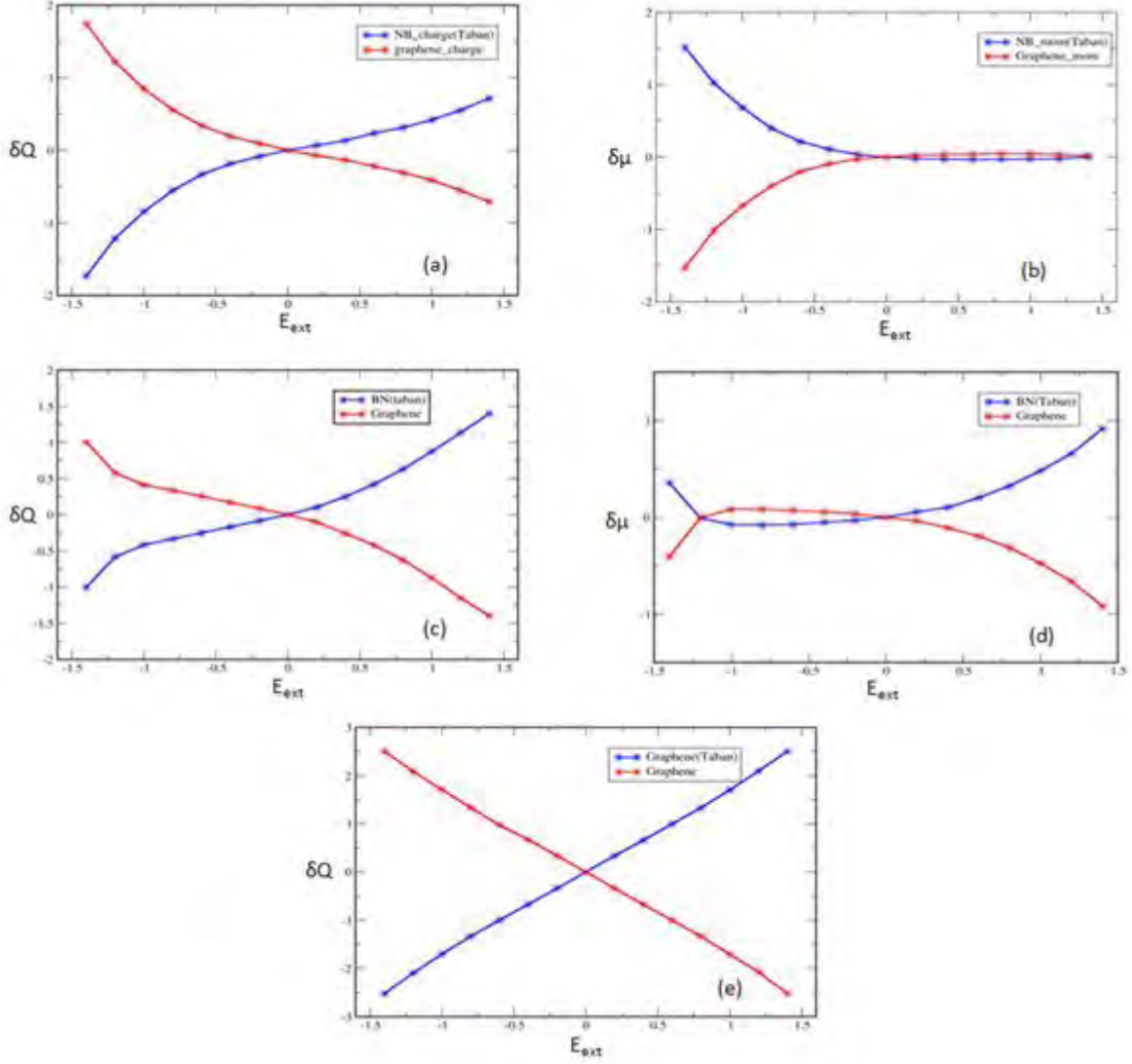
Tablo 6.2'de bu parçaların tekil durumdaki ve AA şeklinde istiflenmiş iki tabaka halindeki toplam yük miktarları ve manyetik momentleri verilmiştir. Daha önceki çalışmalarımızdan ÜG parçaların boyutlarıyla değişen biçimde net bir manyetik moment gösterdiklerini biliyoruz. Fakat kenarları hidrojen ile doyurulmuş ÜNB ve ÜBN parçaları net manyetik moment göstermemektedir. Bu parçalar bir araya getirildiklerinde ÜG+ÜG sisteminde net manyetik moment tamamen yok olurken, diğer yapılarda net manyetik moment hemen hemen korunmaktadır. Dahası ÜG+ÜG sisteminde tabakalar arası yük aktarımı gözlenmezken, diğer sistemlerde ÜG den ÜBN ve ÜNB parçalarına doğru az miktarda elektron geçişi görülmektedir.

**Tablo 6.2** Üçgen grafen ve BN parçalarının yük ve momentleri

Sistem	Toplam Yük (e)		Toplam Manyetik Moment ( $\mu_B$ )	
ÜG	202		4.0	
BN	198		0.0	
NB	206		0.0	
Üst+Alt	Üst	Alt	Üst	Alt
ÜG+ÜG	202	202	0.0	0.0
ÜG+BN	201.47	192.53	3.86	0.14
ÜG+NB	201.75	206.25	3.93	0.06

Sistemlerin dik elektrik alan altındaki yük ve manyetik moment değişimleri Şekil 6.8'de gösterilmektedir. Şekil 6.8.(e) ÜG+ÜG yapısında uygulanan elektrik alanın şiddetine neredeyse doğrusal olarak bağlı, parçalar arasında yük transferinin gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 6.8.(c) ve 6.8.(d)'de yük ve moment değişim grafikleri verilen ÜG+ÜNB yapısında, uygulanan elektrik alan yönüne göre gerçekleşen yük taşınımının simetrik olmadığı görülmüştür. Negatif elektrik alan altında ÜG parçasının pozitif elektrik alandaki ÜNB parçasına oranla daha fazla yük kaybettiği gözlenmiştir. Negatif elektrik alan altında ÜNB parçası manyetik moment kazanırken ÜG parçası manyetik moment kaybetmiştir ve toplam moment korunmuştur. Elektrik alan yokken manyetik olmayan ÜNB parçasının yüksek elektrik alan altında  $1.5 \mu_B$  moment kazanabildiği bulunmuştur. Buna paralel olarak ÜG parçasının elektrik alan yokluğunda  $4 \mu_B$  olan manyetik momenti  $2.5 \mu_B$  değerine kadar düşmüştür. Elektrik alan dolayısıyla ÜNB parçası hemen hemen kaybettiği yük kadar moment kazanmıştır. Bunun yanında yük ve moment değişim grafikleri Şekil 6.8.(a) ve 6.8.(b)'de verilen ÜG+ÜBN sisteminde de uygulanan elektrik alana göre manyetik moment değişimi gözlenmiştir, fakat ÜG+ÜNB sisteminden daha düşük düzeyde gerçekleşmiştir. Bu

durumun, ÜNB parçasının N atom sayının fazla olması dolayısıyla daha fazla elektron içermesinden kaynaklandığını düşünmekteyiz.



**Şekil 6.8** (a) ve (b) ÜG+ÜNB, (c) ve (d) ÜG+ÜBN yapılarında üçgen parçalar arası yük ve manyetik moment değişimi, (e) ÜG+ÜG yapısındaki tabakalar arası yük transferini göstermektedir.  $\delta\mu$  ( $\mu_B$ ) manyetik momentteki,  $\delta Q$  yükteki değişimi vermektedir. Uygulanan dış elektrik alan değerleri  $V/\text{Å}$  birimindedir.

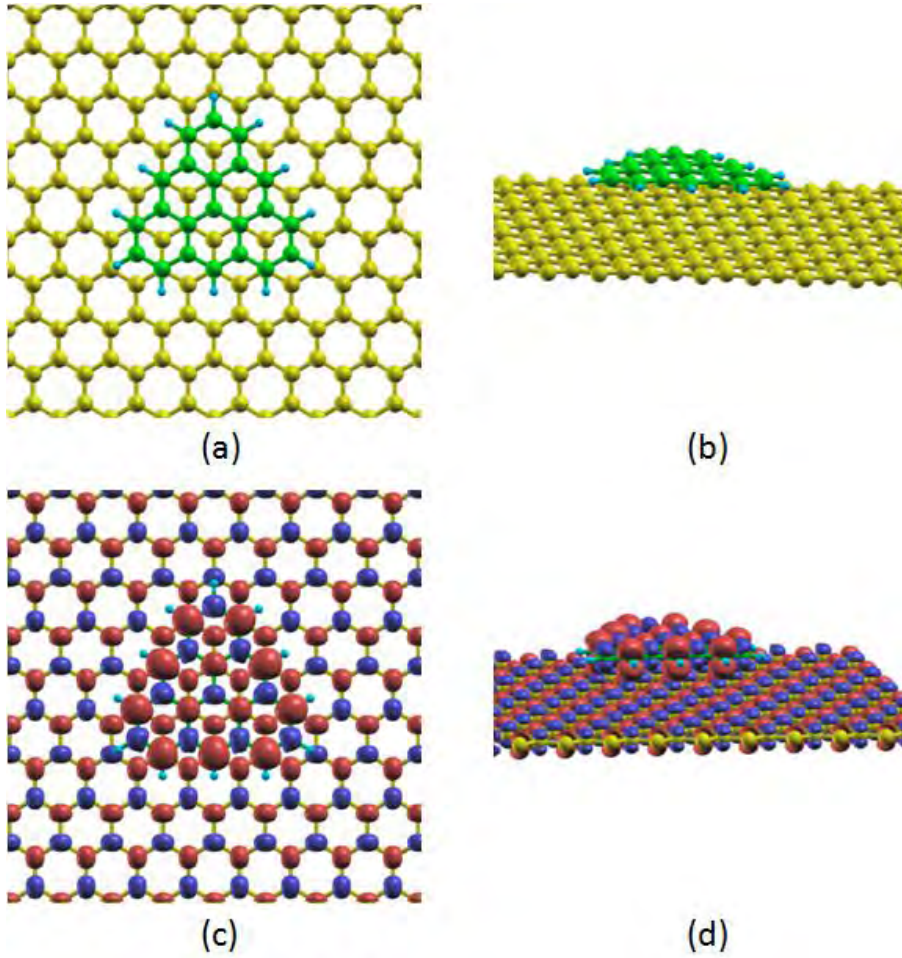
### Dik Elektrik Alan Altında Bir Grafen Yüzeyi Üzerindeki ÜG Parçaların Elektronik ve Manyetik Özelliklerinin Değişimi

İzole edilmiş nanoyapılar fazlasıyla idealize edilmiş sistemlerdir. Daha gerçekçi bir yaklaşım için bu yapıların bir yüzey üzerinde incelenmesi gerekir. Bundan dolayı, çalışmalarımızın bu



kısımında sonsuz grafen yüzeyi üzerindeki ÜG'lerin elektronik ve manyetik özelliklerini araştırdık.

Şekil 6.9.(a) ve (b)'de sistemin optimize edilmiş geometrik yapısı verilmiştir. Burada alt tabakadaki sarı renkle gösterilmiş atomların tümü karbon atomudur ve grafen yüzeyini meydana getirmektedirler. Yeşil renkle gösterilen atomlar grafen yüzeyinin üzerindeki ÜG'e ait karbon atomlarıdır. Mavi renkle gösterilen atomlar ise ÜG'in kenar atomalarını doymak için kullanılan hidrojen atomlarıdır.



**Şekil 6.9** Grafen üzerinde üçgen grafen parçası

(a) ve (b) Optimize edilmiş grafen üstünde ÜG yapısının kuş bakışı ve yandan görünüşü. (c) ve (d) spin yukarı, spin aşağı yük yoğunluğu farklarının eşyüzeylerinin kuş bakışı ve yandan görünüşü.

Hesaplamalarımız göstermiştir ki grafen yüzeye eklenen ÜG parçası AB istiflenme şeklinde minimum enerjiye sahiptir. Bilindiği üzere kusursuz, yalın grafen yüzey manyetik özellik göstermez. Şekil 6.9.(c) ve (d)'de görüldüğü üzere yüzeyin üzerine ÜG parçası yaklaştırılırsa

sonsuz grafen yüzeyi komşu karbon atomlarda ters yönde manyetik momentlerin bulunacağı şekilde polarize olmaktadır. Başlangıçta  $2 \mu_B$ 'lik manyetik moment sahip ÜG parçası, grafen yüzeye konulduğunda manyetik momentinin yaklaşık olarak  $0.5\mu_B$ 'luk kısmını kaybeder. Grafen yüzey ise yaklaşık olarak  $0.4\mu_B$  değerinde net manyetik momente sahip olur.

Diğer taraftan, bu sistem üzerine yüzeye dik doğrultuda yüksek değerde elektrik alan uygulandığında grafenin sahip olduğu manyetik moment  $1\mu_B$  üzerine çıkarken, ÜG parçası ise hemen hemen tüm manyetik momentini kaybetmektedir.

## **7. METAL ATOMLARININ GRAFEN ve BENZERİ YÜZEYLERDE KÜMELENMESİ**

### **7.1. Platin Atomlarının Grafen, 1H-MoS<sub>2</sub>, ve 1T-TaS<sub>2</sub> Tabakaları Üzerinde Kümelene Özelliklerinin İncelenmesi**

Yoğunluk Fonksiyoneli kuramına dayanan hesaplama yöntemleri ile platin atomlarının farklı simetrilere sahip yüzeyler üzerindeki difüzyon karakteristikleri ve kümelene özellikleri incelenmiştir. Yapılan hesaplar, grafen üzerinde tek Pt atomları için karbon-karbon bağları üzerinde bağlanmanın en tercih edilen durum olduğunu ortaya koyarken, 1H-MoS<sub>2</sub> ve 1T-TaS<sub>2</sub> tabakaları üzerinde geçiş metalleri üzerinde bağlanmayı tercih etmektedir. Grafen kristal örgüsü Pt atomlarının difüzyonu için 200 meV gibi bir enerji bariyerine sahip iken, 1H-MoS<sub>2</sub> ve 1T-TaS<sub>2</sub> tabakaları üzerinde ise çok yüksek enerji bariyerlerinin aşılması ile difüzyonun mümkün olabileceği bulunmuştur. Bunlara ek olarak Pt<sub>2</sub>, Pt<sub>3</sub> ve Pt<sub>4</sub> kümelerinin bağlanma enerjileri ve manyetik taban durumları incelenmiştir.

#### **Giriş**

Grafenin eşsiz özelliklerinin yanısıra alkali, asal ve geçiş metallerinin grafen üzerinde adsorpsiyonu konusunda da bir çok çalışma mevcuttur (CHAN, 2008; ISHII, 2008; UCHOA, 2008; CABRIA, 2010; YAZYEV, 2010; SAHIN, 2012). Elektrokatalizin bazı uygulamaları için metal nanopartiküllerinin grafen yüzeyine eklenmesi oldukça zor bir sorundur. Grafen üzerinde metal kümelerinin büyümesi ile ilgili olarak özellikle mükemmel katalitik olan platin atomlarının kümelene olması oldukça önemli bir durumdur (ZHOU, 2010; BLONSKI, 2011a; BLONSKI, 2011b).

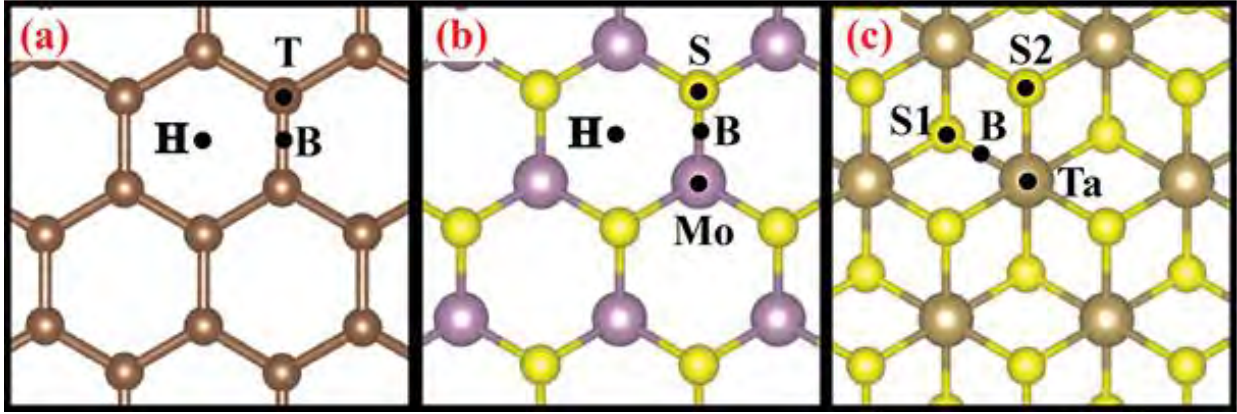
Son yıllardaki gelişmeler ile grafenin sentezlenmesinin ve özelliklerinin anlaşılabilmesinin ardından birçok iki-boyutlu yeni malzemelerin önü açılmıştır, örneğin Geçiş Metali Dikalkojenitler (GMD) gibi (GORDON, 2002; NOVOSELOV 2005; COLEMAN, 2011; WANG, Q. H., 2012). Deneysel olarak başarılı bir biçimde  $\text{MoS}_2$  tek tabaka kristalinin sentezlenmesinin ardından birçok GMD mesala  $\text{WS}_2$  (ROSS, 2014),  $\text{MoSe}_2$  (TONGAY, 2012; HORZUM, 2013),  $\text{WSe}_2$  (SAHIN, 2013), ve  $\text{ReS}_2$  (TONGAY, 2014) başarıyla sentezlenmiştir. Yapılan çalışmalar sayesinde grafen benzeri balpeteği biçimli kristal örgüye sahip olan GMD'lerde geçiş metali tabakasının kalkojen atomlarının tabakaları arasına sandviç olduğu ve aynı zamanda iki fazının bulunduğu 1H ve 1T fazlarının ve de uygun koşullar altında faz geçişinin sağlanabildiği gösterilmiştir (ATACA, 2012; CHHOWALLA, 2013). Farklı fazları ve atomik yapısı sebebiyle, GMD'ler geniş elektronik, kimyasal, ve termal özellikler göstermektedir.

Atomların farklı altkatmanlar üzerinde kümelenmesi, elektronik ve manyetik özelliklerinin incelenmesi yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Ag atomlarının kümelenme özellikleri mylar ve mika alttaşları kullanılarak deneysel olarak araştırılmıştır (NEPIJKO, 1998). Ayrıca,  $\text{Sn}_n$  ve  $\text{Pb}_n$  kümelerinin radyal özellikleri de teorik olarak incelenmiştir (WANG, B., 1998). Ek olarak, küçük metalik kümelenmelerin manyetik kusurları teorik olarak çalışılmış ve küme yapısı ile manyetik davranış arasındaki ilişki açığa çıkartılmıştır (PASTOR, 2005).

Grafene benzer şekilde, GMD'ler katmanlar arasında oldukça zayıf van der Waals etkileşimi gösterdiği için yabancı atomlar tabakalar arasına girip kümelenme oluşumları görülebilir. Aydınol ve grubu, lityum-metal-oksit, sülfür, selenyum atomlarının araya eklenmesinin özelliklerini teorik olarak çalışmışlardır (AYDINOL, 1997). Ramirez ve Schkatte, detaylı bir şekilde  $\text{TiSe}_2(0001)$  kristal yüzeyine tutunmuş enerjetik Li atomunun yer değiştirmesini inceleyip, yüksek enerji bariyerine rağmen direkt araya eklenmenin mümkün olabildiğini göstermişlerdir (RAMIREZ, 2001). Kim ve grubu ise deneysel olarak altın nanoparçacıklarını  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{WS}_2$  kristal yüzeylerinde büyütmüşler ve  $\text{MoS}_2/\text{Au}$ ,  $\text{WS}_2/\text{Au}$  hibrit yapılarının dikkate değer ölçüde elektrokatalik performans gösterdiğini bulmuşlardır (KIM, 2013). Ek olarak, Sreepasad ve arkadaşları efektif olarak  $\text{MoS}_2$  cihazlarındaki kapı gerilimi voltajını yüksek kapasitif altın nanoparçacıklarının yüzeye eklenmesi ile artırılabilirdiğini ispatlamışlardır (SREEPRASAD, 2013).

Bu çalışmada, Pt atomlarının farklı alttaşlar üzerinde nasıl davranacağını yani farklı kristal simetrisine sahip, grafen ve GMD'lerin alttaş olması durumunda küçük  $\text{Pt}_n$  kümelenmelerine ( $n < 5$ ) etkilerinin neler olduğunu sayısal metotlarla inceledik





**Şekil 7.1** Grafen, 1H-MoS<sub>2</sub> ve 1T-TaS<sub>2</sub> yapılarının üstten görünüşleri ve Pt atomunun yüzeye tutunabileceği simetri noktaları.

### Pt atomunun Difüzyon Karakteristiği

Pt atomu farklı tek katmanların üzerinde iken en düşük enerjiyi veren simetri noktasını bularak işe başladı. Grafene benzer şekilde, MoS<sub>2</sub> ve TaS<sub>2</sub> hekzagonal kristal yapılarıdır. Şekil 7.1'de gösterildiği gibi; MoS<sub>2</sub> üçgensel prizmatik koordinasyona yani 1H fazına, TaS<sub>2</sub> ise sekizyüzlü koordinasyona yani 1T fazına sahiptir. Her iki fazda da H ve T, her bir metal atomu 6 tane kalkojen atomu ile çevrilidir. Ara katmanlar arasındaki zayıf bağlanmaya karşın, metal ve kalkojen atomlarının düzlemler arasında oldukça güçlü kovalent bağ söz konusudur. Farklı örgü simetrisine sahip tek tabakalar dolayısıyla, yabancı bir atomun eklenmesi durumunda farklı bir difüzyon karakteristiği izlenmesi beklenmektedir. Bütün elde ettiğimiz sonuçlar yani enerji bakımından en tercih edilen durumlar Tablo 7.1'de özetlenmiştir.

**Tablo 7.1** Pt<sub>n</sub> kümelerinin grafen, 1H-MoS<sub>2</sub> ve 1T-TaS<sub>2</sub> alttaşları üzerinde iken hesaplanan parametreler sırasıyla, en kararlı konfigürasyonlar Ptn-kümesi/alttabaka sistemi için, kümelerin toplam manyetik momenti  $M_{total}$  ( $\mu_B$ ), Pt atomu başına düşen bağlanma enerjisi  $E_b$  (eV/atom), ve alttabaka ile Pt atomları arası yük transferi  $\Delta\rho$  (e).

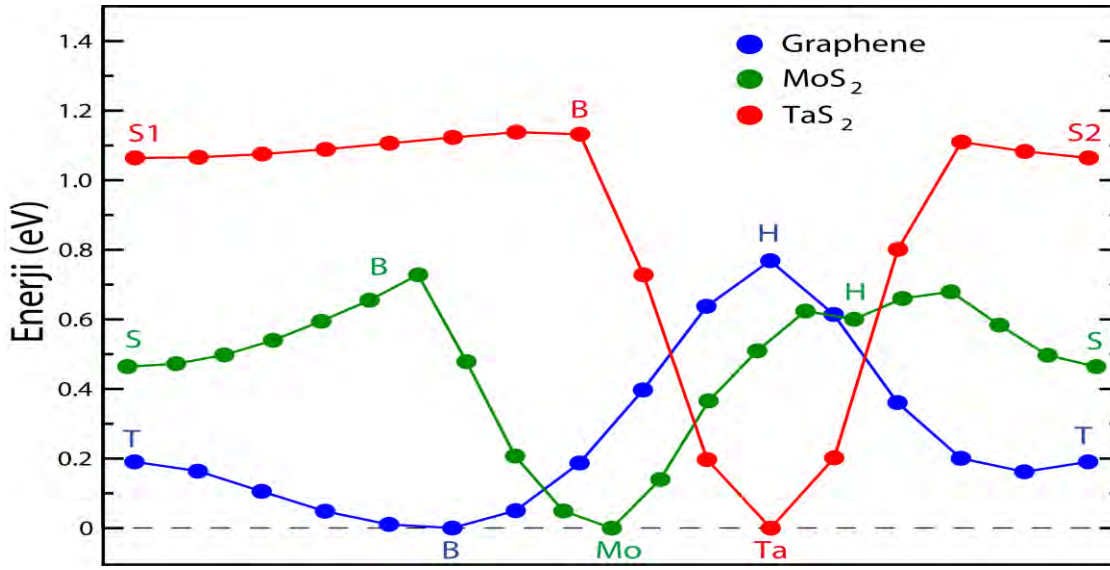
Table 1 Calculated parameters for Pt <sub>n</sub> clusters on graphene, 1H-MoS <sub>2</sub> and 1T-TaS <sub>2</sub> respectively; stable configurations for the Ptn-cluster/substrate systems, total magnetic moment of the cluster $M_{total}$ ( $\mu_B$ ), binding energy per Pt atom $E_b$ (eV/atom) and the average charge transferred between the surface and the Pt cluster $\Delta\rho$ . Positive values of $\Delta\rho$ correspond to charge donation to the Pt cluster.												
	Graphene				1H-MoS <sub>2</sub>				1T-TaS <sub>2</sub>			
	Shape	$M_{total}$ ( $\mu_B$ )	$E_b$ (eV/atom)	$\Delta\rho$ (e)	Shape	$M_{total}$ ( $\mu_B$ )	$E_b$ (eV/atom)	$\Delta\rho$ (e)	Shape	$M_{total}$ ( $\mu_B$ )	$E_b$ (eV/atom)	$\Delta\rho$ (e)
Pt <sub>1</sub>	-	0.0	1.70	0.02	-	0.0	2.89	-0.07	-	1.0	3.71	-0.10
Pt <sub>2</sub>	Dimer	0.0	2.25	-0.02	Dimer	0.0	3.03	-0.07	Dimer	0.1	3.68	-0.01
Pt <sub>3</sub>	Triangle	0.0	2.97	-0.03	Triangle	0.0	3.35	0.08	Triangle	1.0	3.87	0.16
Pt <sub>4</sub>	Bent Rhombus	2.0	3.15	-0.11	Tetrahedral	0.0	3.60	0.03	Tetrahedral	0.3	4.01	0.21

Bağlanma enerjisi (atom başına) hesabı yapılırken,

$$E_b = (E[\text{alttaş}] + nE[\text{Pt}] - E[\text{alttaş} + \text{Pt}_n]) / n$$

formülü baz alınmıştır, ve buradaki  $E[\text{alttaş}]$  seçtiğimiz alttaşın toplam enerjisi,  $E[\text{alttaş} + \text{Pt}_n]$  Pt atomu (veya atomları) ile alttaşın toplam enerjisi,  $E[\text{Pt}]$  izole Pt atomunun toplam enerjisi ve  $n$  değerinde toplam Pt atomu sayısıdır.

Tek bir platin atomu için yüksek simetri noktalarında farklı altkatmanlar kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda difüzyon karakteristiği **Sekil 2**'de ki gibi elde edilmiştir.



Şekil 7.2 Yüzeze eklenen Pt atomunun difüzyon yolunun şematik diyagramı

Grafen için elde edilen örgü sabiti parameteresi  $a=2.46 \text{ \AA}$ 'dur. Adsorpsiyon hesabı yapılırken altkatman grafen iken  $4 \times 4$  süperhücre kullanılmıştır. Şekil 7.1(a)'da gösterildiği gibi 3 tane tercih edilebilecek adsorpsiyon simetri noktaları vardır: hegzagonal yapının merkezi (H), karbon-karbon bağının tam ortası (B), ve tam karbon atomunun tepesi (T). Daha önceki yapılan ab initio hesaplamaları ile uyumlu olacak şekilde tek platin atomunun tercih ettiği yani en düşük enerjiyi veren simetri noktası köprü konumu (B) bulunmuştur. İzole platin atomu taban durumunda manyetik momenti  $2\mu_B$  iken, grafen altkatmanı ile yapılan hesap sonucunda sistemin manyetik olmadığı sonucu bulunmuştur. Sonuç olarak elde ettiğimiz hesaplamalar daha önceki sonuçlarla birebir uyum göstermektedir ve manyetik olan duruma göre enerjisinin  $0.92 \text{ meV}$  daha düşük olduğu bulunmuştur.

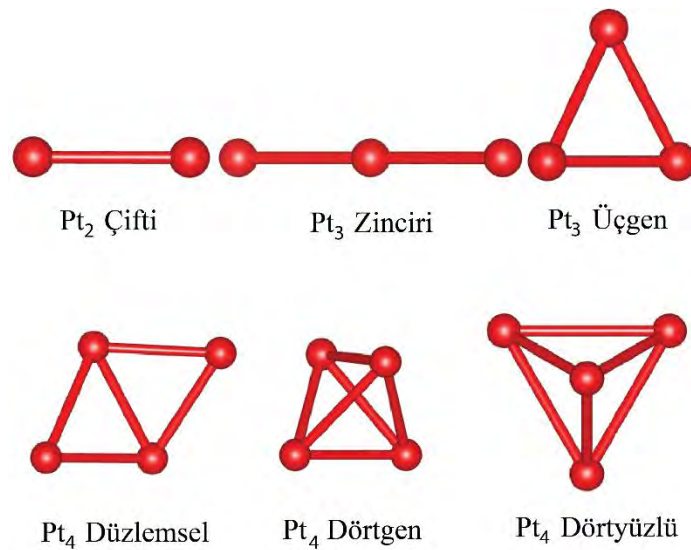
Tek atom kalınlığındaki grafen yapısından farklı olarak,  $\text{MoS}_2$  üç-tabakalı kristal yapısıdır ve  $D_{3h}$  simetri grubundandır.  $1\text{H-MoS}_2$  için elde edilen örgü sabiti  $a=3.18 \text{ \AA}$  ve  $3 \times 3$  süperhücre platin atomları ve alttaş arasındaki etkileşmeyi anlayabilmek için yeterince büyüktür. Tek bir

Pt atomunun 1H-MoS<sub>2</sub> altkatmanı üzerinde adsorpsiyonu için 4 farklı simetri noktası mevcuttur (Şekil 7.1(b)): molibden atomunun tepesi (Mo), sülfür atomunun tepesi (S), Mo-S bağının tepesi (B), merkezin tepesi (H). Tek platin atomu Mo atomunun tepesinde adsorpsiyon olduğunda en fazla bağlanma enerjisi yaklaşık 2.89 eV (minimum toplam enerji) elde edilmiştir.

MoS<sub>2</sub> kristaline benzer şekilde TaS<sub>2</sub> da yapısı üç-tabakalıdır ve de D<sub>3d</sub> simetri grubunda olup 1T yapısındadır. Yalnız, MoS<sub>2</sub> yapısından farklı olarak 1T-TaS<sub>2</sub> metalik özellik göstermektedir. TaS<sub>2</sub> alttabakası ile yapılan hesaplamalarda 3x3 süperhücre kullanılmıştır ve örgü parametresi a=3.74 Å bulunmuştur. Şekil 7.1(c)'de gösterildiği gibi eklediğimiz Pt atomunun lokasyonu için 4 farklı simetri noktası bulunmaktadır: köprü (B), sülfür atomunun tepesi (S1), tantalum atomunun tepesi (Ta), ve de alt sülfür tabakasının tepesi (S2). Pt atomunun tercih ettiği nokta Ta atomunun üstündedir ve bağlanma enerjisi E<sub>b</sub>=3.71 eV/atom. TaS<sub>2</sub> alttaşının üzerine eklenen Pt atomu için en uygun nokta Ta noktası iken toplam manyetik moment 1μ<sub>B</sub> çıkmıştır.

### Yüzeylerde Pt atomlarının Kümelenme Özellikleri

Bu bölümde tek tabakalı grafen, 1H-MoS<sub>2</sub> ve 1T-TaS<sub>2</sub> üzerinde ikili, üçlü, ve dörtlü Pt kümelerinin oluşumları incelenmiştir. Birçok farklı atomik konfigürasyonun toplam enerjileri hesaplanıp elde edilen en düşük enerjili Pt kümeleri bulunmuştur. Pt<sub>n</sub> kümelenmeleri için her aşama, Pt<sub>n-1</sub>+Pt şeklinde düşünülmüştür. Şekil 7.3'de gösterildiği gibi Pt<sub>n</sub> kümeleri için bazı olası konfigürasyonlar verilmiştir. Şekil 7.4'de ise Pt<sub>n</sub> kümelenmelerinin farklı alttaşlar üzerinde sadece en kararlı konfigürasyonları gösterilmiştir.



**Şekil 7.3** Pt<sub>n</sub> kümelerinin tek katmanlı grafen, MoS<sub>2</sub> ve TaS<sub>2</sub> yüzeyleri üzerindeki muhtemel durumları.

### **Pt<sub>2</sub> Kümeleri**

Şekil 7.4(a)'da gösterildiği gibi Pt atomu eklendikten sonra yeni eklenen Pt atomuyla birlikte en tercih ettiği simetri noktası ikinci komşusu olan köprü noktasıdır. Atomik yarıçapının büyüklüğü sebebiyle birinci komşu köprü simetri noktasında adsorpsiyonlanma elde edilememektedir. Pt<sub>2</sub> dimerleşmesinde Pt-Pt bağ uzunluğu 2.60 Å ve Pt-C bağ uzunluğu ortalama 2.15 Å hesaplanmıştır. Toplam bağlanma enerjisi 2.25 eV/atom olup, tek bir platin atomunun bağlanma enerjisi 1.70 eV olduğu için Pt<sub>2</sub> formasyonun dimerlenmeye katkısı 0.55 eV/atom'dur. Aynı zamanda Pt<sub>2</sub>+grafen yapısı taban durumunda manyetik değildir.

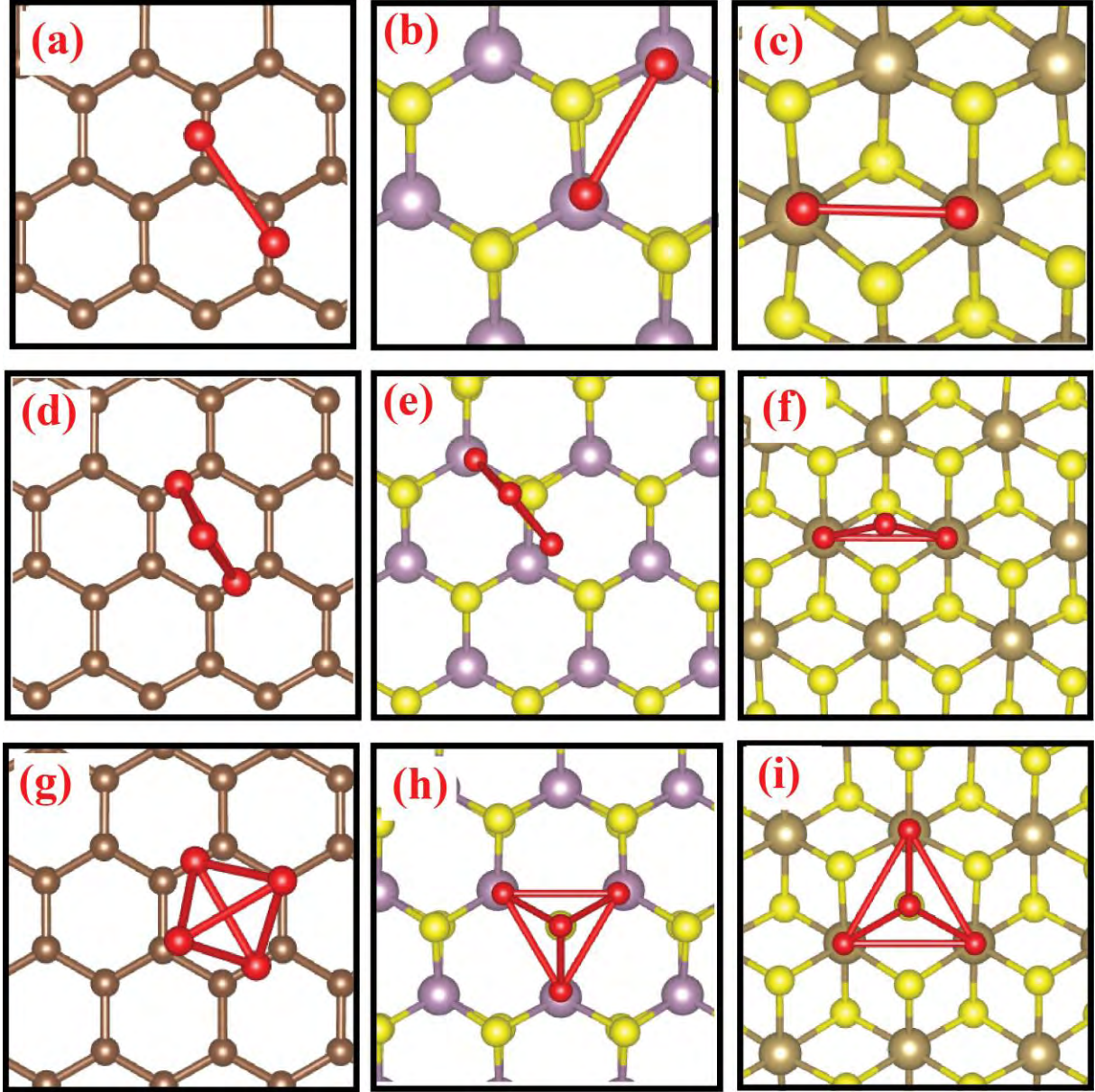
MoS<sub>2</sub> alttaşı olduğunda Pt<sub>2</sub> kümelenmesi için Şekil 7.2'de gösterildiği üzere ikinci eklenen Pt atomu en yakın Mo atomunun tepesine yerleşmeyi tercih etmiştir. Toplam bağlanma enerjisi 3.03 eV/atom olup tek Pt atomuna göre 0.14 eV/atom daha düşük enerji elde edildiğinden MoS<sub>2</sub> katmanı üzerinde platin atomları eklendikçe kümelenmeyi tercih edeceklerdir. Benzer şekilde sistem manyetik özellik göstermemektedir ve de yük transferi hesabı 0.07 elektronun Pt atomundan yüzeye, grafende ise 0.02 elektronun yüzeye transfer edildiği sonucunu vermiştir.

TaS<sub>2</sub> alttaşı için içine girdiğinde ise enerjide ve elektronik özelliklerde bazı farklı sonuçlar elde edilmiştir. Pt<sub>2</sub> kümelenmeleri için Pt-Pt bağ uzunluğu 2.85 Å ve Pt-S mesafesi 2.32 Å'dur. Şekil 7.4(c)'de gösterildiği gibi her iki Pt atomu da Ta atomunun tepesindedir. Sistemin manyetik momenti 0.1 çıkıp MoS<sub>2</sub>'den farklı olarak Pt<sub>2</sub>-dimerleşmesi enerjistik olarak çok tercih edilmemektedir.

### **Pt<sub>3</sub> Kümelenmesi**

Alkatman grafen iken Pt<sub>3</sub> kümelenmesi için enerji olarak en düşük durum platin atomlarının yüzeye dik bir biçimde üçgen oluşturduğu durumda elde edilmiştir. Şekil 7.4(d)'de gösterildiği gibi bu konfigürasyonda iki platin atomu birbirine zıt köprü konumunda dururken üçüncü platin atomu yapının merkezinde konumlanmıştır. Elde ettiğimiz dik üçgene benzer şekilde atomların yatay üçgen veya zincir oluşturduğu durumları da göz önüne aldığımızda enerji daha yüksek çıkmıştır. Atomik konfigürasyon açısından daha yüksek enerjili olması dolayısıyla termal etkilerle hızlı bir biçimde platin atomları (Pt<sub>3</sub>) yüzeye dik üçgen formunda elde edilmiştir. Sonuç olarak, kümelenme tercih edilmektedir ve bağlanma enerjisi E<sub>b</sub>=2.97 eV/atom çıkmıştır. Platin atomları C-C arasında bulunup bağ uzunluğu 2.46 Å'dur ve Pt-C bağ uzunluğu 2.24 Å'dur. Zayıf etkileşme sebebiyle sistem manyetik değildir ve 0.03 elektron yüzeyden Pt atom kümesine transfer olmuştur.





**Şekil 7.4** Pt<sub>1</sub> kümelerinin farklı altkatmanlar üzerinde en kararlı konfigürasyonları.

Grafen sol sütun (a,d,g), 1H-MoS<sub>2</sub> orta sütun (b,e,h), ve 1T-TaS<sub>2</sub> sağ sütun (c,f,i).

Yukarıda tartıştığımız grafen sistemine benzer şekilde, MoS<sub>2</sub> alttaşı üzerinde Pt<sub>3</sub> kümelenmesi için doğrusal zincir ve üçgen şeklinde denemeler yaptık ve benzer davranış sergilendiğini elde ettik. Hesaplamalar sonucunda Pt<sub>3</sub> kümelenmesi Şekil 7.4(e)'de gösterildiği gibi neredeyse dik üçgen formunda olup bağlanma enerjisi 3.35 eV/atom bulunmuştur. 5x5 süperhücreli MoS<sub>2</sub> kullanılmış ve net manyetik moment sıfır çıkmıştır. Ortalama Pt atomları arası mesafe 2.67 Å ve en yakın Pt-S bağ uzunluğu 2.26 Å bulunmuştur. Sonuç olarak sistem manyetik değildir ve yüzeyden Pt<sub>3</sub> kümesine 0.08 elektron transfer olmuştur.

Diğer taraftan ise üçlü platin atomları TaS<sub>2</sub> alttaşının üzerinde iken 1  $\mu_B$  net manyetik momente sahiptir ve konfigürasyon Şekil 7.4(f)'de gösterilmektedir. Grafen ve MoS<sub>2</sub> altkatmanlarına benzer şekilde Pt<sub>3</sub> atomları TaS<sub>2</sub>'de üçgen şeklinde konumlanmıştır, ancak iki platin atomu Ta atomlarının üzerinde olması sebebiyle oldukça uzak mesafede bulunmaktadır ve bu yüzden Pt-Pt etkileşimi oldukça zayıftır. Elde edilen sonuçlara göre, Ta atomlarının üzerindeki platin atomları arasındaki mesafe 3.31 Å, ve diğer Pt atomu ile aralarında 2.51 Å buna rağmen yüzeye olan mesafe 2.37 Å çıkmıştır. Bader analizi sonucuna göre de Pt<sub>3</sub> kümesine yüzeyden 0.16 elektron transfer olmuştur.

### **Pt<sub>4</sub> Kümelenmesi**

Pt<sub>4</sub> kümelenmesi durumunda Şekil 7.3'de gösterildiği gibi, 3 tipik yapı denenmiştir: düzlemsel, eşkenar dörtgen veya dörtyüzlü. Şekil 7.4(g)'deki gibi platin atomlarının eşkenar dörtgen yapısı yatay duruma göre daha tercih edilen kümelenmedir çünkü enerji farkı 66 meV/atomdur. Bu konfigürasyon için en kısa Pt-Pt bağ uzunluğu 2.52 Å ve Pt-C bağı 2.23 Å hesaplanmıştır. Tek Pt atomu, veya Pt<sub>2</sub>, Pt<sub>3</sub> kümelenmelerinde manyetik moment sıfırken, Pt<sub>4</sub> kümelenmesi taban durumunda ferromanyetik ve toplam net manyetik momenti 2  $\mu_B$  bulunmuştur. Aynı zamanda 0.11 elektron Pt atomlarından yüzeye geçmiştir.

MoS<sub>2</sub> altkatmanı ile yapılan hesaplar sonucunda ise üç boyutlu dörtyüzlü konfigürasyonu en tercih edilen durumdur. Şekil 7.4(h)'den da görüleceği üzere, üç platin atomu Mo atomlarının üzerinde konumlanırken, diğer platin atomu onlara bağlanmaktadır. Kenardaki platin atomları ile sülfür atomları arasındaki ortalama uzaklık 2.35 Å olup, bağlanma enerjisi E<sub>b</sub>=3.60 eV/atom hesaplanmıştır. Düzlemsel olarak Pt<sub>4</sub> formu kararlı değildir. Elde ettiğimiz kararlı konfigürasyonda yapı manyetik değildir ve eklenen platin atomuna yüzeyden 0.03 elektron transfer olmuştur.

Son olarak Pt<sub>4</sub> kümelenmesini TaS<sub>2</sub> altkatmanı varken yapısal ve manyetik olarak incelediğimizde düzlemsel ve dörtyüzlü konfigürasyonu arasında 0.7 eV enerji farkı oluşmaktadır ve beklendiği üzere Pt<sub>4</sub> dörtyüzlü şekilde daha karardır (Şekil 7.4(i)). Kenarlardaki platin atomları 3.54 Å mesafedeyken, sülfür atomu ile ortalama 2.37 Å mesafededirler. Pt<sub>4</sub>+TaS<sub>2</sub> yapısı taban durumunda dejenere olup hem sıfır hemde 2 $\mu_B$  manyetik momente sahipken aynı enerjiye sahiptir. Ek olarak TaS<sub>2</sub> yapısından Pt<sub>4</sub> kümesine 0.21 elektron geçiş olmuştur.

### **Sonuç**

Yoğunluk fonksiyoneli kuramına dayalı yaptığımız bu çalışma ile platin atomlarının grafen, 1H-MoS<sub>2</sub> ve 1T-TaS<sub>2</sub> alttaşları üzerinde kümeleşmeye eğilimli olduğu bulunmuştur. Tek bir platin atomu için adsorpsiyonu grafen üzerinde köprü noktası iken, GMD kristal yüzeylerinde

geçiş metallerinin tepesi daha tercih ettiği noktadır. Hesapladığımız bağlanma enerjilerine göre GMD'ler üzerinde yani 1H-MoS<sub>2</sub> ve 1T-TaS<sub>2</sub> alttaşlarında daha yüksek çıkmıştır. Çıkan toplam enerji sonuçları doğrultusunda Pt<sub>n</sub> kümelenmesinin grafen, MoS<sub>2</sub> ve TaS<sub>2</sub> altkatmanları kullanılarak mümkün olduğu bulunmuştur. Farklı kristal simetrisine alttaşlar için farklı difüzyon karakteristiği ve adsorpsiyonu olduğu sonucuna varılmıştır. Platin atomları grafen yüzeyinde kolayca kümeleşebilirken, 1H ve 1T fazlarındaki yüzeylerde kümelenmenin daha zor olacağı ve daha yüksek sıcaklıklarda sağlanabileceği söylenebilir. Yaptığımız bu çalışma sonucunda farklı kristal simetrisine sahip yapılar üzerinde nanokümelere formasyonu bilgisi diğer çalışmalara destek olabilecektir.

## 7.2. Çift Tabakalı van der Waals Heteroyapılarında Ağır Metal Atomlarının Difüzyonu

Bu bölümde, Ag ve Au metal atomlarının tek tabakalı ve çift tabakalı Geçiş Metali Dikalkojenitleri ve grafen heteroyapılarında difüzyon hareketi yoğunluk fonksiyoneli kuramı kullanılarak incelendi. Difüzyon için minimum enerji bariyerinin ve kümeleşme davranışı sergileme olasılığının tabaka türüne ve eklenen atom türüne oldukça bağlı olduğu gösterildi. Dahası Ag ve Au atomlarının kümeleşme davranışının farklı tabakaların bir araya getirilmesiyle kontrol edilebileceği örneklendi. van der Waals heteroyapılarının arasındaki metal atomlarının difüzyon karakteristiklerinin çeşitli yöntemlerle kontrol edilebilmesi, nanoyapıların kontrollü olarak büyütülebilmesi için alternatif bir yöntem vaat etmektedir.

### Giriş

Son yapılan çalışmalarda farklı GMD, grafen, florografen ve hexagonal-BN (hBN) gibi tek tabakalı yapıların bir araya getirilmesiyle heteroyapıların oluşturulabileceği deneysel olarak gösterilmiştir (GEIM, 2011; RADISAVLJEVIC, 2011; FANG, 2012; CAPPELLUTI, 2013; DAS, 2013; SAHIN 2013). Herbiri ayrı ayrı kendine özgü oldukça önemli özelliklere sahip bu tek tabakalı yapıların bir araya getirilmesiyle oluşacak yeni malzemelerin, elektronik ve optik açısından çok zengin özelliklere sahip olacakları öngörülmektedir (GEIM, 2013; TERRONES, 2013).

Bu iki boyutlu malzemeler bir araya gelirken ortamda bulunan yabancı atomların bu malzemelerin arasına girmesi önlenemez olduğundan, bu malzemelerde yabancı atomların difüzyon özellikleri ve kümeleşme davranışlarının incelenmesi gereklidir. Önceki çalışmalarda, katkılanmış alkali metal atomlarının bulk TiSe<sub>2</sub> ve MoS<sub>2</sub> yapılarında Fermi seviyesini ayarlama kullanılabileceği bulunmuştur (BRITNELL, 2012; CHOI, M. S., 2013).

Ayrıca birkaç tabakalı GMD yüzeylerinin Au, Ag ve Pt atomları ile dekorasyonunun p-tipi ve n-tipi katkılama sağlayabileceği gösterilmiştir (JOENSEN, 1986; JAEGERMANN, 1994; MA, 2011; LI, X. R., 2014; OZAYDIN, 2014). Bir diğer çalışmada ise MoS<sub>2</sub>/Grafen/hBN ve WS<sub>2</sub>/Grafen/hBN heteroyapılarının ara bölgelerindeki çeşitli yabancı atomların, bu yapıların yük taşıyıcılarının mobilitesini değiştirebileceği bulunmuştur (KRETININ, 2014). Ek olarak GMD/Grafen heteroyapısının üzerindeki metal atomlarının, bu malzemelerin optoelektronik özelliklerini geliştirmede kullanılabileceği görülmüştür (BRITNELL, 2013; SACHS, 2013).

Bu çalışmada yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak, MoS<sub>2</sub>/Grafen heteroyapısının arasındaki ağır metal atomlarının (Au ve Ag) difüzyon karakteristikleri incelendi.

## Yöntem

Temel durum atomik yapıları ve difüzyon karakteristikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayalı ab-initio metodlarla, düzlem-dalga basis seti ile birlikte Vienna ab initio simulasyon paketi (VASP) kullanılarak hesaplanmıştır (KRESSE 1996b). Exchange-Correlation fonksiyonunu hesaplayabilmek için Perdew, Burke ve Ernzerhof'un generalized gradient yaklaşımı (GGA) (PERDEW 1996) ile van der Waals düzeltmesi kullanılmıştır (GRIMME, 2006). Projector-augmented-wave potansiyelleri kullanılarak spin kutuplu olmayan hesaplar yapılmıştır. Düzlem-dalga baz seti kinetik enerji eşiği 500 eV olarak seçilmiştir.

Tek tabakalı ve iki tabakalı ve yapılardaki metal atomlarının difüzyonunu simule edebilmek için sırasıyla, 4x4 ve 3x3 altıgen süper hücreler kullanılmıştır. Bu süper hücreler için 3x3x1 k nokta örgüsü seçilmiştir. 12 Å' luk vakum değerinin uzun erimli dispersion kuvvetlerini engellemede yeterli olduğu hesaplanmıştır. Örgü sabitlerinin ve toplam enerjinin hesaplanmasında atomik kuvvetlerin ve toplam enerjilerin minimize edildiği conjugate gradient yöntemi kullanılmıştır. Temel seviye atom koordinatları belirlenirken iki ardışık adım arası enerji yakınsama kriteri 10<sup>-5</sup> eV olarak seçilmiştir. Herbir atoma etkiyen en yüksek Hellmann-Feynman kuvveti 10<sup>-4</sup> eV/ Å değerinden daha düşük olacak şekilde hesaplar yapılmıştır. Birim hücredeki basıncın herbir bileşeni 1kbar'ın altında tutulmuştur. Lokal olmayan korelasyon enerjileri, yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile uzun-erimli dispersiyon düzeltmeleri (DFT+D2) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir (GRIMME, 2006).

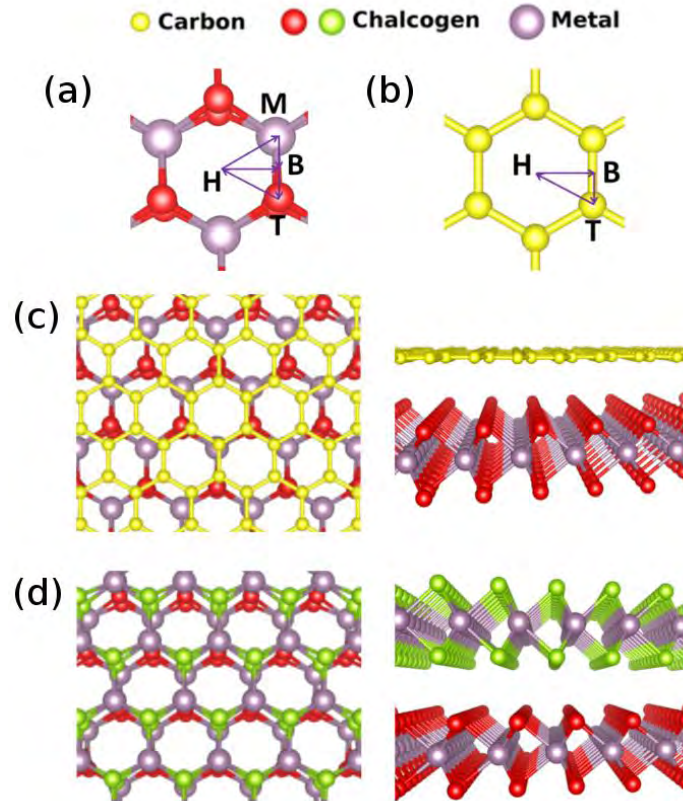
Metal atomlarının difüzyon karakteristiklerini inceleyebilmek için bu atomları içeren tek tabakalı GMD (grafen) yüzeylerinin enerjileri 4 ü yüksek simetri noktası (H, M, B, and T) olmak üzere 19 farklı noktada hesaplandı. İki tabakalı heteroyapılarda bu hesaplar sadece 4 yüksek simetri noktasında yapıldı. Bu yüksek simetri noktalarında metal atom ile yüzey arası uzaklık serbest bırakılırken, metal atomlarının yüzeye paralel pozisyonları sabit tutuldu. Bağlanma enerjileri en düşük enerjili durum için hesaplandı. Bağlanma enerjilerini



hesaplarken  $E_B = E_{\text{Tek tabaka}} + E_M - E_{\text{Tek tabaka+M}}$  formülü kullanıldı. Burada  $E_B$  metal atomunun GMD veya grafen' e bağlanma enerjisi,  $E_{\text{Tek tabaka}}$  tek tabakalı GMD veya grafen' nin enerjisi,  $E_M$  metal atomunun enerjisi ve  $E_{\text{Tek tabaka+M}}$  metal atom ile tek tabakalı sistemin toplam enerjisidir.

### Ağır Metal atomlarının Tek Tabakalı GMD'ler ve Grafen üzerinde Difüzyonu

Ag ve Au atomlarının GMD'ler ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ , ve  $\text{WS}_2$ ) ve grafen yüzeyleri üzerindeki bağlanma ve difüzyonunu inceleyebilmek için ilk olarak  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  ve grafen'in birim hücre örgü sabitleri hesaplandı ve sırasıyla 3.190, 3.316, 3.179 ve 2.468 Å olarak bulundu. Komşu süper hücrelerdeki metal atomlar arası etkileşimi engelleyebilmek için 4x4 lük süper hücreler kullanıldı. Şekil 7.5 (a) ve (b)'de görüldüğü gibi GMD (grafen) yüzeyinde metal atomlarının konumlanabileceği 4 (3) yüksek simetri noktası bulunmaktadır: C veya kalkojen atomunun üstü (T), C-C bağı veya geçiş metali (Mo veya W) - kalkojen atomu bağının ortasının üstü (B), altıgenlerin boşluk kısmının merkezi (H) ve metal (Mo veya W) atomunun üstü (M).



**Şekil 7.5** (a) GMD'lerde ve (b) Grafen' de olası bağlanma konumları. (c) GMD/Grafen ve (d) GMD/GMD iki tabakalı heteroyapılarının kuş bakışı (sol) ve yandan (sağ) görünüşü.

İki boyutlu kristal yüzey üzerindeki metal atomlarının difüzyonu ve mobilitesi, aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) ve oda sıcaklığında bağlı olduğu konumdan bir başka konuma en düşük enerji yolu üzerinden sıçrama olasılığı ( $P$ ) gibi nicelikler kullanılarak tanımlanabilir.  $P$  değeri olası bağlanma konumlarının birinden diğerine enerji bariyerini aşarak geçme olasılığı olarak tanımlanabilir. Olası konumlar arası sıçrama olasılığı  $P \approx \exp(-E_a/k_B T)$  formülü ile hesaplanabilir. Burada Boltzmann sabiti ve iki olası konum arası enerji farkı sırasıyla  $k_B$  ve  $E_a$  ile tanımlanır.

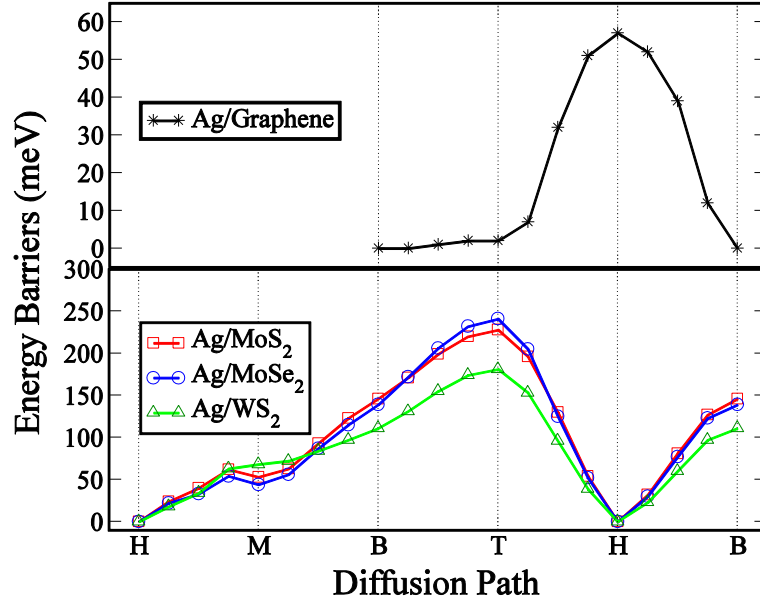
**Tablo 7.2** Tek tabakalı yüzeyler üzerindeki Ag ve Au atomlarının çeşitli bağlanma karakteristikleri.

Bağlanma konumu ve  $\Delta\rho$  sırasıyla enerji bakımından en uygun konumu ve yüzeye eklenen metal atomunun yükündeki değişimi göstermektedir. Ayrıca Ag ve Au atomlarının bağlanma enerjisi, yükseklik (yüzeye göre), enerji bariyeri ve sıçrama olasılığı ( $P$ ) bilgileride listelenmektedir.

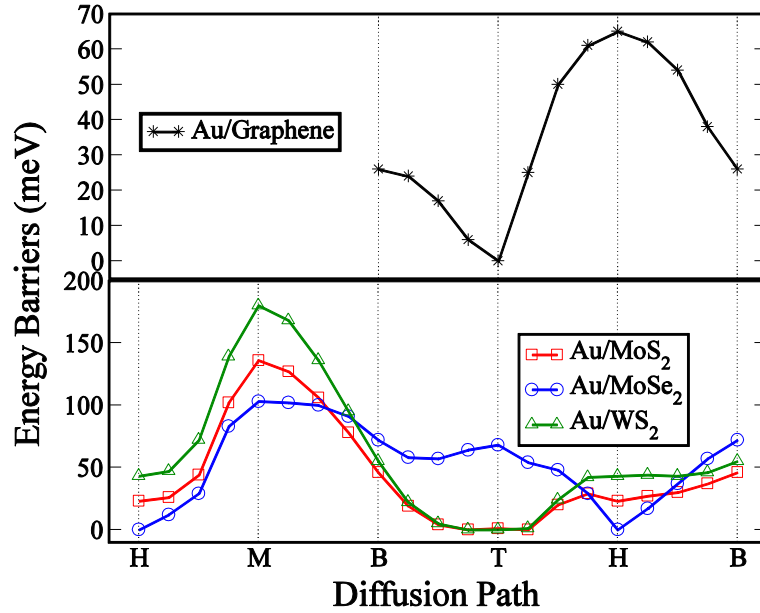
	Ag/MoS <sub>2</sub>	Ag/MoSe <sub>2</sub>	Ag/WS <sub>2</sub>	Ag/Graphene
Binding site	H	H	H	B
Binding energy (eV)	0.943	0.928	0.845	0.360
Height (Å)	1.97	2.07	2.04	2.57
$\Delta\rho = \rho_f - \rho_i$ (e)	-0.30	-0.18	-0.23	-0.16
Energy barrier (meV)	53(M), 146(B), 228(T)	44(M), 139(B), 241(T)	68(M), 111(B), 181(T)	2(T), 57(H)
Jump probability ( $P$ )	0.129	0.182	0.072	0.926
	Au/MoS <sub>2</sub>	Au/MoSe <sub>2</sub>	Au/WS <sub>2</sub>	Au/Graphene
Binding site	T	H	T	T
Binding energy (eV)	1.161	1.232	1.146	0.633
Height (Å)	2.26	2.03	2.27	2.56
$\Delta\rho = \rho_f - \rho_i$ (e)	0.01	0.08	0.06	0.22
Energy barrier (meV)	136(M), 23(H), 46(B)	103(M), 72(B), 68(T)	180(M), 43(H), 55(B)	65(H), 26(B)
Jump probability ( $P$ )	0.411	0.072	0.189	0.366

Hesaplamış olduğumuz bağlanma konumu, bağlanma enerjisi, düşey bağlanma pozisyonu, yük transferi, enerji bariyeri ve sıçrama olasılığı ( $P$ ) değerleri Tablo 7.2'de gösterilmektedir. Ag atomlarının grafen yüzeyinde B konumuna bağlandığı bulunmuştur. Diğer taraftan Au atomları ise grafen yüzeyinde T konumunu tercih etmektedirler. Tablo 7.2'den görüleceği gibi Grafen üzerinde Ag atomlarının bağlanma enerjisi Au atomlarının bağlanma enerjisinin neredeyse yarısı kadardır ve Au atomları yük kazanırken Ag atomları düşük miktarda da olsa yük kaybetmektedir. GMD'lerinin yüzeyinde Ag atomları H konumundayken en düşük enerjiye sahiptirler, bir sonraki düşük enerjili pozisyon ise M konumudur. Ag atomunun bu iki düşük enerjili durum arasında diffüze etmesi beklenmektedir. Bu iki düşük enerjili konum arası enerji farkı difüzyon bariyeri olarak belirlenebilir. Ag atomunun GMD'leri yüzeyinde, H ve M durumları arasındaki enerji bariyeri 50 meV civarındadır. Diğer taraftan grafen üzerinde

iki en düşük enerjili konum (B ve T konumları) arası enerji farkı neredeyse sıfırdır. Bu yüzden Ag atomlarının, GMD yüzelerine göre grafen yüzeyinde çok daha kolay hareket edeceği öngörülebilir. Tablo 1' de görüldüğü gibi Ag atomlarının MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> ve grafen yüzeylerindeki P değerleri sırasıyla 0.129, 0.182, 0.072 ve 0.926' dır.



Şekil 7.6 Ag atomunun Grafen, MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> yüzeyleri üzerindeki difüzyon yolu.



Şekil 7.7 Au atomunun Grafen, MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> yüzeyleri üzerindeki difüzyon yolu.

Au atomlarının grafen ve GMD'lerinin üzerindeki bağlanma enerjisi Ag atomlarına göre yaklaşık olarak 300 meV fazla bulundu. Ag atomu gibi Au atomu da MoSe<sub>2</sub> üzerinde H

konumunda bağlanırken MoS<sub>2</sub> ve WS<sub>2</sub> üzerinde T konumunda bağlanmaktadır. Şekil 7.8'de görüldüğü gibi, Au atomu MoS<sub>2</sub> ve WS<sub>2</sub> yüzeylerinde benzer enerji profiline sahiptir. Grafen üzerindeki Au atomlarının karşılaştıkları difüzyon bariyeri Ag atomlarının karşılaştıkları difüzyon bariyerine göre 30 meV daha fazladır. Böylece Au atomlarının Grafen yüzeyinde kümeleşme olasılığı Ag atomlarına göre daha düşüktür. Tablo 7.2'den görüleceği üzere Au atomları P değeri MoS<sub>2</sub> yüzeyinde en fazla iken MoSe<sub>2</sub> yüzeyinde en azdır.

### **Metal Atomlarının İki Tabakalı van der Waals Heteroyapılarının Arasında Difüzyonu** *Metal Atomlarının MoS<sub>2</sub>/Grafen Heteroyapısının Arasında Difüzyonu*

Öncelikle, örgü uyumsuzluğundan dolayı MoS<sub>2</sub>/Grafen heteroyapısının taban durum geometrik yapısını bulmak gerekir. Gerçek olmayan denge durumlarının çokluğundan dolayı yoğunluk fonksiyoneli teorisi temel durum geometrik yapısını bulamamaktadır. Düşük sıcaklık (100 K) moleküler dinamik hesapları yerel minimum enerji noktalarını engelleyip Şekil 7.5(c)'de gösterilen MoS<sub>2</sub>/Grafen heteroyapısının taban durum geometrik yapısı elde edildi.

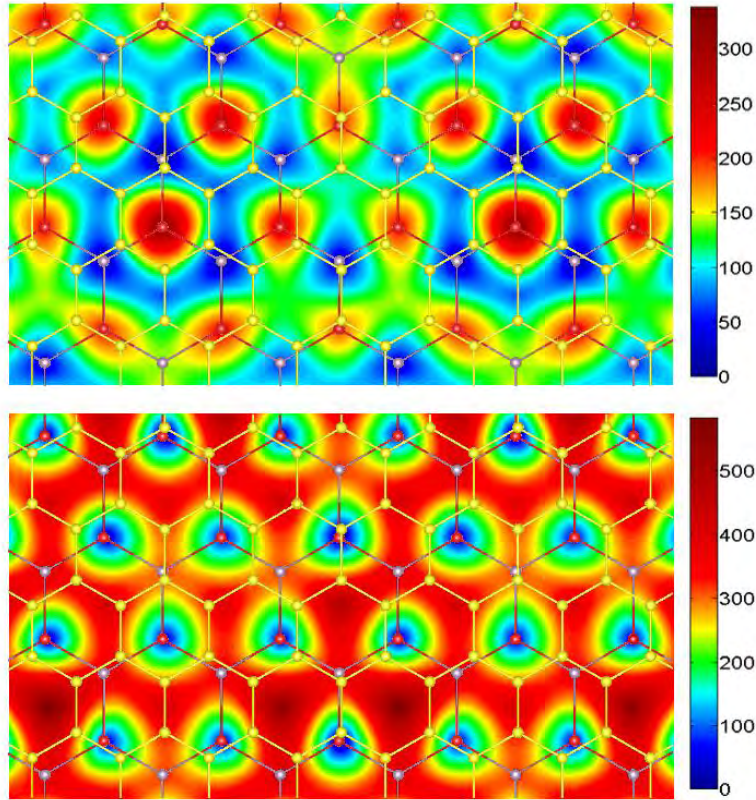
**Tablo 7.3** Çift tabakalı heteroyapılar arasındaki Ag ve Au atomlarının çeşitli bağlanma karakteristikleri. Bağlanma konumu ve  $\Delta\rho$  sırasıyla enerji bakımından en uygun konumu ve heteroyapıların arasına giren metal atomunun yükündeki değişimi göstermektedir. Ayrıca Ag ve Au atomlarının intercalation enerjisi, yükseklik (MoS yüzeyine göre), tabakalar arası uzaklık, enerji bariyeri ve sıçrama olasılığı (P) bilgileri de listelenmektedir.

	MoS <sub>2</sub> /Ag/MoS <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> /Ag/MoSe <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> /Ag/WS <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> /Ag/Graphene
Binding site	H	H	H	M
Intercalation energy (eV)	-1.461	-1.395	-1.319	-1.344
Height above MoS <sub>2</sub> (Å)	1.85	1.71	1.85	1.61
$\Delta\rho = \rho_f - \rho_i$ (e)	-0.42	-0.41	-0.41	-0.47
LL distance (pristine, with Ag)	3.08, 3.70	3.10, 3.60	3.09, 3.71	3.32, 3.86
Energy barrier (meV)	222(M), 282(B), 222(T)	206(M), 308(B), 274(T)	243(M), 295(B), 340(T)	43(H), 196(T)
Jump probability (P)	$2 \times 10^{-4}$	$3.5 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-5}$	0.189
	MoS <sub>2</sub> /Au/MoS <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> /Au/MoSe <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> /Au/WS <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> /Au/Graphene
Binding site	B	H	H	T
Intercalation energy (eV)	-1.645	-1.562	-1.504	-1.541
Height above MoS <sub>2</sub> (Å)	2.07	1.79	1.85	2.07
$\Delta\rho = \rho_f - \rho_i$ (e)	-0.15	-0.13	-0.18	-0.21
LL distance (pristine, with Au)	3.08, 4.12	3.10, 3.72	3.09, 3.74	3.32, 4.35
Energy barrier (meV)	12(H), 96(M), 95(T)	118(M), 75(B), 103(T)	78(M), 24(B), 164(T)	468(H) 326(M)
Jump probability (P)	0.628	0.055	0.395	$3 \times 10^{-6}$



Bu heteroyapının asimetrisinden dolayı 27 farklı nokta Ag ve Au atomunun olası bağlanma konumları olarak belirlendi. Sistemin büyüklüğünden dolayı 3x3 lük süper hücrede intercalation enerjileri hesaplandı ve sonuçlar Tablo 7.3'de listelendi. Burada intercalation enerjisi " $E_{int} = E_{hetero+M} - E_{hetero} - E_M$ " formülü ile belirlenmiştir. Metal atomun intercalation enerjisi  $E_{int}$ , metal atom-hetero 2 tabakalı sistemin enerjisi  $E_{hetero+M}$  ve yalnız metal atomunun enerjisi ise  $E_M$  olarak verilmiştir.

Ag ve Au atomlarının GMDler üzerindeki bağlanma enerjilerinin, grafen üzerindeki bağlanma enerjisine göre fazla olduğu görülmüştür. Ayrıca Au atomlarının Ag atomlarına göre daha yüksek bağlanma enerjilerine sahip olduğu bulunmuştur. MoS<sub>2</sub>/Grafen heteroyapısını simule edebilmek için 4x4'lük grafen ve 3x3'lük MoS<sub>2</sub> süper hücreleri kullanılmıştır. Geometrik optimizasyonlar göstermiştir ki MoS<sub>2</sub>/Grafen heteroyapısının örgü parametresi 9.791 Å'dur. Bu hücre için örgü uyumsuzluğu %3'ün altındadır.



**Şekil 7.8** MoS<sub>2</sub>/Grafen heteroyapısının arasındaki Ag (üst panel) ve Au (alt panel) atomlarının karşılaştığı enerji bariyerleri.

Tablo 7.3'de görüldüğü gibi MoS<sub>2</sub> üzerindeki Ag atomunun konumu ikinci tabaka olarak Grafen'in eklenmesiyle H konumundan M konumuna değişmektedir. Beklendiği gibi grafen

tabakasının eklenmesiyle Ag atomunun maruz kaldığı enerji bariyeri 2 meV den 43 meV e yükselmiştir. Diğer taraftan Au atomunun T olan konumu grafen eklenmesiyle değişmezken, maruz kaldığı enerji bariyeri oldukça artmıştır. Ek olarak Ag ve Au atomlarının MoS<sub>2</sub>/Grafen heteroyapısının arasında karşılaştıkları enerji bariyerlerinin 2 boyutlu diyagramı Şekil 7.9'da gösterilmektedir. Şekilden anlaşılacağı üzere Ag ve Au atomları MoS<sub>2</sub>/Grafen heteroyapısının arasında tamamen farklı difüzyon karakteristiğine sahiptirler (i) Ag atomunun difüzyonu Au atomuna kıyasla çok daha kolaydır, (ii) Ag atomunun difüzyonu Grafen'in B konumu üzerinden gerçekleşir, (iii) Au atomunun difüzyonu T-M-T yolunu izleyerek gerçekleşir. Ortak geometrik ve elektronik özelliklerinden dolayı Ag ve Au atomlarının WS<sub>2</sub>/Grafen heteroyapısında da benzer karakteristik difüzyon davranışı göstermesi beklenmektedir.

#### *Ağır Metal Atomlarının İki tabakalı MX<sub>2</sub>/MX<sub>2</sub> Heteroyapılarının Arasında Difüzyonu*

İki tabakalı MX<sub>2</sub>/MX<sub>2</sub> heteroyapıları için, AA ve AB olmak üzere iki farklı tip istiflenme mümkündür. AA istiflenmesinde bir tabakadaki kalkojen atomları (S veya Se), diğer tabakadaki kalkojen atomlarının (S veya Se) tam olarak üzerine denk gelmektedir. Diğer yandan AB istiflenmesinde bir tabakadaki kalkojen atomları (S veya Se), diğer tabakadaki metal atomlarının (Mo veya W) üzerine denk gelmektedir. Bu çalışmada ilgilenilen GMD heteroyapılarında temel seviye geometrik yapı AB istiflenmesidir.

#### *(i)- İki tabakalı MoS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> Arasında Difüzyon*

AB tipi istiflenmiş iki tabakalı MoS<sub>2</sub>/ MoS<sub>2</sub> yapısının örgü parametresi neredeyse tek tabakalı MoS<sub>2</sub> yapısıyla aynı bulundu. İkinci MoS<sub>2</sub> tabakasının eklenmesiyle Ag atomu ile MoS<sub>2</sub> yüzeyi arası uzaklığın azaldığı görüldü. Yapının arasına Ag atomu girmesiyle MoS<sub>2</sub> tabakaları arası uzaklık 3.08 Å dan 3.70 Å a yükseldi. Diğer yandan Au atomu MoS<sub>2</sub> tabakaları arası uzaklığı 4.12 Å a kadar arttırdı. İkinci MoS<sub>2</sub> tabakasını eklemenin Ag atomunun temel durum konumu olan H konumunu değiştirmedeği bulundu. Fakat T konumu olan Au atomunun temel seviye pozisyonu ikinci MoS<sub>2</sub> tabakasının eklenmesiyle B konumu oldu. Tek tabaka MoS<sub>2</sub> üzerindeki yük transferine kıyasla metal atomları MoS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> yapısının arasında daha fazla miktarda yükü bu iki tabakaya transfer etmektedir..

İkinci MoS<sub>2</sub> tabakasının eklenmesiyle Ag atomunun minimum difüzyon bariyeri 170 meV yükselmiştir. Buna karşın Au atomunun minimum difüzyon bariyeri ikinci MoS<sub>2</sub> tabakasının eklenmesiyle yarıya düşmektedir. Bu sonuçlar göstermektedir ki Ag atomlarının bu iki tabakalı MoS<sub>2</sub> yapısı arasında küme davranışı göstermesi pek beklenmez. Buna karşın Au atomları iki tabakalı MoS<sub>2</sub> arasında küme davranışı gösterebilir hatta bu kümelerin tek tabakalı MoS<sub>2</sub> üzerinde büyüyecek kümelere oranla daha büyük olması beklenmektedir.

### *(ii)- İki tabakalı MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> Heteroyapısı Arasında Difüzyon*

Yaptığımız hesaplara göre, MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> heteroyapısının örgü parametresi 3.252 Å dur. Bu örgü parametresi için örgü uyumsuzluğu %2'nin altında bulunmuştur. Tablo 7.3'de görüleceği üzere, Au ve Ag atomlarının MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> heteroyapısının arasında benzer davranışlar gösterdiği bulunmuştur: MoS<sub>2</sub> yüzeyi üzerindeki düşey yükseklikleri birbirine oldukça yakındır ve tabakalar arası uzaklık Ag atomu eklendiğinde 3.6 Å olurken Au atomu için bu uzaklık 3.7 Å olmuştur. MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> heteroyapısının arasındaki her iki metal atomu içinde H konumu temel seviye pozisyonudur. MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> heteroyapısının arasında Ag atomu 0.4 e civarı yük kaybederken Au atomları 0.1 e civarı yük kaybeder. MoSe<sub>2</sub> tabakasının eklenmesiyle Ag atomunun minimum difüzyon bariyeri yaklaşık olarak 150 meV civarı artarken, Au atomunun 50 meV artmaktadır. MoSe<sub>2</sub> tabakasının eklenmesi Ag ve Au atomunun P değerlerini dikkat çekici ölçüde azaltır hatta Ag atomunun sıçrama olasılığı neredeyse sıfır olmaktadır.

### *(iii)- İki tabakalı MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> Heteroyapısı Arasında Difüzyon*

MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> heteroyapısının örgü parametresi 3.182 olarak bulundu. Bu heteroyapının arasında iki metal atomunda H konumunda MoS<sub>2</sub> yüzeyinden 1.85 Å yüksekte bağlanmayı tercih etmektedirler. Ag ve Au atomları tabakalar arası uzaklığı sırasıyla 3.09 Å dan 3.71 Å ve 3.79 Å a kadar çıkarmaktadırlar. Ag atomu etrafındaki MoS<sub>2</sub> ve WS<sub>2</sub> tabakalarına 0.4 e verirken, Au atomu etrafındaki tabakalara 0.2 e verir. WS<sub>2</sub> tabakasının eklenmesiyle Ag atomunun minimum difüzyon bariyeri 190 meV artarken Ag atomunun difüzyon bariyerinin değişmediği görüldü.

WS<sub>2</sub> tabakasının eklenmesi Ag atomunun P değerini sıfır yaparken Au atomunun P değerinde dikkate değer bir değişime sebep olmamıştır. Sonuç olarak Ag atomları MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> heteroyapısının arasında kümeleşme davranışı pek göstermek istemezken, Au atomlarının kümeleşme davranışı gösterme eğilimleri WS<sub>2</sub> tabakasının eklenmesiyle pek değişmemiştir.

## **Sonuçlar**

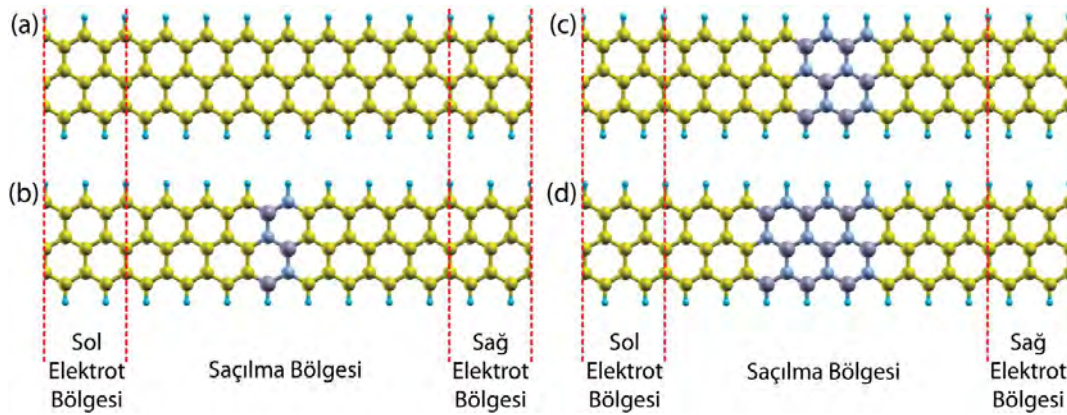
Ag atomunun bağlanma enerjisi incelediğimiz yüzeyler arasından MoS<sub>2</sub> üzerinde maksimumken, Au atomu için MoSe<sub>2</sub> yüzeyinde maksimum bulundu. Bu metal atomlarının grafen üzerindeki bağlanma enerjisi GMD'lere göre daha düşük olduğu bulundu. GMD'ler üzerinde Ag atomu H konumunu tercih ederken, Au atomları T veya H konumunu tercih etmektedirler. Bu tek tabakalı yüzeyler üzerinde Ag atomu yük verirken, Au atomu yük alma eğiliminde davranır. Ag atomları için P değerinin en yüksek olduğu yüzey MoS<sub>2</sub> iken Au atomlarının en yüksek P değerine sahip olduğu yüzey grafendir.

İkinci tabakanın metal atomlarının difüzyonunda oldukça etkisi olduğu bulundu. Ag atomları tüm GMD heteroyapılarının arasında H konumuna yerleşirken, MoS<sub>2</sub>/Grafen heteroyapısında M konumuna bağlanmaktadır. Au atomu MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> ve MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> heteroyapılarının arasında H konumunu tercih etmektedir. Ag atomunun GMD heteroyapılarının arasında kümeleşme davranışı göstermediği görülmüştür. Diğer yandan Ag atomunun P değeri ikinci tabaka olarak grafen eklendiğinde arttığı bulunmuştur. Fakat grafen tabakası Au atomunun difüzyonunu ise engellemektedir. WS<sub>2</sub> eklenmesi Au atomunun kümeleşme davranışı üzerinde dikkate değer bir etki oluşturmamaktadır. İkinci tabaka olarak MoSe<sub>2</sub> eklenmesi Au atomunun kümeleşme olasılığını düşürürken MoS<sub>2</sub> tabakasının kümeleşme davranışını desteklediği görülmüştür. GMD heteroyapılarının arasında Au atomunun karşılaştığı enerji bariyerinin Ag atomuna kıyasla daha düşük olduğu görülmüştür. Diğer yandan MoS<sub>2</sub>/Grafen heteroyapısında bu metal atomları için tam tersi durum söz konusudur. van der Waals heteroyapılarının arasındaki metal atomlarının difüzyonun kontrol edilebilmesi, bu heteroyapıları nanoyapıların kontrollü olarak büyütülebilmesi için uygun malzeme haline getirir.

## 8. GRAFEN ŞERİTLERDE KUANTUM TAŞINIM

### 8.1. Farklı Kalınlıklarda BN bariyer bölgesi içeren Grafen-nanoşeritler

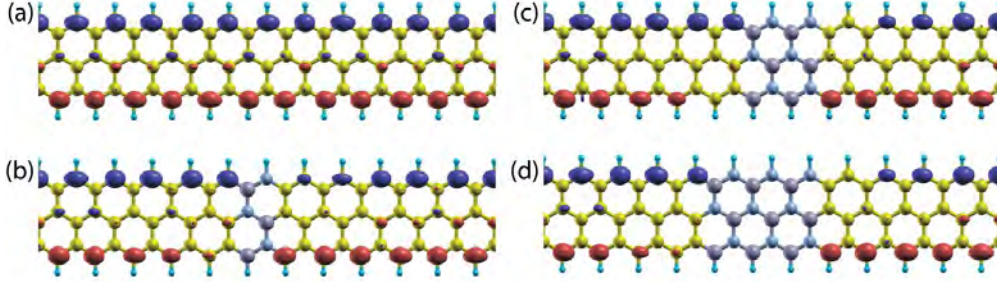
Projenin bu kısmında Grafen-nanoşeritlere (GNŞ'lere) uzama doğrultusuna dik olacak şekilde ince BN bölgeleri ekleyerek 3 zincir GNŞ'in (3-ZGNŞ'in) elektriksel iletkenlik özelliklerindeki değişimleri öngörmeye çalıştık. Hiç BN bölgesi içermeyen, 1, 2 ve 3-BN bölgesi içeren 3-GNŞ'lerin geometrik konfigürasyonları sırasıyla Şekil 8.1.(a)-(d)'de gösterilmiştir. Şekilde, sol ve sağ elektrot bölgeleri ve "saçılma" bölgeleri gösterilmiştir.



**Şekil 8.1** (a) 3-GNŞ. (b), (c) ve (d) sırasıyla 1, 2, 3 kalınlıklarında BN bariyer bölgesi içeren 3-GNŞ.

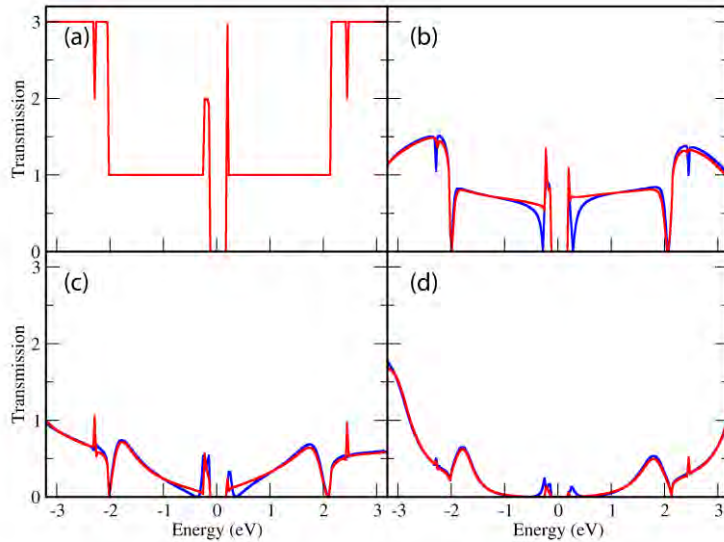


Bu 4 farklı GNŞ'in, spin-yukarı (kırmızı) ve spin-aşağı (mavi) yük yoğunluğu farkları Şekil 8.2'de görülmektedir. BN bölge kalınlığının incelediğimiz GNŞ'in manyetik moment dağılımını oldukça değiştirdiği görülmektedir. Bu sebepten dolayı hesaplanacak olan iletkenliklerin spin-kutuplu akımlara yol açabileceği öngörülmektedir.



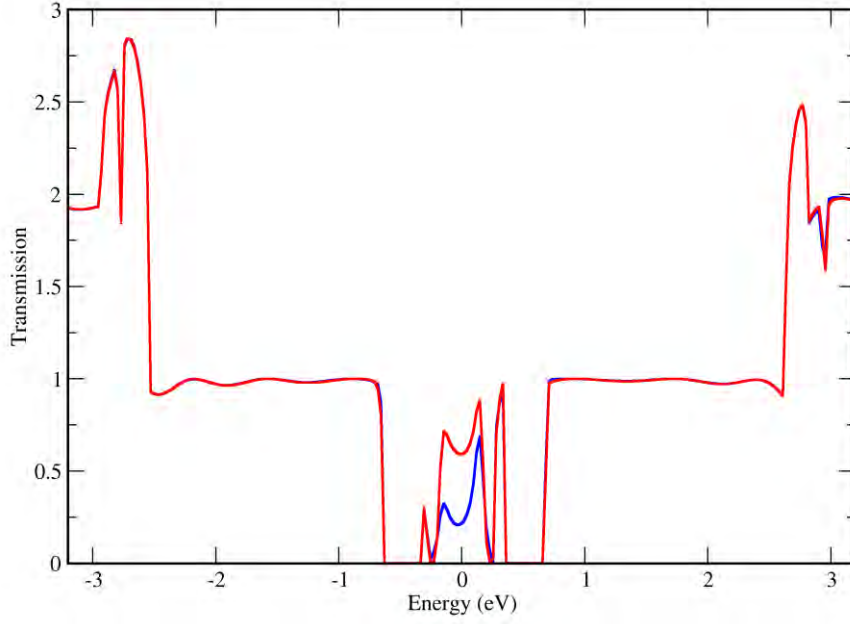
**Şekil 8.2** Farklı kalınlıklarda BN bariyer bölgesi içeren 3-GNŞ' in spin-kutuplu yük yoğunlukları.

Şekil 8.1'de gösterilen 4 farklı şeridin iletim fonksiyonu (transmission function) hesaplanmış ve Şekil 8.3'te verilmiştir. BN zinciri içermeyen GNŞ'in spin-kutuplu olmayan iletkenlik değerine sahip olduğu Şekil 8.3.(a)'da görülmektedir. BN zincirlerinin eklenmesiyle GNŞ'in spin-kutuplu iletkenlik değerlerine sahip olacağı ve iletkenlik değerlerinin BN şeridinin kalınlığının artırılmasıyla azaldığı ortaya çıkmaktadır. Burada hesaplanan iletkenlik değerleri denge durumu için yapılmıştır.



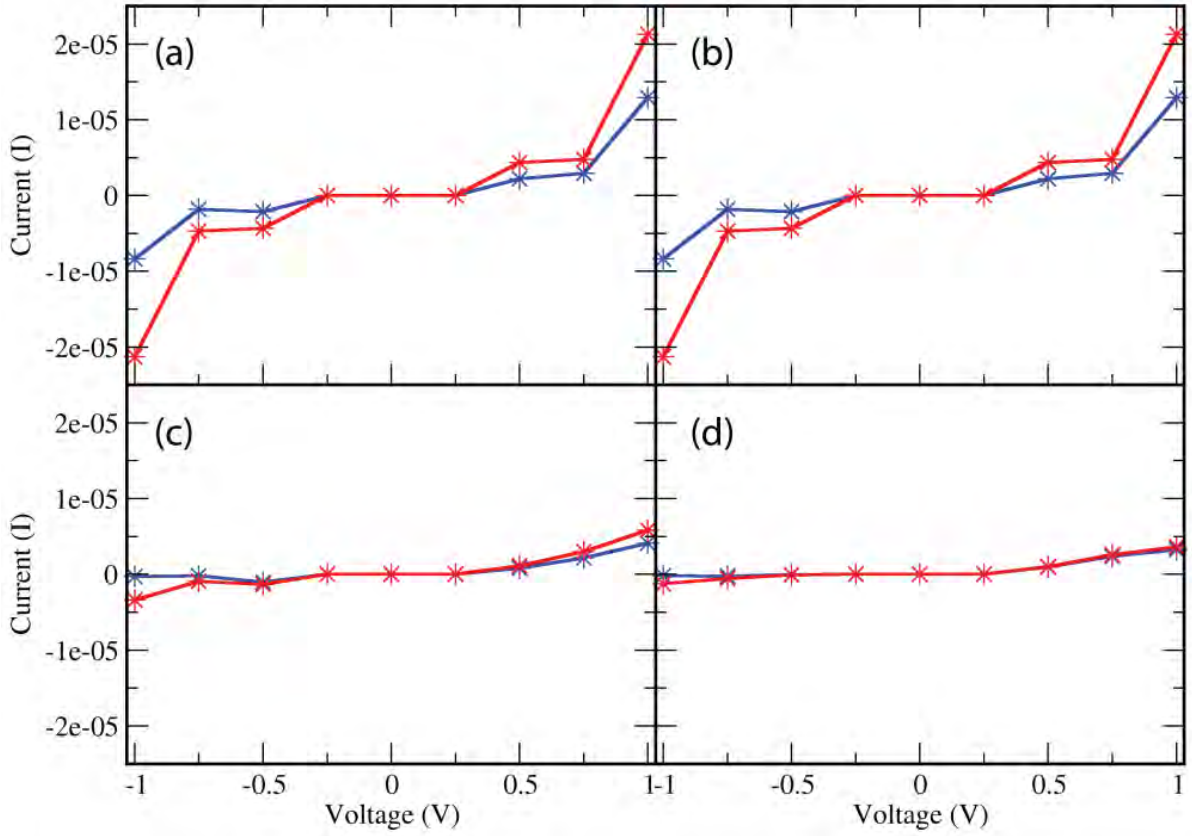
**Şekil 8.3** (a) BN şerit içermeyen, (b) 1-BN, (c) 2-BN ve (d) 3-BN şerit içeren 3-GNŞ' lerin elektronik iletim fonksiyonu.

GNŞ'lerin iletkenlik değerlerinin denge-dışı, yani potansiyel gerilim altında nasıl davranacağı da bu çalışmada incelenmiştir. 1 V'luk potansiyel gerilim altındaki BN zinciri içermeyen 3-GNŞ'in iletkenlik değerleri Şekil 8.4'te verilmiştir.



**Şekil 8.4** 1 V'luk potansiyel gerilim altındaki BN şerit içermeyen 3 zincirli GNŞ'in iletkenlik fonksiyonu.

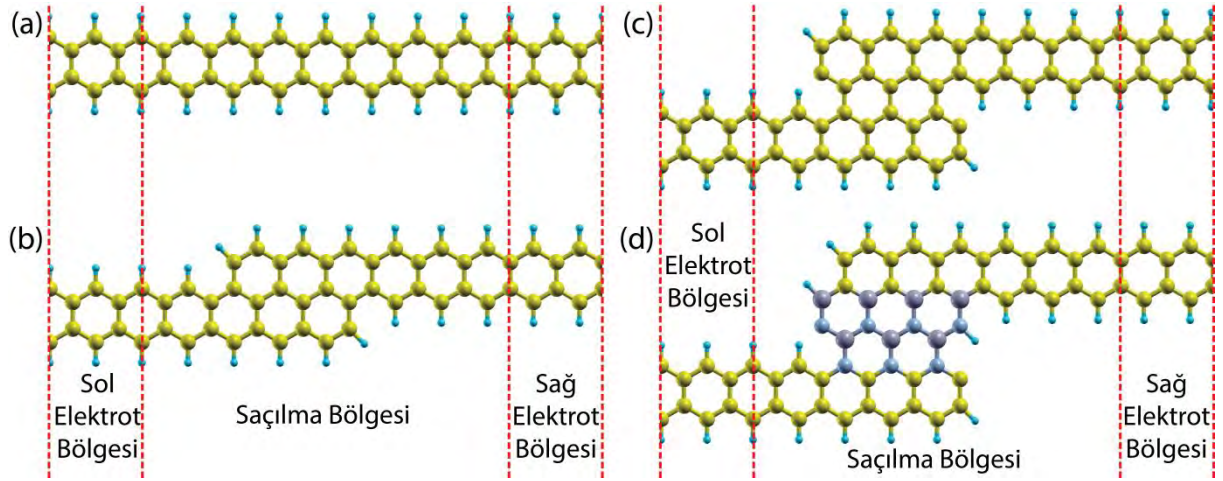
Son olarak da bu yapıların I-V diyagramları Şekil 8.5'te gösterilmiştir. Potansiyel gerilim altındaki iletkenlik hesabımızla uyumlu bir şekilde BN bölgesi içermeyen 3-GNŞ arttırılan potansiyel değeri ile spin-kutuplu akım geçirmeye başlamaktadır. 3-GNŞ'in sahip olduğu BN bölge kalınlığı arttırıldıķça, yapıdan akım geçirebilmek için daha fazla miktarda potansiyel gerilime ihtiyaç duyulacağı Şekil 8.5 (a)-(d)' den anlaşılmaktadır.



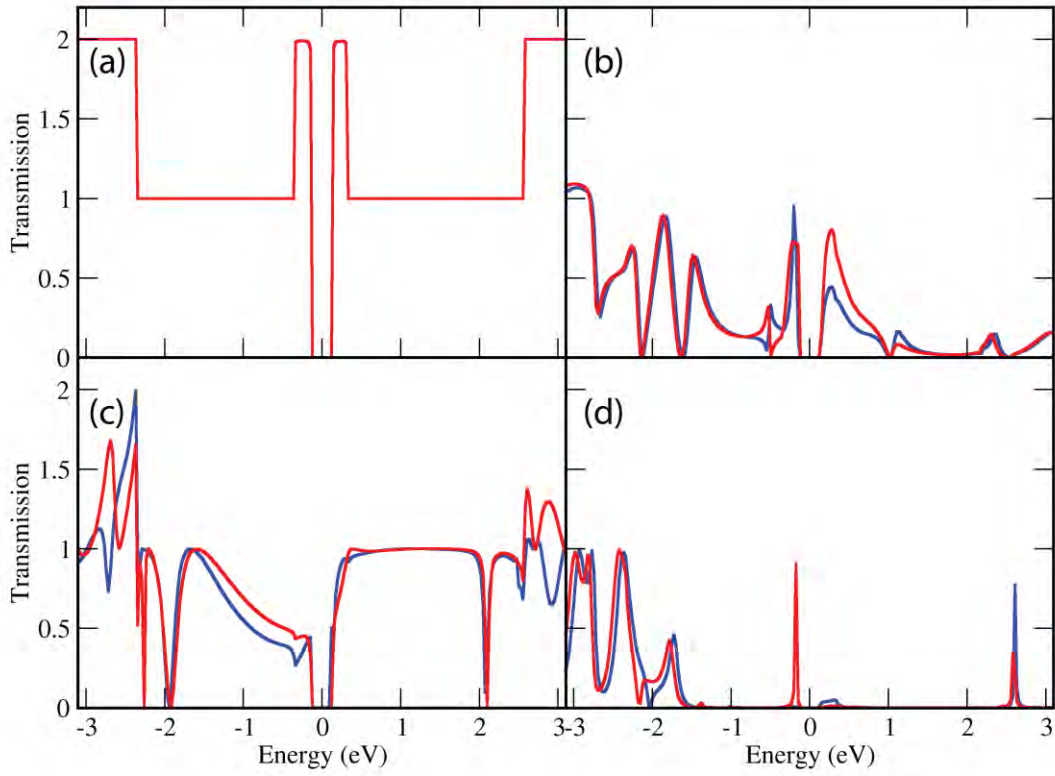
**Şekil 8.5** (a) BN şerit içermeyen, (b) 1-BN, (c) 2-BN ve (d) 3-BN şerit içeren 3-GNS'lerin I-V karakteristikleri.

## 8.2. GNŞ'lerin farklı geometrilere birleştirilmesi

Üretim yöntemine bağlı olarak çok farklı geometrilere GNŞ elde etmek olasıdır. Bu farklı geometrilere sahip yapıların iletkenlik özelliklerinin geometri ile nasıl değiştiği ve bu yapılar ile kontrollü bir şekilde spin-kutuplu akım elde edilip edilememesi incelenmesi gereken bir konudur. Bu sebeple, çalışmalarımızın bu kısmında Şekil 8.6'da gösterilen geometrilere iletkenliğin nasıl değiştiği incelenmiştir. Şekil 8.6 (a)-(c)'de sırasıyla en küçük GNŞ, eklem bölgesine sahip GNŞ ve eklem bölgesinin kalınlığı artırılmış GNŞ'in geometrik yapıları verilmektedir. Ayrıca GNŞ'lerin birleşme bölgelerinin BN bölgesi ile yer değiştirildiği durumdaki geometrik konfigürasyonu Şekil 8.6 (d)'de gösterilmiştir.



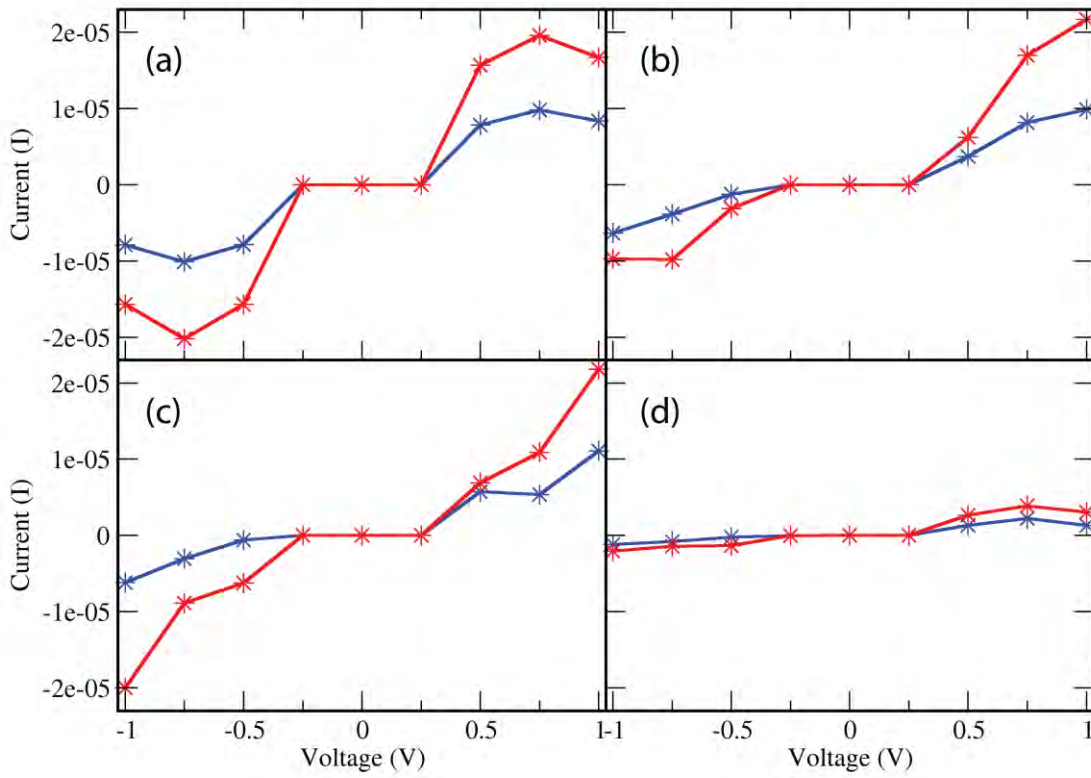
**Şekil 8.6** (a) En ince GNŞ, (b) eklem bölgesine sahip GNŞ, (c) eklem bölgesinin kalınlığı arttırılmış GNŞ ve (d) eklem bölgesinin BN bölgesi ile yer değiştirdiği GNŞ'lerin geometrik konfigürasyonları.



**Şekil 8.7** (a) En ince GNŞ, (b) eklem bölgesine sahip GNŞ, (c) eklem bölgesinin kalınlığı arttırılmış GNŞ ve (d) eklem bölgesinin BN bölgesi ile yer değiştirdiği GNŞ'lerin elektriksel iletkenlik fonksiyonları.

En küçük kalınlığa sahip GNŞ'in denge durumunda spin-kutuplu olmayan elektriksel iletkenlik fonksiyonuna sahip olduğu bulunmuştur. Şekil 8.7 (b)'de GNŞ'in eklem bölgesine sahip

olduğu durumda elektriksel iletkenlik değerinin eklem bölgesine sahip olmadığı duruma göre azaldığı görülmektedir. Eklem bölgesinin kalınlığı arttırdığında ise elektriksel iletkenlik değeri eklem bölgesine sahip olmadığı duruma göre yine az olmasına karşın bir önceki kalınlıktaki iletkenlik değerine göre daha fazladır. Ayrıca eklem bölgesi oluşturmanın GNŞ'lerde spin-kutuplu iletkenlik değerleri oluşturabileceği bulunmuştur. Dahası eklem bölgesinin BN bölgesi ile yer değiştirdiği durumda iletkenlik değerinin oldukça düştüğü görülmüştür.



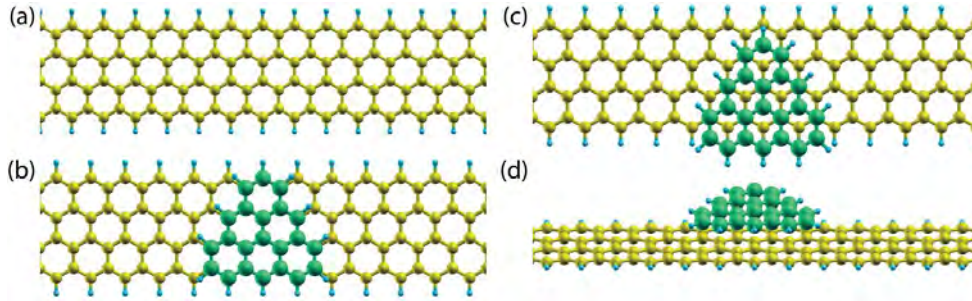
**Şekil 8.8** En ince GNŞ, (b) eklem bölgesine sahip GNŞ, (c) eklem bölgesinin kalınlığı arttırılmış GNŞ ve (d) eklem bölgesinin BN bölgesi ile yer değiştirdiği GNŞ'lerin I-V karakteristikleri.

Son olarak en ince GNŞ ve farklı eklem bölgelerine sahip GNŞ'lerin I-V karakteristikleri Şekil 8 (a)-(d)'de gösterilmiştir.

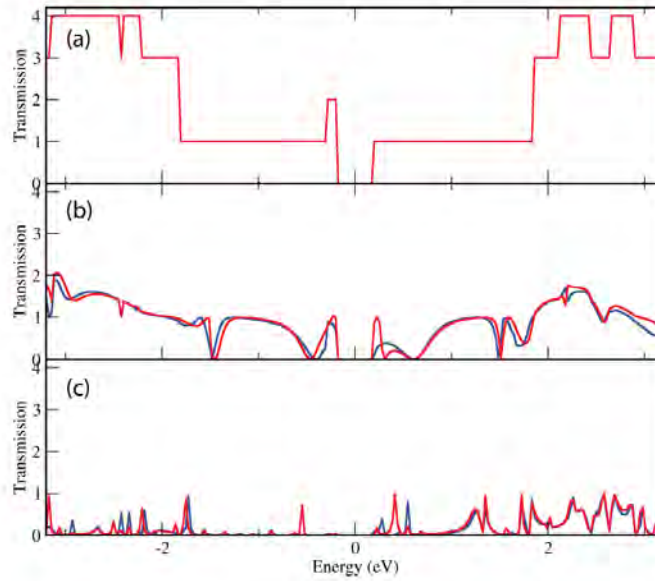


### 8.3. Üzerinde Üçgen Grafen Parçası Bulunduran GNŞ

Daha önceki bölümlerde belirtildiği üzere Zigzag Kenarlı Eşkenar Üçgen Grafen Parçaları (ÜG) boyutları ile orantılı olarak net bir manyetik momente sahiptirler. ZGNŞ'lerin ise kenar atomları aynı kenar atomları ile ferromanyetik, karşı kenar atomları ile antiferromanyetik bir düzene sahiptir ve net olarak manyetik moment şeritte sıfırdır. ÜG bir ZGNŞ üzerine yakın mesafede yerleştirildiğinde aralarında elektronik/manyetik bir etkileşmenin olup olmayacağı ve bu etkileşmenin ZGNŞ'in elektronik iletkenliğini nasıl etkileyeceği bu bölümde araştırılmıştır. Burdan yola çıkarak, AA ve AB şeklinde yerleştirilmiş üçgen grafen parçasının 4ZGNŞ'in elektronik iletkenliği üzerindeki etkileri incelenmiştir.

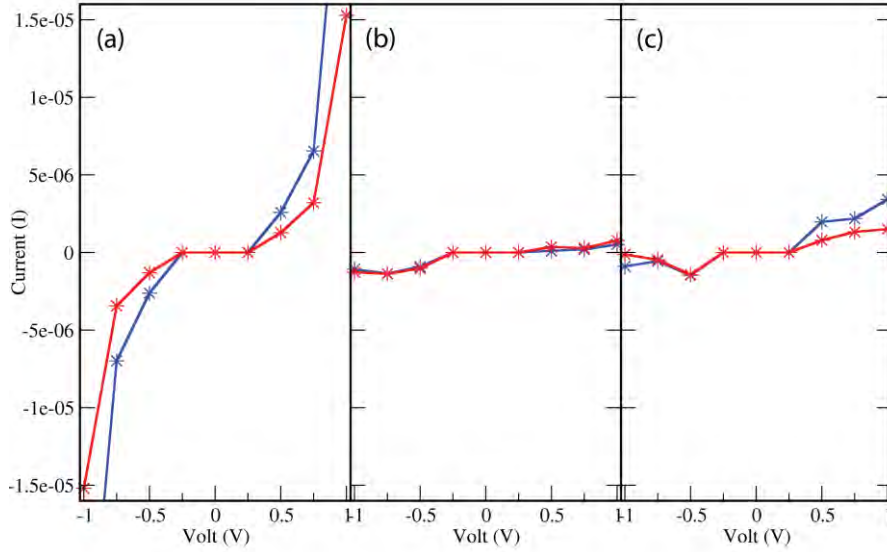


**Şekil 8.9** (a) 4ZGNŞ' in geometrik yapısının yukarıdan görünüşü . 4ZGNŞ üzerine (b) AA ve (c) AB şeklinde istiflenmiş ÜG geometrisinin yukarıdan görünüşü. (d) 4ZGNŞ üzerine yerleştirilmiş ÜG geometrisinin yandan görünüşü.



**Şekil 8.10** (a) 4ZGNŞ, ÜG parçasının 4ZGNŞ üzerine (b) AA ve (c) AB şeklinde istiflenmiş yapıların elektriksel iletkenlik fonksiyonları.

4ZGNŞ üzerine AA ve AB şeklinde ÜG yerleştirilmiş yapının geometrisi Şekil 8.9'da gösterilmektedir. AA istiflenmesinde ÜG'nin herbir C atomu alttaki 4ZGNŞ'nin C atomları ile doğrudan bir etkileşime sahiptir. AB istiflenmesi durumunda ise ÜG'nin bir kenarının C atomlarının altında doğrudan etkileşebileceği C atomu bulunmazken, diğer C atomlarının ise sadece yarısının altında doğrudan etkileşebileceği atom bulunmaktadır. İstiflenme türündeki bu farklılığın şerisdin elektronik iletimini nasıl etkileyeceği incelenecektir.



**Şekil 8.11** (a) 4ZGNŞ, ÜG parçasının 4ZGNŞ üzerine (b) AA ve (c) AB şeklinde istiflendiği yapının I-V karakteristikleri.

Şekil 8.10 (a)-(c)'den görüldüğü üzere potansiyel gerilim uygulanmadığı durumda, 4ZGNŞ üzerine AA şeklinde ÜG parçasını yerleştirmek yapının elektriksel iletkenlik fonksiyonunun düşmesine sebep olmaktadır. Diğer yandan ilginç bir şekilde AB şeklinde ÜG parçasını 4ZGNŞ üzerine yerleştirmek, ki bu durumda ÜG parçası ile 4ZGNŞ atomları arasındaki direk etkileşen atom sayısı azalmasına rağmen, malzemenin elektriksel iletkenlik değeri daha da fazla düşürmektedir.

Son olarak Şekil 8.11'de üzerinde ÜG bulunan ve bulunmayan 4ZGNŞ'in I-V karakteristikleri gösterilmektedir. Elektriksel iletkenlik fonksiyonu değerlerinden farklı olarak, hesaplanan I-V karakteristikleri belirli potansiyel gerilim değerleri altında, AB şeklinde istiflenmiş ÜG parçası üzerinde bulunan 4ZGNŞ'in akım değerinin AA şeklinde istiflenmiş ÜG parçası üzerinde bulunan 4ZGNŞ'e oranla daha fazla olabileceğini göstermiştir.

## GENEL SONUÇLAR

İki boyutlu malzemeler adıyla yeni bir araştırma alanı açan grafenin somut uygulamalarının önümüzdeki dönemde yaygınlaşması beklenmektedir. Son yıllarda, grafenin yanısıra, tabakalı kristal yapısı olan pek çok malzemenin de atomik kalınlıkta, tek tabaka kristalleri ayrıştırılmakta veya büyütülebilmektedir. Bu iki boyutlu yapıların uygun tasarımlarla biraraya getirileceği yeni, yapay, hetero-yapıların başarılı sonuçlar vermesi muhtemeldir.

Projede, bu perspektif doğrultusunda, grafenin bir boyutlu şeritleri, net manyetik momenti olduğu öngörülen üçgen grafen parçaları, iki tabakalı grafen şeritler gibi yapıları içeren sistemler çalışıldı. Geçiş metali dikalkojenitleri ile grafenin hetero yapıları ele alındı.

Zigzag grafen şeritlerdeki yasat bant aralığının, Na atomları ile doyurulma sonrası kapanabileceği, ve kütsüz Dirac Fermiyonlarının bir boyutlu formlarının bu şeritlerde görülebileceği hesaplandı.

İki tabakalı grafen şeritlerin elektronik ve manyetik özelliklerinin şeritlerin istiflenme konumuyla nasıl değiştiği ayrıntılı olarak analiz edildi. Bu yapının hassas elektro-mekanik veya manyeto-mekanik uygulamalara elverişli olduğu görülmektedir.

Üçgen grafen parçalarındaki manyetik momentin dış elektrik alanlarla kontrol edilebilirliği spintronik uygulamaları açısından yararlı olabilecek bulgulardır.

Grafen ve benzeri iki boyutlu kristaller üzerinde, veya bunların heteroyapıları arasında katalitik etkinliği bilinen metallerin kümeleşme eğilimleri araştırıldı. Bu yönde yeni çalışmaların yapılmasına ihtiyaç vardır.

Karbon sistemlerinde spin kutuplu akımların ve diğer manyetik etkilerin oluşturulabilmesi, hafif ve organik sistemlerde manyetizma konusunda umut vermektedir. Grafen şeritlerin de heteroyapılar ve tabakalar arası etkileşmeler yoluyla spin-kutuplu akımlar oluşturabileceği bu projedeki bazı çalışmalarla örneklenmiştir.



TÜBİTAK tarafından desteklenen bu projede yukarıda özetlenen bilimsel ve teknolojik sonuçlara ek olarak:

Yapılan çalışmalardan, APL Materials dergisinde bir makale yayınlanmıştır. Uluslararası dergilere gönderilmek üzere hazırlanan iki çalışma daha bulunmaktadır.

Projeden burs desteği sağlanan Fadıl İyikanat yüksek lisans teziyle ilgili çalışmalarını bu proje kapsamında yapmıştır. 2013 yılında tezini savunarak İYTE Fizik Bölümünden derecesini almıştır.

Proje kapsamında yapılan çalışmalar, çeşitli ulusal ve uluslararası toplantılarda 4 adet poster, 5 adet sözlü bildiri ile sunulmuştur.

PROJE ÇIKTILARI			
Çıktı türü	Yazarlar	Başlık	Yayın yeri
Bildiri (Sözlü)	F. İyikanat, R. T. Senger	Electronic and magnetic properties of zigzag edged triangular graphene flakes	NanoTr-8 Kongresi (25-29 Haziran 2012, Ankara) <a href="#">Kongre Özet Kitapçığı</a>
Bildiri (Sözlü)	M. Yağmircukardeş, R. T. Senger	Mechanical modulation of electronic and magnetic properties of bilayer zigzag graphene nanoribbons	NanoTr-8 Kongresi (25-29 Haziran 2012, Ankara) <a href="#">Kongre Özet Kitapçığı</a>
Bildiri (Sözlü)	O. Arı, R.T. Senger	Zigzag grafen nanoşeritlerinde bir boyutlu Dirac fermiyonları	İzmir Yüksek Enerji Fiziği ve Uygulamaları Çalıştayı, (19-23 Haziran 2012, İzmir) <a href="#">Özet Kitapçığı</a>
Bildiri (Poster)	O. Arı, İ. Dursun, R. T. Senger	Edge functionalization of zigzag graphene nanoribbons with sodium	16th International Workshop on Computational Physics and Materials Science: Total Energy and Force Methods (10-12 January 2013)
Bildiri (Poster)	M. Yağmircukardeş, R.T. Senger	Modulation of electronic and magnetic properties of bilayer zigzag graphene nanoribbons by mechanical shift and electric field	CECAM Workshop: Novel 2D materials: tuning electronic properties on the atomic scale June 11-14, 2013, University of Bremen, Germany <a href="http://www.cecama.org/workshop-922.html">http://www.cecama.org/workshop-922.html</a>
Bildiri (Poster)**	F. İyikanat, R. T. Senger	Electronic and Magnetic Properties of Zigzag Edged Triangular Graphene Flakes	CECAM Workshop: Novel 2D materials: tuning electronic properties on the atomic scale June 11-14, 2013, University of Bremen, Germany <a href="http://www.cecama.org/workshop-922.html">http://www.cecama.org/workshop-922.html</a>
Bildiri (Poster)**	F. İyikanat, R. T. Senger	Electronic and Magnetic Properties of Zigzag Edged Triangular Graphene Flakes	Hands-on Workshop on Density Functional Theory and Beyond: Computational Materials Science for Real Materials, 6-15 August 2013 ICTP, Trieste – Italy <a href="http://th.fhi-berlin.mpg.de/sitesub/meetings/DFT-workshop-2013/">http://th.fhi-berlin.mpg.de/sitesub/meetings/DFT-workshop-2013/</a>

Bildiri (Sözlü)	R.T. Senger, M. Yağmucukardeş	Variation of electronic and magnetic properties of bilayer zigzag graphene nanoribbons by sliding and electric field	APS March Meeting 2014 March 03-07, 2014, Denver, CO, USA <a href="http://www.aps.org/meetings/march">http://www.aps.org/meetings/march</a>
Bildiri (Sözlü)	F. İyikanat, H. Şahin, R. T. Senger	Ağır Metal Atomlarının Çift Tabakalı van der Waals Heteroyapılarda Difüzyonu	YMF İzmir Toplantısı 2014 11 Nisan 2014, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü <a href="http://ymf.iyte.edu.tr">http://ymf.iyte.edu.tr</a>
<b>Makale</b>	<b>F. İyikanat, H. Sahin, R. T. Senger, F. M. Peeters</b>	<b>Ag and Au atoms intercalated in bilayer heterostructures of transition metal dichalcogenides and graphene</b>	<b>AIP Publishing APL Materials 2, 092801 (2014); doi: <a href="https://doi.org/10.1063/1.4893543">10.1063/1.4893543</a></b>
<b>Yüksek Lisans Tezi</b>	<b>F. İyikanat  Danışman: R. T. Senger</b>	<b>Calculations of electric and magnetic properties of Triangular graphene fragments using density Functional theory: Effects of edge functionalization and electric field</b>	<b>İYTE Müh. ve Fen Bil.Enst.  Temmuz 2013</b>

## REFERANSLAR

- Ataca, C., Sahin, H., Ciraci, S., Stable, Single-Layer MX<sub>2</sub> Transition-Metal Oxides and Dichalcogenides in a Honeycomb-Like Structure. *Journal of Physical Chemistry C*, **116**(16), 8983-99, (2012).
- Aydinol, M.K., Kohan, A.F., Ceder, G., Cho, K., Joannopoulos, J., Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides. *Physical Review B*, **56**(3), 1354-65, (1997).
- Barone, V., Hod, O., Scuseria, G.E., Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. *Nano Letters*, **6**(12), 2748-54, (2006).
- Berger, C., Song, Z.M., Li, T.B., Li, X.B., Ogbazghi, A.Y., Feng, R., Dai, Z.T., Marchenkov, A.N., Conrad, E.H., First, P.N., De Heer, W.A., Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *Journal of Physical Chemistry B*, **108**(52), 19912-6, (2004).
- Berger, C., Song, Z.M., Li, X.B., Wu, X.S., Brown, N., Naud, C., Mayou, D., Li, T.B., Hass, J., Marchenkov, A.N., Conrad, E.H., First, P.N., De Heer, W.A., Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, **312**(5777), 1191-6, (2006).
- Blonski, P., Dennler, S., Hafner, J., Strong spin-orbit effects in small Pt clusters: Geometric structure, magnetic isomers and anisotropy. *Journal of Chemical Physics*, **134**(3)(2011a).
- Blonski, P., Hafner, J., Geometric and magnetic properties of Pt clusters supported on graphene: Relativistic density-functional calculations. *Journal of Chemical Physics*, **134**(15)(2011b).
- Botello-Mendez, A.R., Cruz-Silva, E., Lopez-Urias, F., Sumpter, B.G., Meunier, V., Terrones, M., Terrones, H., Spin Polarized Conductance in Hybrid Graphene Nanoribbons Using 5-7 Defects. *Acs Nano*, **3**(11), 3606-12, (2009).
- Boukvalov, D.W., Katsnelson, M.I., Tuning the gap in bilayer graphene using chemical functionalization: Density functional calculations. *Physical Review B*, **78**(8), -, (2008).
- Boukvalov, D.W., Katsnelson, M.I., Chemical functionalization of graphene. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **21**(34), -, (2009).
- Brandbyge, M., Mozos, J.L., Ordejon, P., Taylor, J., Stokbro, K., Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *Physical Review B*, **65**(16)(2002).
- Brey, L., Fertig, H.A., Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation. *Physical Review B*, **73**(23)(2006).
- Britnell, L., Gorbachev, R.V., Jalil, R., Belle, B.D., Schedin, F., Mishchenko, A., Georgiou, T., Katsnelson, M.I., Eaves, L., Morozov, S.V., Peres, N.M.R., Leist, J., Geim, A.K., Novoselov, K.S., Ponomarenko, L.A., Field-Effect Tunneling Transistor Based on Vertical Graphene Heterostructures. *Science*, **335**(6071), 947-50, (2012).
- Britnell, L., Ribeiro, R.M., Eckmann, A., Jalil, R., Belle, B.D., Mishchenko, A., Kim, Y.J., Gorbachev, R.V., Georgiou, T., Morozov, S.V., Grigorenko, A.N., Geim, A.K., Casiraghi, C., Castro Neto, A.H., Novoselov, K.S., Strong Light-Matter Interactions in Heterostructures of Atomically Thin Films. *Science*, **340**(6138), 1311-4, (2013).
- Cabria, I., Lopez, M.J., Alonso, J.A., Theoretical study of the transition from planar to three-dimensional structures of palladium clusters supported on graphene. *Physical Review B*, **81**(3)(2010).
- Cappelluti, E., Roldan, R., Silva-Guillen, J.A., Ordejon, P., Guinea, F., Tight-binding model and direct-gap/indirect-gap transition in single-layer and multilayer MoS<sub>2</sub>. *Physical Review B*, **88**(7)(2013).
- Castro Neto, A.H., Guinea, F., Peres, N.M.R., Novoselov, K.S., Geim, A.K., The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, **81**(1), 109-62, (2009).
- Chan, K.T., Neaton, J.B., Cohen, M.L., First-principles study of metal adatom adsorption on graphene. *Physical Review B*, **77**(23)(2008).

- Chang, C.P., Lu, C.L., Shyu, F.L., Chen, R.B., Huang, Y.C., Lin, M.F., Magnetoelectronic properties of nanographite ribbons. *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, **27**(1-2), 82-97, (2005).
- Charlier, J.C., Gonze, X., Michenaud, J.P., Graphite Interplanar Bonding - Electronic Delocalization and Van-Der-Waals Interaction. *Europhysics Letters*, **28**(6), 403-8, (1994).
- Chhowalla, M., Shin, H.S., Eda, G., Li, L.J., Loh, K.P., Zhang, H., The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry*, **5**(4), 263-75, (2013).
- Choi, E.Y., Han, T.H., Hong, J.H., Kim, J.E., Lee, S.H., Kim, H.W., Kim, S.O., Noncovalent functionalization of graphene with end-functional polymers. *Journal of Materials Chemistry*, **20**(10), 1907-12, (2010).
- Choi, M.S., Lee, G.H., Yu, Y.J., Lee, D.Y., Lee, S.H., Kim, P., Hone, J., Yoo, W.J., Controlled charge trapping by molybdenum disulphide and graphene in ultrathin heterostructured memory devices. *Nature Communications*, **4**(2013).
- Choi, S.M., Jhi, S.H., Self-Assembled Metal Atom Chains on Graphene Nanoribbons. *Physical Review Letters*, **101**(26), -, (2008).
- Coleman, J.N., Lotya, M., O'Neill, A., Bergin, S.D., King, P.J., Khan, U., Young, K., Gaucher, A., De, S., Smith, R.J., Shvets, I.V., Arora, S.K., Stanton, G., Kim, H.Y., Lee, K., Kim, G.T., Duesberg, G.S., Hallam, T., Boland, J.J., Wang, J.J., Donegan, J.F., Grunlan, J.C., Moriarty, G., Shmeliov, A., Nicholls, R.J., Perkins, J.M., Grievson, E.M., Theuwissen, K., McComb, D.W., Nellist, P.D., Nicolosi, V., Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science*, **331**(6017), 568-71, (2011).
- Das, S., Chen, H.Y., Penumatcha, A.V., Appenzeller, J., High Performance Multilayer MoS<sub>2</sub> Transistors with Scandium Contacts. *Nano Letters*, **13**(1), 100-5, (2013).
- Dobrik, G., Tapasztó, L., Nemes-Inczé, P., Lambin, P., Biro, L.P., Crystallographically oriented high resolution lithography of graphene nanoribbons by STM lithography. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, **247**(4), 896-902, (2010).
- Fang, H., Chuang, S., Chang, T.C., Takei, K., Takahashi, T., Javey, A., High-Performance Single Layered WSe<sub>2</sub> p-FETs with Chemically Doped Contacts. *Nano Letters*, **12**(7), 3788-92, (2012).
- Geim, A.K., Random Walk to Graphene. *International Journal of Modern Physics B*, **25**(30), 4055-80, (2011).
- Geim, A.K., Grigorieva, I.V., Van der Waals heterostructures. *Nature*, **499**(7459), 419-25, (2013).
- Georgantzinos, S.K., Giannopoulos, G.I., Anifantis, N.K., Numerical investigation of elastic mechanical properties of graphene structures. *Materials & Design*, **31**(10), 4646-54, (2010).
- Gordon, R.A., Yang, D., Crozier, E.D., Jiang, D.T., Frindt, R.F., Structures of exfoliated single layers of WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, and MoSe<sub>2</sub> in aqueous suspension. *Physical Review B*, **65**(12)(2002).
- Gorjizadeh, N., Farajian, A.A., Esfarjani, K., Kawazoe, Y., Spin and band-gap engineering in doped graphene nanoribbons. *Physical Review B*, **78**(15)(2008).
- Gorjizadeh, N., Farajian, A.A., Kawazoe, Y., The effects of defects on the conductance of graphene nanoribbons. *Nanotechnology*, **20**(1)(2009).
- Greenbaum, D., Das, S., Schwiete, G., Silvestrov, P.G., Pure spin current in graphene normal-superconductor structures. *Physical Review B*, **75**(19), -, (2007).
- Grimme, S., Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, **27**(15), 1787-99, (2006).
- Gu, Y., Yang, Y.H., Wang, J., Chan, K.S., Equilibrium spin current in ferromagnetic graphene junction. *Journal of Applied Physics*, **105**(10), -, (2009).
- Guo, J., Ouyang, Y.J., Spin-polarized edge and transport in graphene nanoscale junctions. *Applied Physics Letters*, **94**(24), -, (2009).

- Harigaya, K., Yamashiro, A., Shimoi, Y., Wakabayashi, K., Magnetic and charge orders in zigzag nanographene ribbons. *Current Applied Physics*, **4**(6), 587-90, (2004).
- Hashi, T., Uramoto, Y., Saito, M., First-Principles Study on the Graphene Adatom and Its Aggregation. *Japanese Journal of Applied Physics*, **47**(8), 6623-6, (2008).
- Hiura, H.F., Tailoring graphite layers by scanning tunneling microscopy. *Applied Surface Science*, **222**(1-4), 374-81, (2004).
- Hod, O., Barone, V., Peralta, J.E., Scuseria, G.E., Enhanced half-metallicity in edge-oxidized zigzag graphene nanoribbons. *Nano Letters*, **7**(8), 2295-9, (2007).
- Horzum, S., Cakir, D., Suh, J., Tongay, S., Huang, Y.S., Ho, C.H., Wu, J., Sahin, H., Peeters, F.M., Formation and stability of point defects in monolayer rhenium disulfide. *Physical Review B*, **89**(15)(2014).
- Horzum, S., Sahin, H., Cahangirov, S., Cudazzo, P., Rubio, A., Serin, T., Peeters, F.M., Phonon softening and direct to indirect band gap crossover in strained single-layer MoSe<sub>2</sub>. *Physical Review B*, **87**(12)(2013).
- Huang, Y.C., Chang, C.P., Lin, M.F., Magnetic and quantum confinement effects on electronic and optical properties of graphene ribbons. *Nanotechnology*, **18**(49)(2007).
- Ishii, A., Yamamoto, M., Asano, H., Fujiwara, K., DFT calculation for adatom adsorption on graphene sheet as a prototype of carbon nano tube functionalization. *Proceedings of the 17th International Vacuum Congress/13th International Conference on Surface Science/International Conference on Nanoscience and Technology*, **100**(2008).
- Iyikanat, F. (2013). Calculations of electric and magnetic properties of triangular graphene fragments using density functional theory: Effects of edge functionalization and electric field. İzmir, İzmir Institute of Technology. **M. Sc. Thesis**: 73 pages.
- Jaegermann, W., Pettenkofer, C., Schellenberger, A., Papageorgopoulos, C.A., Kamaratos, M., Vlachos, D., Tomm, Y., Photoelectron-Spectroscopy of UHV in-Situ Intercalated Li/TiSe<sub>2</sub> Experimental Proof of the Rigid Band Model. *Chemical Physics Letters*, **221**(5-6), 441-6, (1994).
- Joensen, P., Frindt, R.F., Morrison, S.R., Single-Layer Mos<sub>2</sub>. *Materials Research Bulletin*, **21**(4), 457-61, (1986).
- Kan, E.J., Li, Z.Y., Yang, J.L., Hou, J.G., Half-metallicity in edge-modified zigzag graphene nanoribbons. *Journal of the American Chemical Society*, **130**(13), 4224-+, (2008).
- Katsnelson, M.I., Novoselov, K.S., Geim, A.K., Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. *Nature Physics*, **2**(9), 620-5, (2006).
- Kim, J., Byun, S., Smith, A.J., Yu, J., Huang, J.X., Enhanced Electrocatalytic Properties of Transition-Metal Dichalcogenides Sheets by Spontaneous Gold Nanoparticle Decoration. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **4**(8), 1227-32, (2013).
- Kresse, G., Furthmüller, J., Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, **6**(1), 15-50, (1996a).
- Kresse, G., Furthmüller, J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, **54**(16), 11169-86, (1996b).
- Kresse, G., Hafner, J., Abinitio Molecular-Dynamics for Liquid-Metals. *Physical Review B*, **47**(1), 558-61, (1993).
- Kresse, G., Hafner, J., Ab-Initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Physical Review B*, **49**(20), 14251-69, (1994).
- Kretinin, A.V., Cao, Y., Tu, J.S., Yu, G.L., Jalil, R., Novoselov, K.S., Haigh, S.J., Gholinia, A., Mishchenko, A., Lozada, M., Georgiou, T., Woods, C.R., Withers, F., Blake, P., Eda, G., Wirsig, A., Hucho, C., Watanabe, K., Taniguchi, T., Geim, A.K., Gorbachev, R.V., Electronic Properties of Graphene Encapsulated with Different Two-Dimensional Atomic Crystals. *Nano Letters*, **14**(6), 3270-6, (2014).
- Kusakabe, K., Maruyama, M., Magnetic nanographite. *Physical Review B*, **67**(9)(2003).
- Lee, J.K., Lee, S.C., Ahn, J.P., Kim, S.C., Wilson, J.I.B., John, P., The growth of AA graphite on (111) diamond. *Journal of Chemical Physics*, **129**(23)(2008).

- Li, X.L., Wang, X.R., Zhang, L., Lee, S.W., Dai, H.J., Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science*, **319**(5867), 1229-32, (2008).
- Li, X.R., Dai, Y., Ma, Y.D., Han, S.H., Huang, B.B., Graphene/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bilayer: considerable band gap opening and effective band structure engineering. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**(9), 4230-5, (2014).
- Lieb, E.H., 2 Theorems on the Hubbard-Model. *Physical Review Letters*, **62**(10), 1201-4, (1989).
- Liu, Z., Suenaga, K., Harris, P.J.F., Iijima, S., Open and Closed Edges of Graphene Layers. *Physical Review Letters*, **102**(1)(2009).
- Lopez-Bezaniilla, A., Triozon, F., Roche, S., Chemical Functionalization Effects on Armchair Graphene Nanoribbon Transport. *Nano Letters*, **9**(7), 2537-41, (2009).
- Lu, X.L., Zheng, Y.S., Xin, H.W., Jiang, L.W., Spin polarized electron transport through a graphene nanojunction. *Applied Physics Letters*, **96**(13), -, (2010).
- Ma, Y.D., Dai, Y., Wei, W., Niu, C.W., Yu, L., Huang, B.B., First-Principles Study of the Graphene@MoSe<sub>2</sub> Heterobilayers. *Journal of Physical Chemistry C*, **115**(41), 20237-41, (2011).
- Mak, K.F., Shan, J., Heinz, T.F., Electronic Structure of Few-Layer Graphene: Experimental Demonstration of Strong Dependence on Stacking Sequence. *Physical Review Letters*, **104**(17)(2010).
- Mao, Y., Yuan, J., Zhong, J., Density functional calculation of transition metal adatom adsorption on graphene. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **20**(11), -, (2008).
- Margulis, V.A., Muryumin, E.E., Chemisorption of single fluorine atoms on the surface of zigzag single-walled carbon nanotubes: A model calculation. *Physica B-Condensed Matter*, **390**(1-2), 134-42, (2007).
- Martinez, J.I., Cabria, I., Lopez, M.J., Alonso, J.A., Adsorption of Lithium on Finite Graphitic Clusters. *Journal of Physical Chemistry C*, **113**(3), 939-41, (2009).
- Medeiros, P.V.C., Mota, F.D., Mascarenhas, A.J.S., De Castilho, C.M.C., Adsorption of monovalent metal atoms on graphene: a theoretical approach. *Nanotechnology*, **21**(11), -, (2010).
- Miwa, R.H., Martins, T.B., Fazio, A., Hydrogen adsorption on boron doped graphene: an ab initio study. *Nanotechnology*, **19**(15), -, (2008).
- Mucciolo, E.R., Lewenkopf, C.H., Disorder and electronic transport in graphene. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **22**(27), -, (2010).
- Munoz-Rojas, F., Fernandez-Rossier, J., Palacios, J.J., Giant Magnetoresistance in Ultrasmall Graphene Based Devices. *Physical Review Letters*, **102**(13)(2009).
- Nagai, H., Nakano, M., Yoneda, K., Kishi, R., Takahashi, H., Shimizu, A., Kubo, T., Kamada, K., Ohta, K., Botek, E., Champagne, B., Signature of multiradical character in second hyperpolarizabilities of rectangular graphene nanoflakes. *Chemical Physics Letters*, **489**(4-6), 212-8, (2010).
- Nakada, K., Fujita, M., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Physical Review B*, **54**(24), 17954-61, (1996).
- Nepijko, S., Schulze, W., Rabin, I., Viduta, L., Regulation of light emission from Ag cluster films under mechanical deformation of elastic substrates. *Annalen Der Physik*, **7**(2), 101-6, (1998).
- Neto, A.H.C., Kotov, V.N., Nilsson, J., Pereira, V.M., Peres, N.M.R., Uchoa, B., Adatoms in graphene. *Solid State Communications*, **149**(27-28), 1094-100, (2009).
- Norimatsu, W., Kusunoki, M., Selective formation of ABC-stacked graphene layers on SiC(0001). *Physical Review B*, **81**(16)(2010).
- 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**(5696), 666-9, (2004).

- 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 of the United States of America*, **102**(30), 10451-3, (2005).
- Novoselov, K.S., Jiang, Z., Zhang, Y., Morozov, S.V., Stormer, H.L., Zeitler, U., Maan, J.C., Boebinger, G.S., Kim, P., Geim, A.K., Room-temperature quantum hall effect in graphene. *Science*, **315**(5817), 1379-, (2007a).
- Novoselov, K.S., Morozov, S.V., Mohinddin, T.M.G., Ponomarenko, L.A., Elias, D.C., Yang, R., Barbolina, I.I., Blake, P., Booth, T.J., Jiang, D., Giesbers, J., Hill, E.W., Geim, A.K., Electronic properties of graphene. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, **244**(11), 4106-11, (2007b).
- Ohta, T., Bostwick, A., Seyller, T., Horn, K., Rotenberg, E., Controlling the electronic structure of bilayer graphene. *Science*, **313**(5789), 951-4, (2006).
- Ouyang, F.P., Huang, B., Li, Z.Y., Xiao, J., Wang, H.Y., Xu, H., Chemical functionalization of graphene nanoribbons by carboxyl groups on Stone-Wales defects. *Journal of Physical Chemistry C*, **112**(31), 12003-7, (2008).
- Ozaydin, H.D., Sahin, H., Senger, R.T., Peeters, F.M., Formation and diffusion characteristics of Pt clusters on Graphene, 1H-MoS<sub>2</sub> and 1T-TaS<sub>2</sub>. *Annalen Der Physik*, **526**(9-10), 423-9, (2014).
- Pastor, G.M., Magnetic impurities in small metal clusters. *Annalen Der Physik*, **14**(9-10), 547-55, (2005).
- Paulla, K.K., Farajian, A.A., Stacking stability, emergence of magnetization and electromechanical nanosensing in bilayer graphene nanoribbons. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **25**(11)(2013).
- Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, **77**(18), 3865-8, (1996).
- Peres, N.M.R., The transport properties of graphene. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **21**(32), -, (2009).
- Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., Giacometti, V., Kis, A., Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors. *Nature Nanotechnology*, **6**(3), 147-50, (2011).
- Ramirez, C., Schattke, W., Diffusion and intercalation of alkali atoms in transition metal dichalcogenides. *Surface Science*, **482**, 424-9, (2001).
- Ritter, C., Makler, S.S., Latge, A., Energy-gap modulations of graphene ribbons under external fields: A theoretical study. *Physical Review B*, **77**(19)(2008).
- Ross, J.S., Klement, P., Jones, A.M., Ghimire, N.J., Yan, J.Q., Mandrus, D.G., Taniguchi, T., Watanabe, K., Kitamura, K., Yao, W., Cobden, D.H., Xu, X.D., Electrically tunable excitonic light-emitting diodes based on monolayer WSe<sub>2</sub> p-n junctions. *Nature Nanotechnology*, **9**(4), 268-72, (2014).
- Rytkonen, K., Akola, J., Manninen, M., Density functional study of alkali-metal atoms and monolayers on graphite (0001). *Physical Review B*, **75**(7), -, (2007).
- Sachs, B., Britnell, L., Wehling, T.O., Eckmann, A., Jalil, R., Belle, B.D., Lichtenstein, A.I., Katsnelson, M.I., Novoselov, K.S., Doping mechanisms in graphene-MoS<sub>2</sub> hybrids. *Applied Physics Letters*, **103**(25)(2013).
- Saffarzadeh, A., Asl, M.G., Spin currents and magnetoresistance of graphene-based magnetic junctions. *European Physical Journal B*, **67**(2), 239-44, (2009).
- Sahin, H., Ciraci, S., Chlorine Adsorption on Graphene: Chlorographene. *Journal of Physical Chemistry C*, **116**(45), 24075-83, (2012).
- Sahin, H., Senger, R.T., First-principles calculations of spin-dependent conductance of graphene flakes. *Physical Review B*, **78**(20), -, (2008).
- Sahin, H., Senger, R.T., Ciraci, S., Spintronic properties of zigzag-edged triangular graphene flakes. *Journal of Applied Physics*, **108**(7), -, (2010).
- Sahin, H., Tongay, S., Horzum, S., Fan, W., Zhou, J., Li, J., Wu, J., Peeters, F.M., Anomalous Raman spectra and thickness-dependent electronic properties of WSe<sub>2</sub>. *Physical Review B*, **87**(16)(2013).

- Santos, H., Ayuela, A., Chico, L., Artacho, E., van der Waals interaction in magnetic bilayer graphene nanoribbons. *Physical Review B*, **85**(24)(2012).
- Santos, H., Chico, L., Brey, L., Carbon Nanoelectronics: Unzipping Tubes into Graphene Ribbons. *Physical Review Letters*, **103**(8)(2009).
- Soler, J.M., Artacho, E., Gale, J.D., Garcia, A., Junquera, J., Ordejon, P., Sanchez-Portal, D., The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **14**(11), 2745-79, (2002).
- Son, Y.W., Cohen, M.L., Louie, S.G., Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, **444**(7117), 347-9, (2006).
- Sreepasad, T.S., Nguyen, P., Kim, N., Berry, V., Controlled, Defect-Guided, Metal-Nanoparticle Incorporation onto MoS<sub>2</sub> via Chemical and Microwave Routes: Electrical, Thermal, and Structural Properties. *Nano Letters*, **13**(9), 4434-41, (2013).
- Subrahmanyam, K.S., Panchakarla, L.S., Govindaraj, A., Rao, C.N.R., Simple Method of Preparing Graphene Flakes by an Arc-Discharge Method. *Journal of Physical Chemistry C*, **113**(11), 4257-9, (2009).
- Tapasztó, L., Dobrik, G., Lambin, P., Biro, L.P., Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography. *Nature Nanotechnology*, **3**(7), 397-401, (2008).
- Terrones, H., Lopez-Urias, F., Terrones, M., Novel hetero-layered materials with tunable direct band gaps by sandwiching different metal disulfides and diselenides. *Scientific Reports*, **3**(2013).
- Tongay, S., Sahin, H., Ko, C., Luce, A., Fan, W., Liu, K., Zhou, J., Huang, Y.S., Ho, C.H., Yan, J.Y., Ogletree, D.F., Aloni, S., Ji, J., Li, S.S., Li, J.B., Peeters, F.M., Wu, J.Q., Monolayer behaviour in bulk ReS<sub>2</sub> due to electronic and vibrational decoupling. *Nature Communications*, **5**(2014).
- Tongay, S., Zhou, J., Ataca, C., Lo, K., Matthews, T.S., Li, J.B., Grossman, J.C., Wu, J.Q., Thermally Driven Crossover from Indirect toward Direct Bandgap in 2D Semiconductors: MoSe<sub>2</sub> versus MoS<sub>2</sub>. *Nano Letters*, **12**(11), 5576-80, (2012).
- Uchoa, B., Lin, C.Y., Castro Neto, A.H., Tailoring graphene with metals on top. *Physical Review B*, **77**(3)(2008).
- Uthaisar, C., Barone, V., Peralta, J.E., Lithium adsorption on zigzag graphene nanoribbons. *Journal of Applied Physics*, **106**(11)(2009).
- Valencia, F., Romero, A.H., Ancilotto, F., Silvestrelli, P.L., Lithium adsorption on graphite from density functional theory calculations. *Journal of Physical Chemistry B*, **110**(30), 14832-41, (2006).
- Wakabayashi, K., Fujita, M., Ajiki, H., Sigrist, M., Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons. *Physical Review B*, **59**(12), 8271-82, (1999).
- Wang, B., Molina, L.M., Lopez, M.J., Rubio, A., Alonso, J.A., Stott, M.J., Comparative ab initio studies of small tin and lead clusters. *Annalen Der Physik*, **7**(2), 107-19, (1998).
- Wang, B., Wang, J., Guo, H., Ab initio calculation of transverse spin current in graphene nanostructures. *Physical Review B*, **79**(16), -, (2009a).
- Wang, Q.H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J.N., Strano, M.S., Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, **7**(11), 699-712, (2012).
- Wang, W.L., Meng, S., Kaxiras, E., Graphene nanoflakes with large spin. *Nano Letters*, **8**(1), 241-5, (2008).
- Wang, W.L., Yazyev, O.V., Meng, S., Kaxiras, E., Topological Frustration in Graphene Nanoflakes: Magnetic Order and Spin Logic Devices. *Physical Review Letters*, **102**(15), -, (2009b).
- Wimmer, M., Adagideli, I., Berber, S., Tomanek, D., Richter, K., Spin currents in rough graphene nanoribbons: Universal fluctuations and spin injection. *Physical Review Letters*, **100**(17), -, (2008).
- Wimmer, M., Akhmerov, A.R., Guinea, F., Robustness of edge states in graphene quantum dots. *Physical Review B*, **82**(4)(2010).



- Wu, M., Liu, E.Z., Jiang, J.Z., Magnetic behavior of graphene absorbed with N, O, and F atoms: A first-principles study. *Applied Physics Letters*, **93**(8), -, (2008).
- Yamashiro, A., Shimoi, Y., Harigaya, K., Wakabayashi, K., Novel electronic states in graphene ribbons - Competing spin and charge orders. *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, **22**(1-3), 688-91, (2004).
- Yang, C.K., A metallic graphene layer adsorbed with lithium. *Applied Physics Letters*, **94**(16), -, (2009).
- Yang, L., Cohen, M.L., Louie, S.G., Excitonic effects in the optical spectra of graphene nanoribbons. *Nano Letters*, **7**(10), 3112-5, (2007a).
- Yang, L., Park, C.H., Son, Y.W., Cohen, M.L., Louie, S.G., Quasiparticle energies and band gaps in graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, **99**(18)(2007b).
- Yazyev, O.V., Pasquarello, A., Metal adatoms on graphene and hexagonal boron nitride: Towards rational design of self-assembly templates. *Physical Review B*, **82**(4)(2010).
- Yazyev, O.V., Wang, W.L., Meng, S., Kaxiras, E., Comment on graphene nanoflakes with large spin: Broken-symmetry states. *Nano Letters*, **8**(2), 766-, (2008).
- Zhang, Y.B., Tan, Y.W., Stormer, H.L., Kim, P., Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, **438**(7065), 201-4, (2005).
- Zhou, Z.H., Gao, F., Goodman, D.W., Deposition of metal clusters on single-layer graphene/Ru(0001): Factors that govern cluster growth. *Surface Science*, **604**(13-14), 1071-L38, (2010).

**TÜBİTAK  
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

<b>Proje No:</b> 111T318
<b>Proje Başlığı:</b> Grafen İçeren İşlevsel Nanoyapıların Tasarımı ve Elektronik Özellikleri
<b>Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar:</b> Prof. Dr. Tuğrul Senger
<b>Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:</b> İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 35430 Urla, İzmir
<b>Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:</b> -
<b>Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:</b> 15.10.2011-15.04.2015
<b>Öz (en çok 70 kelime)</b> Grafen içeren nanoyapıların elektronik, manyetik ve taşıma özellikleri, yoğunluk fonksiyoneli kuramına dayalı hesaplamalı yöntemlerle incelenmiştir. Grafen nanoşeritlerin alkali atomlarla doyurulması, iki tabakalı grafen nanoşeritler, zigzag kenarlı üçgen grafen parçaları, grafen ve benzeri iki boyutlu malzemeler üzerinde metal atomlarının kümeleşmesi, grafen şeritlerde kuantum taşıma özellikleri, projede ele alınan konu başlıklarıdır.
<b>Anahtar Kelimeler:</b> Grafen, yoğunluk fonksiyoneli kuramı, elektronik yapı
<b>Fikri Ürün Bildirim Formu</b> Sunuldu mu?      Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/>
Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.
<b>Projeden Yapılan Yayınlar:</b> F. İyikanat, H. Sahin, R. T. Senger, F. M. Peeters, <i>Ag and Au atoms intercalated in bilayer heterostructures of transition metal dichalcogenides and graphene</i> , APL Materials <b>2</b> , 092801 (2014). F. İyikanat, <b>Yüksek Lisans Tezi:</b> <i>Calculations of electric and magnetic properties of triangular graphene fragments using density functional theory: Effects of edge functionalization and electric field</i> , (İzmir, July 2013).
<b>Ekte Bulunan “ARDEB Başarı Öyküsü Formu”, “Kazanımlar” Bölümünde Belirtilen Kriterlere Göre Proje Çıktılarınızın Başarı Öyküsü Niteliği Taşıdığını Düşünüyorsanız “ARDEB Başarı Öyküsü Formu”nu doldurunuz.</b>