

## Bükülmüş Grafenin Elektronik Özellikleri

Hasan Yıldırım<sup>1</sup>, Seyfettin Çakmak<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 32260, Isparta, Türkiye

<sup>2</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

\*yazışılan yazar e-posta: seyfettincakmak@sdu.edu.tr

Alınış: 30 Eylül 2016, Kabul: 26 Ekim 2016

**Özet:** Bu çalışmada WIEN2k bilgisayar programı kullanılarak ideal ve bükülmüş grafenin elektron yoğunluğu, durum yoğunluğu ve band yapısı elde edilmiştir. Burada ideal ve bükülmüş grafenin 2x2x1, 2x3x1 ve 3x2x1 boyutları çalışılmıştır. Her bir nanoşerit için 100, 200, 300 ve 500 k noktası kullanılmıştır. Elektronik durum yoğunluğu ve band yapıları, kristalin yarıiletken özellik sergilediğini göstermektedir. Yarıiletken özellik gösteren ideal ve ideal olmayan kristallerin yasak band aralığı, ideale göre ideal olmayan (bükülmüş) kristalde daha büyüktür. İdeal grafende gözlenen sıfıra çok yakın yasak band aralığı malzemenin metal özelliğine yakınlığını ortaya koymaktadır. Ancak, genel anlamda, yarıiletken özelliğinin dikkat çektiğini gördüğümüz bükülmüş grafenin yasak band aralığı yaklaşık 0.7-1.9 eV aralığında değer almıştır.

**Anahtar kelimeler:** Bükülmüş grafen, WIEN2k, elektronik özellikler

## Electronic Properties of Buckled Graphene

**Abstract:** In this study, the electron density, state density and band structure of the ideal and buckled graphenes have been obtained via WIEN2k software. This study involves 2x2x1, 2x3x1 and 3x2x1 dimensions of ideal and buckled graphenes. For each nanoribbon 100, 200, 300 and 500 k points have been used. Electronic state density and band structures demonstrate the fact that the crystal displays semiconductive properties. The forbidden band gap of ideal and non-ideal crystals displaying semiconductive behaviors is bigger in non-ideal (buckled) crystal than the ideal one. The forbidden band gap observed in ideal grapheme which is quite close to zero value proves the tendency of the material towards the metal properties. However, in general terms the forbidden band gap of buckled graphene which is distinctive with its semiconductive behavior is approximately between 0.7 and 1.9 eV.

**Key words:** Buckled graphene, WIEN2k, electronical properties

### 1. Giriş

Karbon atomlarından oluşan Grafen, iki boyutlu bir malzeme olup, mekanik, elektrik, termal ve optik özellikleri açısından sıra dışı özelliklere sahiptir. Karbon (C), atom numarası 6 olan periyodik cetvelin 4A gurubunun ilk sırasında bulunan ametall elementtir. Elektron dizilimi  $1s^2 2s^2 2p^2$ 'dir. Grafen karbonun bal peteği örgülü iki boyutlu yapısına sahiptir. Keşfedildiği tarihten bu yana araştırmacılar tarafından incelenmeye devam etmektedir [1-4]. Araştırmacılar grafen üzerine yaptıkları çalışmalarda kararlı bir yapı elde etmek için ilgilenmişlerdir. Termal dalgalanmaların yapıda sapmalara neden olduğunu göstermişlerdir [5]. Yapılan teorik çalışmalarda burkulma ve dalgalanmalar kristal yapının kararlılığını bozduğu tespit edilmiştir [6].

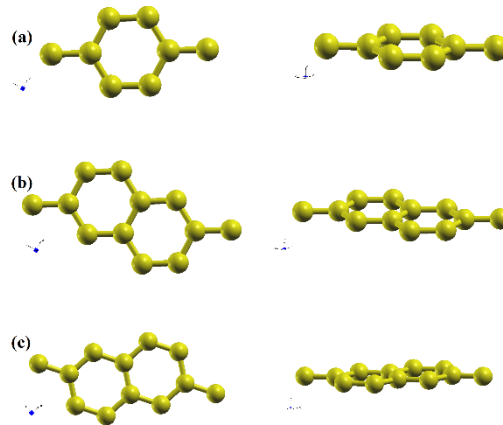
Bu çalışmada, WIEN2k bilgisayar programı kullanılarak bükülmüş grafenin elektronik özellikleri teorik olarak incelenmiştir. İdeal ve bükülmüş grafenin elektronik özelliklerini incelemek için elektron yoğunluğu, durum yoğunluğu ve band yapısı bulunmuştur.

## 2. Materyal ve Metot

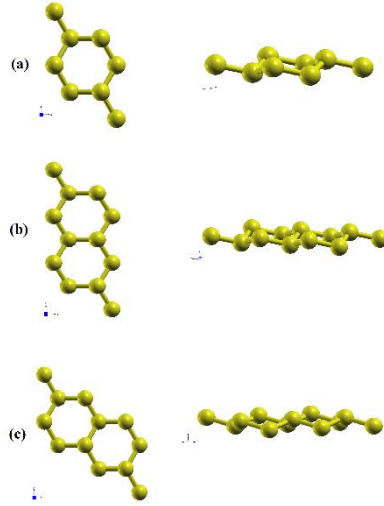
Bu çalışmada ideal ve bükülmüş grafenin elektron yük yoğunluğu, durum yoğunluğu ve band yapı hesaplamaları yoğunluk fonksiyonel teoriye dayalı WIEN2k simülasyon programı ile gerçekleştirilmiştir [7-9]. Değiş tokuş korelasyon potansiyel enerji fonksiyonu için genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı kullanılmıştır [10]. Çalışmamızda  $R_{MT}K_{MAX}$  parametresi 7 seçilmiştir.  $R_{MT}$  parametresi birim hücredeki en küçük atomun yarıçapıdır.  $K_{MAX}$  parametresi ise en büyük  $\mathbf{K}$  vektörünün büyüklüğüdür. WIEN2k programının giriş verisi olarak 100, 200, 300 ve 500 k noktası girilmiştir. Hesaplamalarda kullanılan Brillouin bölgesinde  $k_x \times k_y \times k_z$  ağı tüm bileşikler için  $4 \times 4 \times 4$  tür. Çekirdek durumlardan valans durumları ayırmak için kesilim enerjisi -6 Ry seçilmiştir. İki boyutlu kristal yapıları oluşturmak için hegzagonal kristal örgüye sahip  $P-3m1$  uzay grubu kullanılmıştır. İdeal grafen yapılarına ilişkin örgü parametreleri literatürde yer alan çalışmadan alınmıştır [11]. İdeal ve bükülmüş grafene ait yapısal parametreler Tablo 1 de verilmiştir. İdeal grafenin ve bükülmüş grafenin  $2 \times 2 \times 1$ ,  $2 \times 3 \times 1$  ve  $3 \times 2 \times 1$  iki boyutlu yapıları Şekil 1 ve Şekil 2’de gösterilmektedir.

**Tablo 1.** İdeal grafen ve bükülmüş grafene ait yapısal parametreler

Grafen	İdeal Grafen	Bükülmüş Grafen
Uzay Grubu	P-3m1	P-3m1
a (Å)	2.516	2.516
b (Å)	2.516	2.516
c (Å)	4.978	4.978
Atomların Konumları		
C	1/3, 2/3, 1/2	1/3, 2/3, 0.5419
C	2/3, 1/3, 1/2	2/3, 1/3, 0.4581
Bağ Uzunlukları		
C-C (Å)	1.4203	1.5113



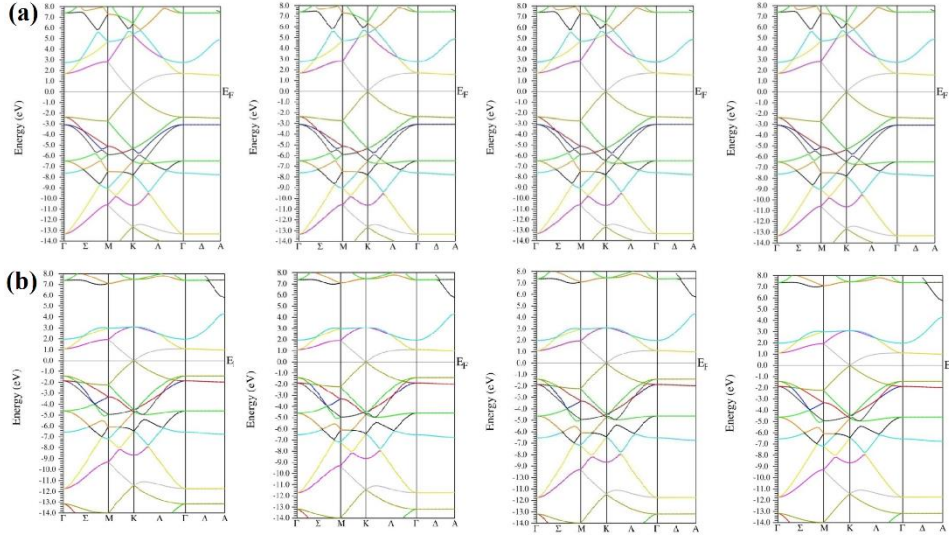
**Şekil 1.** İdeal grafen'in iki boyutlu kristal yapıları (a)  $2 \times 2 \times 1$ , (b)  $2 \times 3 \times 1$  ve (c)  $3 \times 2 \times 1$



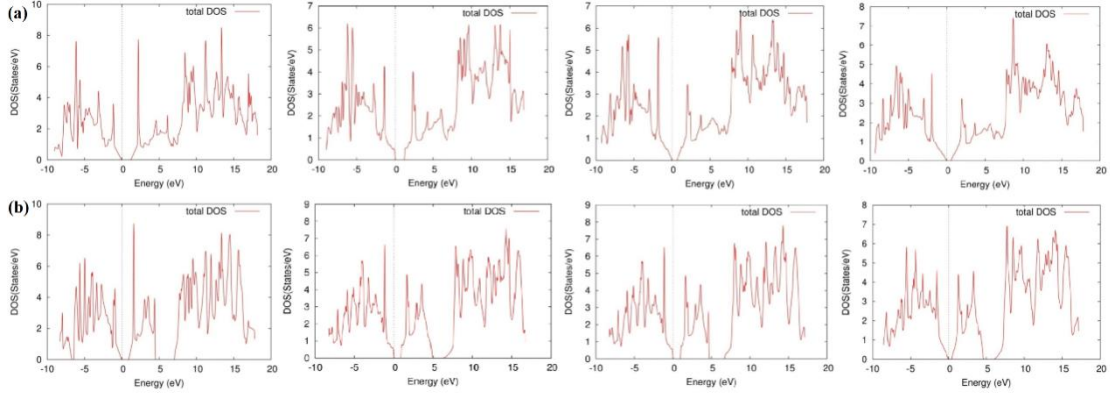
Şekil 2. Bükülmüş grafen'in iki boyutlu kristal yapıları (a) 2x2x1, (b) 2x3x1 ve (c) 3x2x1

### 3. Bulgular

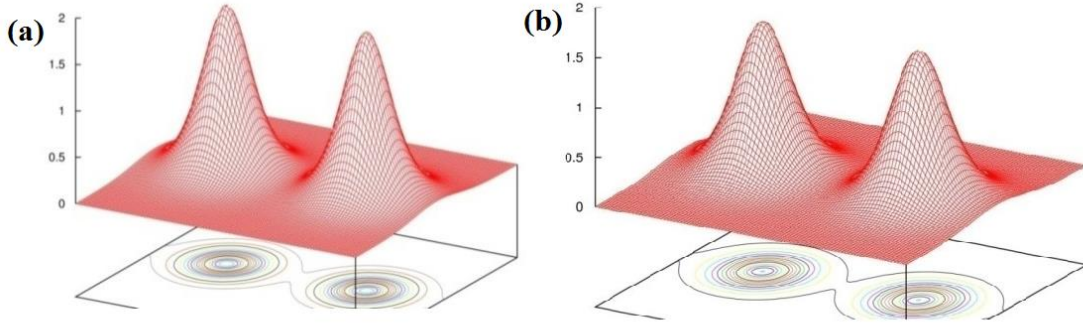
İdeal ve bükülmüş grafenin elektronik özelliklerini incelemek için 100, 200, 300 ve 500 k noktalarında band yapıları, durum yoğunlukları ve elektron yük yoğunluğu hesaplamaları yapılmıştır. İdeal ve bükülmüş grafen için teorik hesaplamalardan elde edilen verilere göre band yapısında iki boyutlu malzemelerin karakteristik özelliği olan Dirac konisi gözlenmiştir (Şekil 3). Valans bandının maksimumu ve iletkenlik bandının minimum noktaları K yüksek simetri noktasında çakışarak Dirac konisini oluşturmaktadır. 100, 200, 300 ve 500 k noktası için Fermi enerjisi 0.145 eV olarak hesaplanmıştır. Grafen'in 2x2x1 süper hücresi için k sayılarının artışı band yapısını değiştirmedeği gözlenmiştir. Durum yoğunluğu grafiklerinde yasak band aralığı gözlenmiştir (Şekil 4). 100, 200, 300 ve 500 k noktası için durum yoğunluğu hesaplamalarından elde edilen yasak band aralığı enerjileri sırasıyla 0.71, 0.79, 0.76 ve 0.16 eV'tur. Elektron yük yoğunluğu hesaplamaları atomlar arası etkileşmeyi ve kimyasal bağlanma türlerini tanımlamak için kullanılan yaygın yöntemlerden biridir. İdeal ve bükülmüş grafene ait 3 boyutlu elektron yük yoğunluğu eğrilerine göre karbon-karbon arası etkileşmeyi temsil eden elektron yük yoğunluğu eğrileri küresellikten uzaklaşmıştır (Şekil 5).



Şekil 3.2x2x1 süper hücre için band yapı grafikleri (a) ideal grafen ve (b) bükülmüş grafen



Şekil 4.2x2x1 süper hücre için durum yoğunluğu grafikleri (a) ideal grafen ve (b) bükülmüş grafen

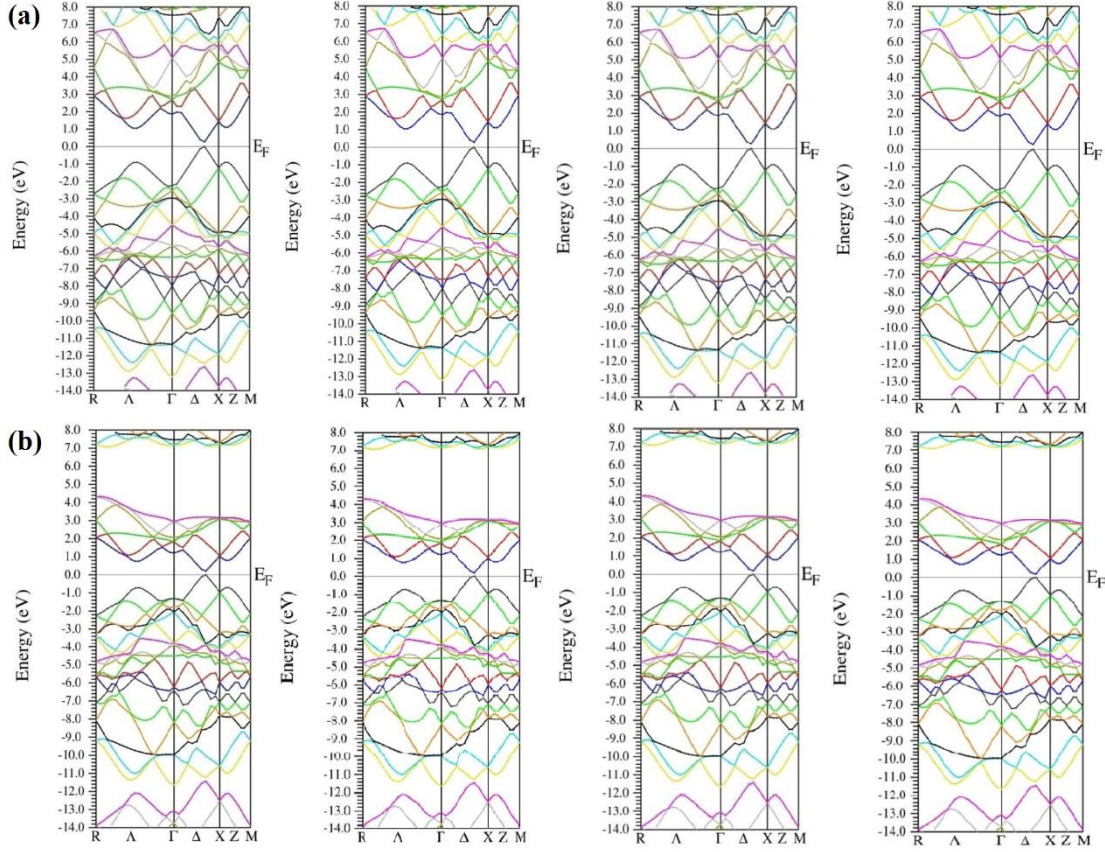


Şekil 5. Elektron yük yoğunluğu grafikleri (a) ideal grafen ve (b) bükülmüş grafen

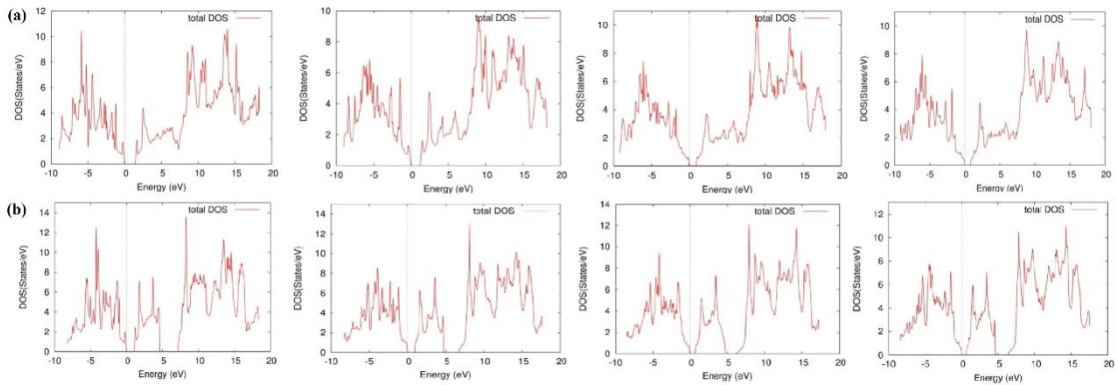
Grafen'in 2x3x1 süper hücresi için 100, 200, 300 ve 500 k noktalarında band yapı hesaplamaları sonucu yapıda kararsızlık olduğu gözlenmiştir (Şekil 6). İdeal ve bükülmüş grafen için valans bandının maksimum noktası ve iletkenlik bandının minimum noktası yüksek simetri noktaları olan  $\Gamma$  ve X arasındadır. İdeal ve bükülmüş grafen için 100, 200, 300 ve 500 k noktalarında hesaplanan yasak band enerjisi sırasıyla 0.27 eV ve 0.20 eV'tur. Teorik hesaplamalardan elde edilen verilere göre durum yoğunluğu grafiği çizildiğinde yasak band aralıkları açıkça görülmektedir (Şekil 7).



Ayrıca bükülmüş grafen malzemelerinde iletkenlik bandı iki band olarak bölünmektedir. Bunun nedeninin ideal grafenin yapısındaki bozulmadan kaynakladığı düşünülmektedir.  $2 \times 3 \times 1$  süper hücresi için farklı k noktalarında yapılan band yapı ve durum yoğunluğu hesaplamalarında bir farklılık gözlenmemiştir.



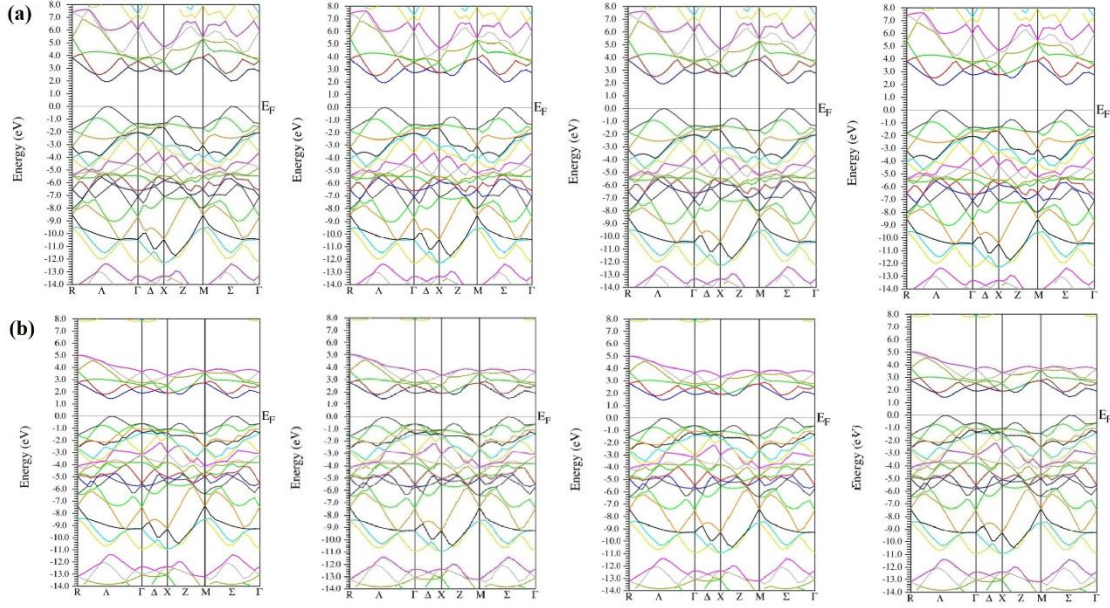
Şekil 6.  $2 \times 3 \times 1$  süper hücre için band yapı grafikleri (a) ideal grafen ve (b) bükülmüş grafen



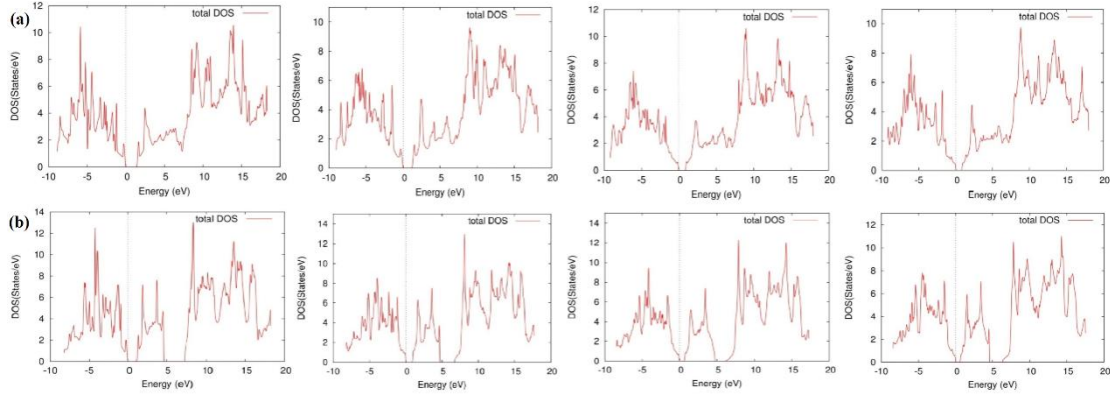
Şekil 7.  $2 \times 3 \times 1$  süper hücre için durum yoğunluğu grafikleri (a) ideal grafen ve (b) bükülmüş grafen

Grafen'in  $3 \times 2 \times 1$  süper hücresi için 100, 200, 300 ve 500 k noktalarında band yapı hesaplamaları sonucu malzemelerin yarıiletken özellik sergilediği gözlenmiştir (Şekil 8). İdeal ve bükülmüş grafen için valans bandının maksimum noktası ve iletkenlik bandının minimum noktası yüksek simetri noktaları olan R ve  $\Gamma$  arasındadır. İdeal ve

bükülmüş grafen için 100, 200, 300 ve 500 k noktalarında hesaplanan yasak band enerjisi sırasıyla 1.94 eV ve 1.47 eV tur. Durum yoğunluğu grafiklerinde yasak band aralıkları açıkça görülmektedir (Şekil 9). Ayrıca bükülmüş grafen malzemelerinde iletkenlik bandı iki band olarak bölündüğü görülmektedir. Bunun nedeninin ideal grafenin yapısındaki bozulmadan kaynakladığı düşünülmektedir. Grafen $3 \times 2 \times 1$  süper hücresi için farklı k noktalarında yapılan band yapı ve durum yoğunluğu hesaplamalarında bir farklılık gözlenmemiştir.



Şekil 8.  $3 \times 2 \times 1$  süper hücre için band yapı grafikleri (a) ideal grafen ve (b) bükülmüş grafen



Şekil 9.  $3 \times 2 \times 1$  süper hücre için durum yoğunluğu grafikleri (a) ideal grafen ve (b) bükülmüş grafen

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, ideal ve bükülmüş  $2 \times 2 \times 1$ ,  $2 \times 3 \times 1$  ve  $3 \times 2 \times 1$  boyutlu grafen malzemenin yapısı WIEN2k programı kullanılarak incelenmiştir. DFT hesaplamasını esas alan programda PBE-GGA yaklaşımı kullanılmıştır. Kristal yapıların elektronik özelliklerinin incelenmesi sürecinde, ideal ve bükülmüş grafen yapılar için kullanılan 100, 200, 300 ve 500 k-noktasına göre çalışma süreleri açısından büyük bir fark doğmuştur. İdeal grafen yapılar için çalışma süresinin ideal olmayan grafen yapıya göre

çok daha kısa olduğu gözlenmiştir. İdeal ve bükülmüş grafen nanoşeritlerin elektronik özellikleri açısından elektron yoğunluğu hesaplamaları ve bağlı olarak elektron yoğunluğu çizimlerinden de görüldüğü gibi, kristal yapı oluşturulmasında tutarlılık gözlenmiştir. Ayrıca karbon atomları arasındaki etkileşimin kovalent bağlanma olduğu tespit edilmiştir. Elektronik durum yoğunluğu ve band yapıları, kristalin yarıiletken özellik sergilediğini göstermektedir. Yarıiletken özellik gösteren ideal ve ideal olmayan kristallerin yasak band aralığı, ideale göre ideal olmayan (bükülmüş) kristalde daha büyüktür. İdeal grafende gözlenen sifıra çok yakın yasak band aralığı malzemenin metal özelliğine yakınlığını ortaya koymaktadır. Ancak, genel anlamda, yarıiletken özelliğinin dikkat çektiğini gördüğümüz bükülmüş grafenin yasak band aralığı yaklaşık 0.7-1.9 eV aralığında değer almıştır. Özellikle 2x2x1 süper hücre kullanılarak yapılan band yapı hesaplamalarında iki boyutlu malzemelerin karakteristik özelliği olan Dirac konisi gözlenmiştir.

### Teşekkür

Bu çalışma Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 3883-YL1-14 nolu proje ile desteklenmiştir.

### Kaynaklar

- [1] Liu D., Wu L., Liu Q., Zhou r., Xie A., Chen., Wu M., Zeng L., 2016. Plasmon switching effect based on grapheme nanoribbon pair arrays, *Optics Communications*, 377: 74–82.
- [2] Hong X.D., Liang D., Wu P.Z., Zheng H.R., 2016. Facile synthesis and enhanced field emission properties of Cu nanoparticles decorated graphene-based emitters, *Diamond & Related Materials*, 69: 61–67.
- [3] Ganji M.D., Tajbakhsh M., Kariminasab M., Alinezhad H., 2016. Tuning the LUMO level of organic photovoltaic solar cells by conjugately fusing graphene flake: A DFT-B3LYPstudy, *Physica E*, 81: 108–115.
- [4] Das R., Dhar N., Bandyopadhyay A., Jana D., 2016. Size dependent magnetic and optical properties in diamond shaped grapheme quantum dots: A DFT study, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 99: 34–42.
- [5] Katsnelson K.I., 2007. Graphane: carbon in two dimensions, *Materials Today*, 10:(1-2), 20-27.
- [6] <https://arxiv.org/pdf/0704.1793v1.pdf> (Erişim Tarihi: 30.09.2016).
- [7] Schwarz K., Blaha P., Madsen G.K.H., 2002. Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences, *Computer Physics Communications*, 147: 71–76.
- [8] Schwarz K., Blaha P., 2003. Solid state calculations using WIEN2k, *Computational Materials Science*, 28: 259–273.
- [9] Schwarz K., Blaha P., Trickey S.B., 2010. Electronic structure of solids with WIEN2k, *Molecular Physics*, 108: 3147-3166.
- [10] Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., 1996. Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*, 77: 3865-3868.
- [11] Sofo J.O., Chaudhari A.S., Barber G.D., 2007. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon, *Physical Review B*, 75: 153401(1-4).

Hasan Yıldırım e-posta: hasany00020@hotmail.com