






Investigation of the effects of nitrogen doping within different sites of Stone-Wales defects on the mechanical properties of graphene by using a molecular dynamics simulation method

Ahmet Emin Şentürk¹ , Ahmet Sinan Öktem^{1,2} , Alp Er Şevki Konukman^{1*} 

¹Gebze Technical University, Department of Mechanical Engineering, Gebze, Kocaeli, 41400, Turkey

²KwaZulu-Natal University, Department of Mechanical Engineering, Durban, South Africa Republic

Highlights:

- Investigation of the effects of randomly distributed Stone-Wales defects and nitrogen doping on the mechanical properties of graphene
- The effect of nitrogen doping within different sites of the Stone-Wales defect on the mechanical properties of graphene
- Determination of the most suitable site for nitrogen doping in the Stone-Wales defect

Keywords:

- Molecular dynamics
- Graphene
- Mechanical properties
- Stone-Wales defect
- Nitrogen doping

Article Info:

Research Article
Received: 01.05.2017
Accepted: 12.09.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416462

Acknowledgement:

Correspondence:

Author: Alp Er Şevki Konukman
e-mail: konukman@gtu.edu.tr
phone: +90 262 605 27 87

Graphical/Tabular Abstract

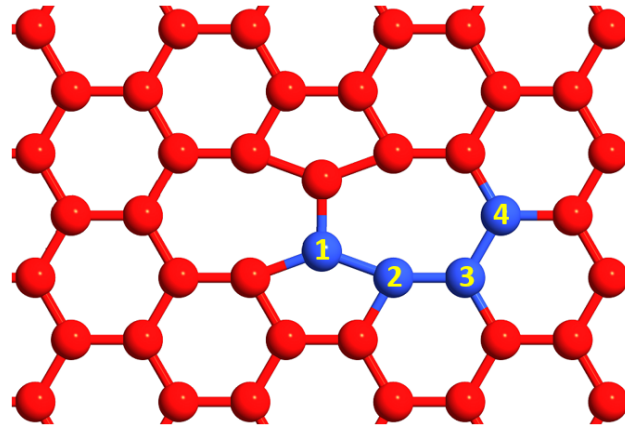


Figure A. Physical model of four different N doping sites in SW defect

Purpose: In this study, the effect of nitrogen (N) doping within four different regions of the Stone-Wales (SW) defect on the mechanical properties (Young's modulus, tensile strength and failure strain) of a $9.73 \text{ nm} \times 6.76 \text{ nm}$ size graphene was examined by using the molecular dynamics (MD) simulation method.

Theory and Methods:

Using the MD simulation method, Materials Studio software was chosen to build the physical model of graphene. MD simulations in this paper were implemented by the LAMMPS open-source MD software. The physical model of $9.73 \text{ nm} \times 6.76 \text{ nm}$ size graphene was used in this work. In order to obtain mechanical properties (Young's modulus, tensile strength and failure strain) of graphene, uniaxial tensile tests were performed under a deformation-control method for loading conditions at 300 K.

Results:

As a result of these investigations, it was determined that the values of graphene's Young's modulus, tensile strength and failure strain decreased gradually as concentrations of SW defect and N doping increased. Within the four different N doping sites in the SW defect at different concentrations, it was observed that N doping in the center site of the SW defect (1st and 2nd sites) had a higher Young's modulus, tensile strength and failure strain than that at the edge of the SW effect (3rd and 4th sites). In addition, it was found that up to concentrations of 2.5% N and 5% SW, N doping in the 1st site within the SW defect further improved the mechanical properties compared to random N doping and the SW defect.

Conclusion:

1st N doping site was mechanically the most favorable and 3rd N doping site was mechanically the most unfavorable site. Therefore, N doping site in SW defect was important factor affecting the mechanical properties of graphene.



Stone-Wales kusuru içerisindeki farklı bölgelere azot atomu katkılandırmanın grafenin mekanik özelliklerine etkisinin moleküler dinamik simülasyon metodu ile incelenmesi

Ahmet Emin Şentürk¹ , Ahmet Sinan Öktem^{1,2} , Alp Er Şevki Konukman^{1*}

¹Gebze Teknik Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Gebze, Kocaeli, 41400, Türkiye

²KwaZulu-Natal Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Durban, Güney Afrika Cumhuriyeti

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Rastgele dağılmış Stone-Wales kusuru ve azot katkılandırmanın grafenin mekanik özelliklerine etkisinin incelenmesi
- Stone-Wales kusurunun farklı bölgelerine azot katkılandırmanın grafenin mekanik özelliklerine olan etkisi
- Stone-Wales kusuru içerisinde azot atomu katkılandırma için en uygun bölgenin belirlenmesi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 01.05.2017
Kabul: 12.09.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416462

Anahtar Kelimeler:

Moleküler dinamik,
grafeni,
mekanik özellikler,
Stone-Wales kusuru,
azot katkılandırması

ÖZET

Bu çalışmada, moleküler dinamik (MD) simülasyon metodu ile $9,73 \text{ nm} \times 6,76 \text{ nm}$ boyutlarındaki grafenin, Stone-Wales (SW) kusuru içerisinde, dört farklı bölgede azot (N) atomu ile katkılandırılmasının mekanik özellikler (elastisite modülü, çekme dayanımı ve kopma gerinimi) üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çeşitli konsantrasyonlardaki SW kusuru ve N atomu katkılandırılması ayrı olarak ele alınarak bunların grafenin mekanik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda, SW kusuru ve N atomu katkılandırılmasının konsantrasyonları artınca grafenin elastisite modülü, çekme dayanımı ve kopma gerinimi değerlerinin kademeli olarak azaldığı belirlendi. Ancak, N atomu katkılandırılmasının SW kusuruna göre grafenin elastisite modülünü çok daha az etkilediği görüldü. Farklı konsantrasyonlarda SW kusuru içerisindeki dört ayrı bölgede yapılan N atomu katkılandırılmaları içerisinde, SW kusurunun merkez bölgesinde (1. ve 2. bölge) gerçekleştirilen katkılandırmanın kenar bölgelere (3. ve 4. bölge) göre daha yüksek elastisite modülü, çekme dayanımı ve kopma gerinimi değerleri sergilediği görüldü. Ayrıca, %2,5 N ve %5 SW konsantrasyon değerine kadar, SW kusurunun içerisinde 1. bölgede gerçekleştirilen N atomu katkılandırılmasının rastgele gerçekleştirilen N atomu katkılandırılması ve SW kusuruna göre mekanik özellikleri daha fazla iyileştirdiği belirlendi.

Investigation of the effects of nitrogen doping within different sites of Stone-Wales defects on the mechanical properties of graphene by using a molecular dynamics simulation method

H I G H L I G H T S

- Investigation of the effects of randomly distributed Stone-Wales defects and nitrogen doping on the mechanical properties of graphene
- The effect of nitrogen doping within different sites of the Stone-Wales defect on the mechanical properties of graphene
- Determination of the most suitable site for nitrogen doping in the Stone-Wales defect

Article Info

Research Article
Received: 01.05.2017
Accepted: 12.09.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416462

Keywords:

Molecular dynamics,
graphene,
mechanical properties,
Stone-Wales defect,
nitrogen doping

ABSTRACT

In this study, the effect of nitrogen (N) doping within four different regions of the Stone-Wales (SW) defect on the mechanical properties (Young's modulus, tensile strength and failure strain) of a $9.73 \text{ nm} \times 6.76 \text{ nm}$ size graphene was examined by using the molecular dynamic (MD) simulations method. Various concentrations of the SW defect, and N doping were dealt with separately and their effects on the mechanical properties of graphene were investigated. As a result of these investigations, it was determined that the values of graphene's Young's modulus, tensile strength and failure strain decreased gradually as concentrations of SW defect and N doping increased. However, it was observed that N doping was less effective on graphene's Young's modulus than the SW defect. Within the four different N doping sites in the SW defect at different concentrations, it was observed that N doping in the center site of the SW defect (1st and 2nd sites) had a higher Young's modulus, tensile strength and failure strain than that at the edge of the SW effect (3rd and 4th sites). In addition, it was found that up to concentrations of 2.5% N and 5% SW, N doping in the 1st site within the SW defect further improved the mechanical properties compared to random N doping and the SW defect.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: a.senturk@gtu.edu.tr, sinan.oktem@gtu.edu.tr, konukman@gtu.edu.tr / Tel: +90 262 605 27 87

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Tek katmanlı grafit yapıdaki grafen [1], karbon (C) atomlarının altıgen formuna sahip hücrelerinden meydana gelmektedir. Sahip olduğu yüksek yük taşıyıcı hareketliliği, elektronik ve kristal form niteliğinden dolayı son yıllarda bilim dünyasında yaygın olarak araştırılmaktadır [2-4]. Diğer karbon ailesi üyeleri olan karbon nanotüp, fulleren ve grafit benzer olarak, grafen de üstün mekanik [5] özelliklere sahiptir. Kusursuz yapıdaki grafenin atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak belirlenen çekme dayanımı, kopma gerinimi ve elastisite modülü değerleri sırasıyla, 130 ± 10 GPa, 0,25 ve 1 TPa olarak bulunmuştur [5]. Ayrıca son dönemdeki deneysel çalışmalar kusursuz yapıdaki grafenin ısı iletkenliğinin 2500 ile 5300 W/mK aralığında olduğunu ortaya koymaktadır [6-8]. Bu yüzden grafen yüksek mukavemet ve ısı transferi arzulanan yerlerde tercih edilmektedir. Ancak üretiminde karşılaşılan zorluklardan dolayı deneysel olarak ölçülen değerlere uygulamada ulaşmak oldukça güçtür. Son zamanlardaki çalışmalar grafenin özelliklerinin yapısal kusurlardan etkilendiğini göstermektedir [9-11]. Gerçekte grafenin sentezlenmesi ve işlenmesi sırasında yapısal kusurların oluşumunu engellemek pek mümkün olamamaktadır. Bu yapısal kusurlara örnek olarak Stone-Wales (SW), atom boşluğu, tane sınırı, adsorbe atom ve safsızlıklar verilebilir [12]. SW kusuru, komşu iki C atomunun aralarındaki bağın orta noktasına göre 90° dönmesi sonucu meydana gelmektedir. Grafenin özelliklerini değiştirmek için en etkin yöntemlerden biri de katkılandırma [13]. Azot (N) atomunun C atomu ile güçlü değerlik bağı ve atom büyüklüğünün C atomu ile kıyaslanabilir olmasından dolayı N atomu katkılandırılması karbon-bazlı malzemelerin özelliklerinin değiştirilmesinde en çok kullanılan yöntemdir [13]. N atomu ile katkılandırılmış grafen lityum-iyon piller [14], güneş yakıt hücreleri [15], süper kapasitörler [16] ve moleküler sensörlerde [17] kullanılabilir. Bu yapısal kusurların deneysel karakterizasyonundaki zorluklar ve belirsizliklerden dolayı, modelleme ve simülasyon yaklaşımları günümüzde alternatif metot olarak kullanılmaktadır. Literatürde N atomu ile katkılandırılmış veya kusurlu yapıdaki grafenin mekanik özelliklerinin moleküler dinamik (MD) simülasyonları kullanılarak incelendiği çalışmalar mevcuttur [18-22]. Bu çalışmalarda, grafen içerisinde oluşan kusurların yüzde konsantrasyonu arttığında mekanik özelliklerin kötüleştiği görülmüştür. Wang ve arkadaşları [18] tarafından SW ve C atom boşluğu kusurlarının grafenin mekanik özellikleri üzerine etkisinin farklı sıcaklıklar altında MD simülasyonu ile incelendiği bir çalışmada ise sıcaklık artışının da mekanik özellikleri olumsuz etkilediği belirlenmiştir. Ansari ve arkadaşları [19] SW ve C atom boşluğu kusurlarını farklı konsantrasyonlarda incelemiş olup, grafenin çekme dayanımı ve kopma geriniminde meydana gelen düşüşün, oransal olarak elastisite modülüne göre daha fazla olduğunu görmüşlerdir. Bu konuda yapılan başka çalışmalarda [21, 22] ise %0,25 konsantrasyonda kusur içeren grafenin çekme dayanımı ve

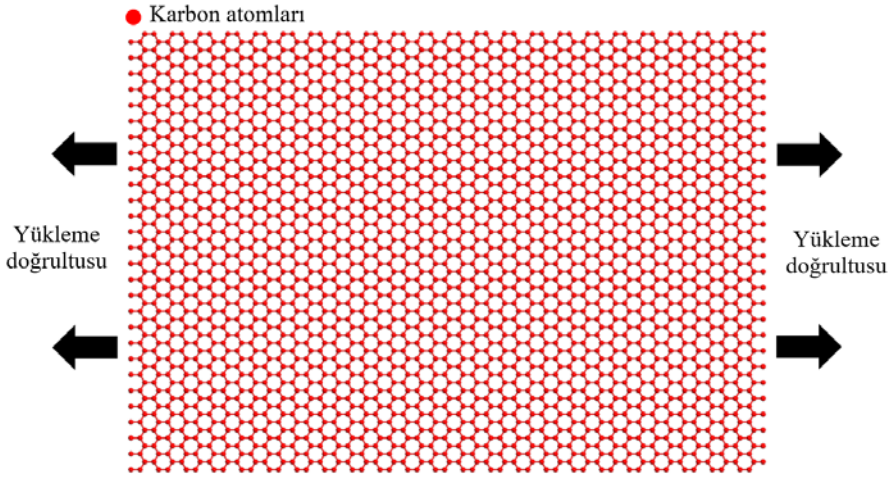
kopma gerinimi değerlerinin yaklaşık olarak %20 azaldığı, grafenin %6 konsantrasyona kadar N atomu ile katkılandırılması durumunda elastisite modülü üzerinde çok büyük bir değişim olmadığı görülmüştür. Diğer taraftan çekme dayanımı değeri, sadece %2 konsantrasyonda N atomu katkılandırılması ile %35'den fazla bir düşüş göstermektedir [22]. Ayrıca grafen içerisinde sadece %0,25 konsantrasyonda atom boşluğu kusuru olması durumunda, çekme gerilmesinin yaklaşık %25 oranında azaldığı belirtilmektedir. Literatürde SW kusurunun belli bölgelerinde gerçekleşen N atomu katkılandırmasının, grafenin elektriksel özellikleri üzerindeki etkisinin incelendiği bir çalışma mevcuttur [23]. Bu çalışmada [23] elde edilen sonuçlara göre 1. bölge (bölge konumları Şekil 7'de verilmektedir) dört farklı bölge içerisinde enerji olarak en iyi bölge olarak belirlenirken 3. bölge ise en kötü bölge olarak tespit edilmiştir. Böylece SW kusurunun merkezine gerçekleştirilen N atomu katkılandırılmasının enerji olarak en iyi sonucu verdiği görülmüştür. Yukarıda verilen literatür araştırmasından görüldüğü üzere, grafenin elektriksel özellikleri üzerindeki etkisinin incelendiği yalnızca bir çalışma [23] olmasına rağmen, mekanik özelliklerine etkisinin araştırıldığı bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle bu açığı gidermek amacıyla bu çalışmada SW kusurunun belli bölgeler için yapılan N atomu katkılandırılmasının, grafenin mekanik özellikleri üzerine etkisi sistematik olarak incelenmiştir.

2. FİZİKSEL MODEL VE SİMÜLASYON METODU (PHYSICAL MODEL AND SIMULATION METHOD)

Bu çalışmada kullanılan grafen yapısının uzunluğu 9,73 nm, genişliği 6,76 nm ve atom sayısı 2576 olacak şekilde Materials Studio [24] yazılımı kullanılarak tasarlanmıştır. Grafenin mekanik özelliklerini belirlemek için oluşturulan bu MD model Şekil 1'de gösterilmektedir. Grafen yapısının kalınlığı 0,34 nm ve C-C atomları arasındaki bağın uzunluğu da 0,142 nm olarak kabul edilmiştir. Grafen yapısının köşegen uzunluğu 10 nm'den fazladır. Bundan dolayı elastisite modülü üzerinde boyutun etkisi ihmal edilebilir olmaktadır [25]. Bu çalışmada, SW kusuru konsantrasyonu, aralarındaki bağ ile birlikte dönen C atomlarının kusursuz yapıdaki grafende yer alan C atomları sayısına oranı şeklinde belirlenmektedir. N atomu katkılandırma konsantrasyonu (C) ise Eş. 1 ile tanımlanmaktadır. Burada N_n ve C_n sırasıyla, N ve C atomlarının sayılarıdır.

$$C = N_n / (C_n + N_n) \times 100\% \quad (1)$$

SW kusuru içerisinde tanımlanmış belli bölgelere N atomu katkılandırılması durumunda, her bir SW konsantrasyon değerinde katkılandırılmış N atomu sayısı kadar SW kusuru bulunmaktadır. Dolayısıyla bu çalışmada SW kusuru konsantrasyon değerleri N atomu katkılandırma konsantrasyonunun iki katı olarak alınmıştır. Çalışmada, altı farklı konsantrasyonda SW kusurlu ve N atomu katkılandırılmış grafen ele alınmıştır. 3.1 bölümünde konsantrasyon bazında ele alınan değerlerin, 3.2 bölümünde



Şekil 1. Grafenin fiziksel modeli (Physical model of the graphene)

ele alınan değerler ile sağlıklı bir karşılaştırmaya imkan verebilmesi için aynı konsantrasyon değerleri kullanılmıştır. N atomu ile katkılanmış her bir grafen için konsantrasyonlar sırasıyla; %0,5 (13 N), %1 (26 N), %1,5 (39 N), %2 (52 N), %2,5 (64 N) ve %3 (77 N) dir. Fiziksel model içerisinde rastgele katkılanmış N atomlarının birbirlerine komşu olmayacak şekilde modellenmesine dikkat edilmiştir. Ele alınan SW kusuru konsantrasyonları; %1 (13 SW), %2 (26 SW), %3 (39 SW), %4 (52 SW), %5 (64 SW) ve %6 (77 SW) dir.

MD simülasyonlarda LAMMPS (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator) [26] yazılımı kullanılmıştır ve C-C atomları arasındaki etkileşimler Lindsay ve Broido [27] tarafından geliştirilen optimize edilmiş Tersoff potansiyeli ile tanımlanmıştır. Grafen için optimize edilmiş Tersoff potansiyelinin orijinal Tersoff potansiyeline göre daha uygun mekanik test sonuçları sunduğu bilinmektedir [22]. Optimize edilmiş Tersoff potansiyelindeki C-C bağ kesme mesafesi fiziksel olmayan pekleşmeyi ve yüksek gerinimdeki bağ kuvvetlerini engellemek için 2 Å olarak alınmıştır [28]. Tersoff potansiyeli için C-N bağ etkileşim parametreleri Tersoff'un çalışmasından [29] yararlanılarak belirlenmiştir. Ayrıca iki N atomu arasındaki bağın oluşumunu engellemek için fiziksel model içerisinde rastgele katkılanmış N atomlarının birbirlerine komşu olmayacak şekilde katkılanması sağlanmıştır. Bu mimarinin deneysel çalışma ile uygunluğu daha önce yapılan bir çalışmada tespit edilmiştir [30]. Periyodik sınır koşulları grafenin sadece boylamasına eksenini (X) boyunca uygulanmıştır. Yüklemeden önce, grafen sistemi potansiyel enerjisinin minimum ve sabit olması için eşlenik gradyan yöntemi ile sistemin en uygun duruma gelmesi sağlanmıştır. Simülasyon sırasındaki dengesizlikleri önlemek için, tüm durumlarda, 1fs sabit zaman adımı seçilmiştir. Ayrıca bütün MD simülasyonlarda Nose-Hoover termostat ve barostat kullanılmıştır [31]. Grafenin elastisite modülünü belirlemek için, deformasyon kontrol metodu ile tek eksenli çekme testi simülasyonu yapılmıştır. Simülasyonlarda yükleme eksenini (X) boyunca mühendislik gerinim hızı $1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ ve yükleme

durumu kanonik (NVT) ortamında 300 K sıcaklık olarak seçilmiştir. Gerilme-gerinim eğrisini elde edebilmek için her gerinim seviyesine karşılık gelen gerilme değerleri hesaplanmıştır. Gerilme ve gerinim eğrisinin oluşturulmasında Eş. 2 ve Eş. 3, elatisite modülünün (E) belirlenmesinde ise Eş. 4 ve bu eşitlik ile aynı sonucu veren gerilme-gerinim eğrisinin doğrusal kısmının eğiminden faydalanılmıştır [21].

$$\sigma = (1 / (At)) \times (\partial U / \partial \epsilon) \quad (2)$$

$$\epsilon = (l - l_0) / l_0 \quad (3)$$

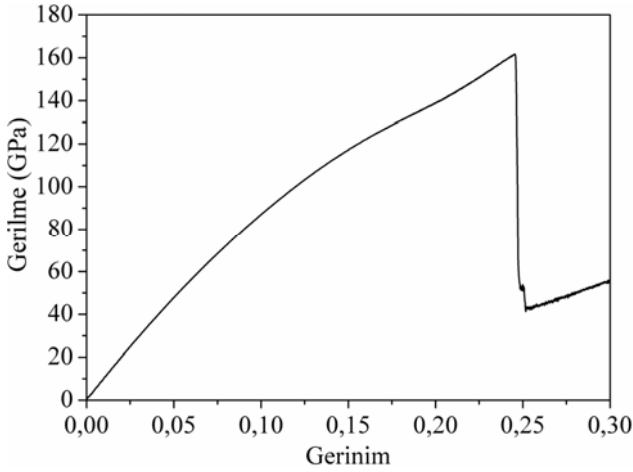
$$E = (1 / (At)) \times (\partial^2 U / \partial \epsilon^2) \quad (4)$$

Bu eşitliklerde; U, A, t, l ve l_0 sırasıyla, gerinim enerjisi, modelin yüzey alanı, grafenin kalınlığı, grafenin son ve başlangıç durumundaki uzunluğudur.

Bu çalışmada ele alınan her bir durum için birbirinden bağımsız üç farklı modelin MD simülasyon sonuçlarının ortalaması alınmış ve ilgili hata değerleri belirtilmiştir. İlk olarak oluşturulmuş hesaplamalı modelin doğruluğunu ortaya koyabilmek adına kusursuz yapıdaki grafenin MD metodu ile mekanik özellikleri çalışılmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Kusursuz yapıdaki grafenin simülasyon sonucu elde edilen değerlerle oluşturulan gerilme-gerinim eğrisi Şekil 2'de, gerinim değerindeki değişmeye bağlı olarak grafenin deformasyon süreci ise Şekil 3'te verilmiştir. Grafenin çekme dayanımı değeri 161 GPa ve buna karşılık gelen kopma gerinimi değeri 0,2455 olarak bulunmuştur, Şekil 2. Ayrıca, gerinim değeri 0,05'e ulaşıncaya kadar gerilme ile gerinim arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmüştür. Bu bölge için 3 nolu eşitlik kullanılarak, grafenin elastisite modülü 1 TPa olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar grafen için deneysel olarak elde edilen [5] 1 TPa elastisite modülü ve 0,25 kopma gerinimi değerlerine oldukça yakındır.

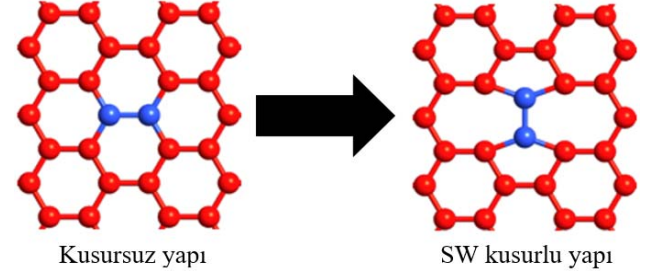


Şekil 2. Kusursuz yapıdaki grafenin gerilme-gerinim eğrisi (Stress-strain curve of defect-free graphene)

Ancak, MD simülasyonu sonucu ile elde edilen çekme gerilmesi değerinin deneysel olarak belirlenen 130 ± 10 GPa [5] değerinden daha büyük olduğu görülmüştür. Bu durum, MD simülasyonda çekme dayanımı değerinin gerinim hızına bağlı olarak değişmesinden kaynaklanmaktadır. Şöyleki, gerinim hızı düşürüldüğünde çekme dayanımının deneysel sonuçlara yaklaştığı bilinmektedir [32].

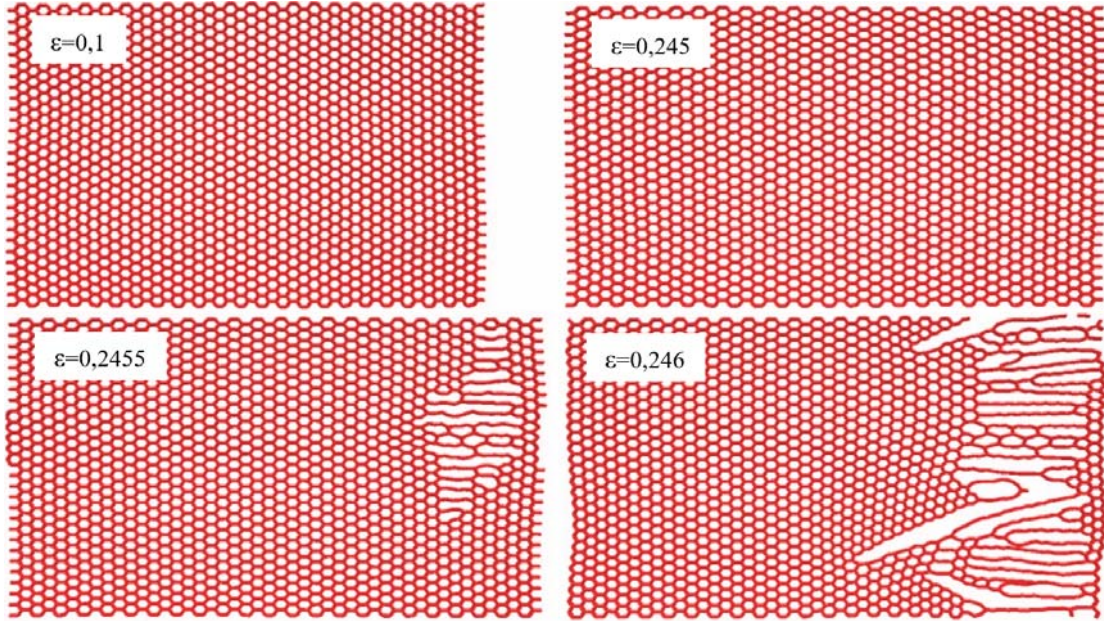
3.1. Rastgele Dağılmış SW Kusuru ve N Katkandırmanın Grafenin Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi (Influence of Random Distribution of SW Defect and N Doping on the Mechanical Properties of Graphene)

Bu kısımda, 2. bölümde belirtilen altı farklı konsantrasyonda N atomu katkılandırılmış ve SW kusurlu grafen incelenmiştir. SW kusuruna ait mavi renk ile ifade edilen kusurlu yapıdaki C atomlarının fiziksel modeli Şekil 4'de verilmektedir.



Şekil 4. SW kusurunun fiziksel modeli (Physical model of the SW defect)

Şekil 5'de, 3.2 bölümünde ele alınan en yüksek konsantrasyon değeri ile aynı olacak şekilde, %6 SW kusuru

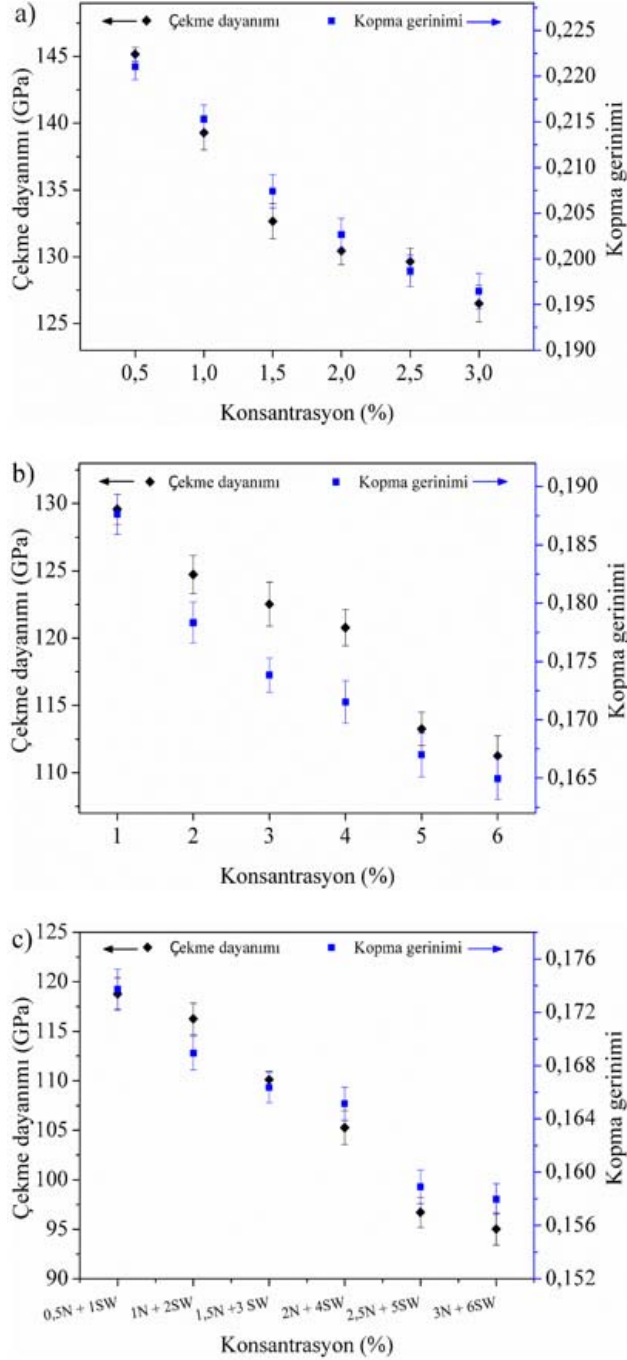


Şekil 3. Farklı gerinim kademelerindeki grafenin deformasyon süreci (Deformation process of graphene at various strain levels)

Tablo 1. Farklı N, SW ve N+SW konsantrasyonlarının grafenin elastisite modülü üzerine etkisi (Influence of different N, SW and N+SW concentrations on the Young's modulus of graphene)

Konsantrasyon	Elastisite Modülü (TPa)	Konsantrasyon	Elastisite Modülü (TPa)	Konsantrasyon	Elastisite Modülü (TPa)
%0,5 N	0,985±0,002	%1 SW	0,950±0,001	%0,5 N+%1 SW	0,948±0,001
%1 N	0,992±0,001	%2 SW	0,904±0,008	%1 N+%2 SW	0,886±0,003
%1,5 N	0,993±0,001	%3 SW	0,863±0,002	%1,5 N+%3 SW	0,850±0,001
%2 N	0,998±0,001	%4 SW	0,821±0,009	%2 N+%4 SW	0,802±0,001
%2,5 N	0,996±0,001	%5 SW	0,775±0,002	%2,5 N+%5 SW	0,726±0,005
%3 N	0,998±0,001	%6 SW	0,743±0,005	%3 N+%6 SW	0,684±0,002

konsantrasyonu ve %3 N atomu katkılandırma konsantrasyonundaki grafenin fiziksel yapısı örnek olarak gösterilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda N atomu katkılandırılması ve SW kusuru bulunmasının grafenin mekanik özelliklerine (elastisite modülü, çekme dayanımı ve kopma gerinimi) etkisi Şekil 6a, c ve Tablo 1'de gösterilmektedir.



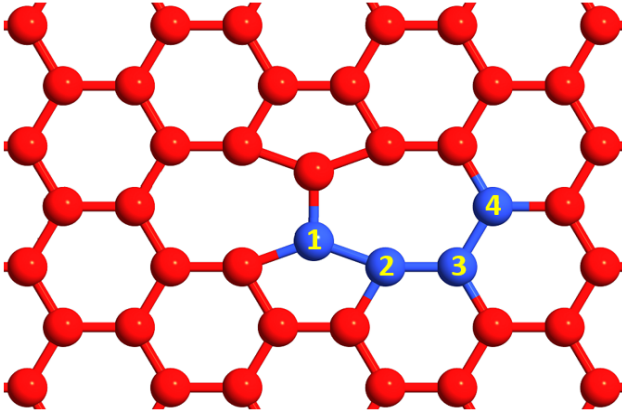
Şekil 6. Farklı a) N b) SW ve c) N+SW konsantrasyonlarının fonksiyonu olarak grafene ait çekme dayanımı ve kopma gerinimi (Tensile strength and failure strain of graphene as function of different (a) N, (b) SW and (c) N+SW concentrations)

MD simülasyonu sonuçlarına göre, N atomu katkılandırmanın ve SW kusurunun grafen içerisindeki konsantrasyonunun artmasıyla grafenin çekme dayanımı ve kopma gerinimi değerlerinin düştüğü gözlenmiştir, Şekil 6a ve b. Grafene yapılan %0,5 konsantrasyonunda N atomu katkılandırmasının çekme dayanımı ve kopma gerinimi değerlerinde sırasıyla %10,2 ve %9,8; %3 N atomu konsantrasyonunun ise bu değerlerde sırasıyla, %21,7 ve %20,2 oranında düşüşe yol açtığı görülmüştür, Şekil 6a. Benzer şekilde, %1 SW kusuru konsantrasyonunda çekme dayanımı ve kopma gerinimi değerlerinde sırasıyla, %19,8 ve %23,6; %6 SW kusuru konsantrasyonunda ise söz konusu değerlerde sırasıyla, %31,1 ve %33 oranlarında düşme görülmüştür. SW kusuru ve N atomu katkılandırmanın birlikte grafen içerisinde yer alması durumunda; %0,5 N ve %1 SW konsantrasyonunda çekme dayanımı ve kopma geriniminde sırasıyla, %26,5 ve %29,3 oranlarında azalma görülmüştür (Şekil 6c). Artan konsantrasyona bağlı olarak kopma gerinimindeki düşüş %1 N ve %2 SW ile %2 N ve %4 SW arasında azalmaktadır, Şekil 6c. %3 N ve %6 SW konsantrasyonuna ulaşıldığında çekme dayanımı ve kopma geriniminin düşüş oranı sırasıyla, %41,2 ve %35,9 olmaktadır. Tablo 1'de farklı konsantrasyondaki SW kusuru ve N atomu katkılandırmanın grafenin elastisite modülü üzerine etkisi verilmektedir. N atomu katkılandırmasının grafenin elastisite modülü üzerinde %1-3 konsantrasyon aralığında etkisinin çok az olduğu, SW kusuru konsantrasyonunun %1'den %6'ya artması durumunda ise grafenin elastisite modülünün doğrusal olarak önemli ölçüde azaldığı görülmektedir (Tablo 1). SW kusuru ve N atomu katkılandırmanın grafenin elastisite modülüne etkisi birlikte incelendiğinde, %0,5 N ve %1 SW konsantrasyonunda elastisite modülü azalma oranı %5,2 olmaktadır. Bu oran %3 N ve %6 SW konsantrasyonunda %31,6 olmaktadır. SW kusuru ve N atomu katkılandırmasının grafen içerisindeki etkisi bu durum için birlikte incelendiğinde N atomunun grafenin çekme dayanımı ve kopma gerinimine etkisinin elastisite modülüne göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

3.2. SW Kusuru İçerisinde Tanımlanmış Belli Bölgelerde N Katkılandırılmasının Grafenin Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi

(Influence of Particular N Doping Sites Defined in SW Defect on the Mechanical Properties of Graphene)

Katkılandırılan N atomları grafen içerisinde ağırlıklı olarak kenarlarda ve yapısal kusurların etrafında bulunur [33]. Buna paralel olarak, N katkılandırmanın SW kusuru içinde olması durumunda Şekil 7'de de görülebileceği gibi dört olasılık mevcuttur. Çalışmanın bu kısmında, bu olasılık durumları için grafenin mekanik özelliklerinin değişimi MD simülasyonları yoluyla sorgulanmış, önceki bölümdeki sonuçlarla da karşılaştırılarak irdelenmiştir. Şekil 8'de %6 SW kusuru konsantrasyonu ve 1. bölgede %3 N atomu katkılandırma konsantrasyonundaki grafenin fiziksel yapısı örnek olarak gösterilmiştir. Dört farklı bölgede, farklı konsantrasyonlarda, SW kusuru içerisinde katkılandırılan N atomunun elastisite modülü, çekme dayanımı ve kopma geriniminin değerleri Şekil 9a-f ve Tablo 2'de belirtilmektedir.

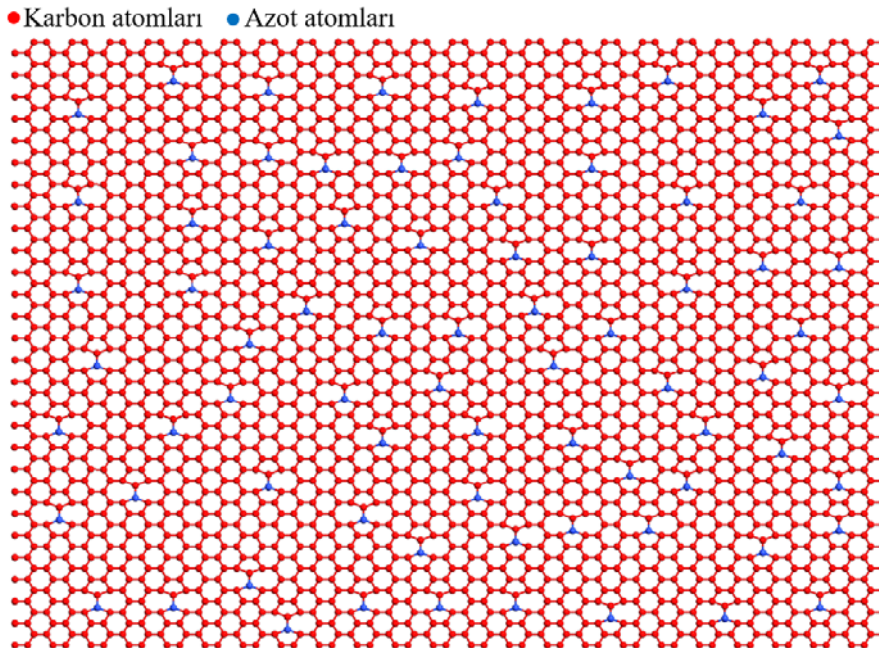


Şekil 7. SW kusuru içerisinde dört farklı bölgede N atomu katkılandırmanın fiziksel modeli
(Physical model of four different N doping sites in SW defect)

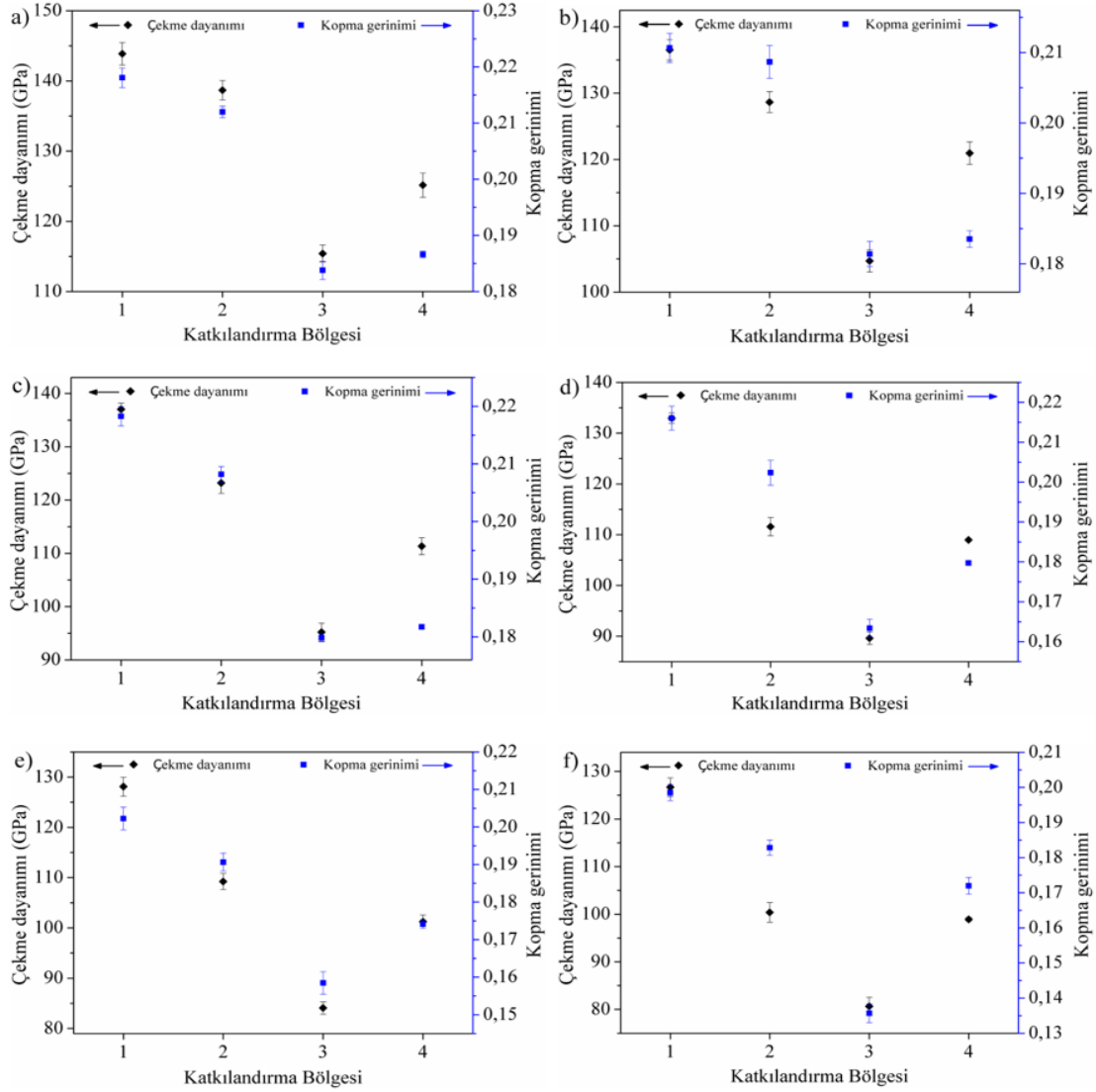
MD simülasyonu sonuçlarına göre, grafenin mekanik özellikleri N atomu katkılandırmanın gerçekleştiği 1. bölgeden 3. bölgeye doğru ilerledikçe kötüleşmektedir. %0,5 N ve %1 SW konsantrasyonunda 1. bölgede elastisite modülü, çekme dayanımı ve kopma gerinimi sırasıyla, 0,949 TPa, 143,873 GPa ve 0,218 değerlerine düşmektedir, Şekil 9a ve Tablo 2. Aynı konsantrasyon miktarında 3. bölgede elastisite modülü, çekme dayanımı ve kopma gerinimi oranları sırasıyla, %8, %28,6 ve %25,3'e kadar düşmektedir, Şekil 9a ve Tablo 2. Söz konusu değerlerin en düşük olduğu %3 N ve %6 SW konsantrasyonunda ise 1. bölgede elastisite modülü, çekme dayanımı ve kopma gerinimindeki azalma oranları sırasıyla, %36,7, %21,6 ve %19,1 olarak belirlenmiştir. 3. bölgede ise söz konusu değerlerdeki azalma oranları sırasıyla %48,5, %50,1 ve %44,8'e ulaşmaktadır. Böylece 1. ve 3. bölgeler arasındaki elastisite modülü, çekme

dayanımı ve kopma gerinimi değişiminin maksimum değerleri sırasıyla, %19,9, %36,3 ve %31,6'dır. İncelenen simülasyon koşullarında, N atomu katkılandırmasının SW kusurunun merkez bölgesinde gerçekleştirilmesi durumunda mekanik özellikler açısından en uygun değerlerin, söz konusu katkılandırmanın SW kusurunun kenar bölgelerinde yapılması durumunda ise mekanik özellikler bakımından en kötü değerlerin elde edildiği görülmüştür. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, Zeng ve arkadaşlarının [23] çalışması ile aynı bölgeleri göstermektedir. SW kusuru içerisinde N atomu katkılandırıldığında dönüşüm enerjisi merkez bölgesinde en düşük değerini ve kenar bölgelerde en yüksek değerini almakta [23] ve buna bağlı olarak mekanik özellikleri etkilenmektedir.

SW kusuru içerisinde belirli bölgelere N atomu katkılandırılması ile rastgele olarak gerçekleştirilen SW kusuru ve N atomu katkılandırmanın grafenin mekanik özelliklerine etkisinin incelenmesinden elde edilen değerler Tablo 1 ve 2'de verilmiştir. Elastisite modülünün 1. bölgenin %2,5 N ve %5 SW konsantrasyon değerine kadar olan kısım dışındaki değerleri ve diğer bütün bölgedeki değerler, rastgele olarak SW kusuru ve N atomunu katkılandırılması durumundaki değerlerden daha düşüktür. Çekme dayanımı değerinde ise 3. bölge dışında elde edilen bütün değerler rastgele olarak gerçekleştirilen durumdan daha yüksektir. Kopma gerinimi değerinde de 3. bölgenin %2 N ve %4 SW ile %3 N ve %6 SW konsantrasyon değerleri arasındaki değerler hariç diğer bütün bölgelerde rastgele olarak gerçekleştirilen durumdan daha yüksektir. Bütün mekanik özellikleri artırması bakımından 1. bölgenin %2,5 N ve %5 SW konsantrasyon değerine kadar olan kısmı rastgele olarak gerçekleştirilen durumlara göre en avantajlı bölge durumudur.



Şekil 8. Grafenin %6 konsantrasyonda SW kusurlarına ve %3 konsantrasyonda 1. bölgede N atomu katkılandırmasına ait fiziksel modeli (Physical model of graphene with 6% concentrations of SW defects and 3% concentrations of N atoms in 1st doping site)



Şekil 9. a) %0,5 N+%1 SW b) %1 N+%2 SW c) %1,5 N+%3 SW d) %2 N+%4 SW e) %2,5 N+%5 SW ve f) %3 N+%6 SW konsantrasyonlarındaki farklı N atomu katkılandırma bölgelerinde grafenin çekme gerilmesi ve geriniminin değişimi (Variation of tensile strength and failure strain of graphene with different N doping sites of (a) 0.5% N+1% SW (b) 1% N+2% SW (c) 1.5% N+3% SW (d) 2% N+4% SW (e) 2.5% N+5% SW and (f) 3% N+6% SW concentrations)

Tablo 2. Artan N+SW konsantrasyonları ile farklı N atomu katkılandırma bölgelerinde grafenin elastisite modülünün değişimi (Variation of Young's modulus of graphene in different N doping sites with increasing N+SW concentrations)

Konsantrasyon	Elastisite Modülü (TPa)			
	1. Bölge	2. Bölge	3. Bölge	4. Bölge
%0,5 N+%1 SW	0,949 ± 0,002	0,938 ± 0,001	0,920 ± 0,002	0,929 ± 0,002
%1 N+%2 SW	0,900 ± 0,002	0,873 ± 0,002	0,844 ± 0,003	0,870 ± 0,003
%1,5 N+%3 SW	0,871 ± 0,005	0,817 ± 0,003	0,772 ± 0,002	0,810 ± 0,002
%2 N+%4 SW	0,842 ± 0,004	0,774 ± 0,004	0,735 ± 0,003	0,762 ± 0,001
%2,5 N+%5 SW	0,712 ± 0,004	0,672 ± 0,003	0,616 ± 0,005	0,660 ± 0,003
%3 N+%6 SW	0,643 ± 0,004	0,617 ± 0,004	0,515 ± 0,003	0,588 ± 0,005

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, MD simülasyon metodu ile SW kusuru ve N atomu katkılandırmanın grafenin mekanik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre: SW kusuru

ve N atomu katkılandırması konsantrasyonu artınca grafenin elastisite modülü, çekme dayanımı ve kopma gerinimi değerleri kademeli olarak azalmaktadır. SW kusuru konsantrasyonu %6'ya kadar arttığında grafenin elastisite modülü, çekme dayanımı ve kopma gerinimi değerleri

sırasıyla %25,7, %31,1 ve %33 olmaktadır. N atomu katkılandırmanın grafenin elastisite modülü üzerinde önemli bir etkisi olmamaktadır. Ancak, %3 konsantrasyona kadar katkılandırma miktarı artırıldığında grafenin çekme dayanımı ve kopma gerinimi değerleri sırasıyla %21,7 ve %20,2 oranlarında artmaktadır. SW kusuru ve N atomu katkılandırmanın grafenin elastisite modülü üzerindeki etkisi çok daha az olmaktadır. Bu durumda grafenin çekme dayanımı ve kopma gerinimi değerleri birbirlerine yakın oranlarda etkilenmektedir. SW kusuru içerisinde farklı bölgelere N atomu katkılandırmaları—içerisinde 1. bölgede gerçekleştirilen katkılandırma grafenin elastisite modülü, çekme dayanımı ve kopma gerinimi değerleri açısından en uygun sonuçları vermektedir. 3. bölgede gerçekleştirilen N atomu katkılandırma en düşük elastisite modülü, çekme dayanımı ve kopma gerinimi değerlerinin oluşmasına yol açmaktadır. Bu nedenle SW kusurunun merkez bölgesi, kenar kısımlara göre daha yüksek elastisite modülü, çekme dayanımı ve kopma gerinimi değerleri sergilemektedir. 1. bölge, %2,5 N ve %5 SW konsantrasyon değerine kadar aynı konsantrasyon değerleri için, rastgele olarak gerçekleştirilen SW kusuru ve N atomu katkılandırmasına göre de daha yüksek elastisite modülü, çekme dayanımı ve kopma gerinimi değerleri göstermektedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. 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), 666-669, 2004.
2. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Katsnelson M.I., Grigorieva I.V., Dubonos S.V., Firsov A.A., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature*, 438, 197-200, 2005.
3. 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, 201-204, 2005.
4. Geim A.K., Novoselov K.S., The rise of graphene, *Nature Materials*, 6 (3), 183-191, 2007.
5. Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J., Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science*, 321 (5887), 385-388, 2008.
6. Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C.N., Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Lett*, 8 (3), 902-907, 2008.
7. Ghosh S., Calzio I., Teweldebrhan D., Pokatilov E.P., Nika D.L., Balandin A.A., Bao W., Miao F., Lau C.N., Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits, *Appl Phys Lett*, 92 (15), 151911, 2008.
8. Cai W.W., Moore A.L., Zhu Y.W., Li X.S., Chen S.S., Shi L., Ruoff R.S., Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition, *Nano Lett*, 10 (5), 1645-1651, 2010.
9. Boukhalov D.W., Katsnelson M.I., Chemical functionalization of graphene with defects, *Nano Lett*, 8 (12), 4373-4379, 2008.
10. Rutter G.M., Crain J.N., Guisinger N.P., Li T., First P.N., Strosio J.A., Scattering and interference in epitaxial graphene, *Science*, 317 (5835), 219-222, 2007.
11. Sepioni M., Nair R.R., Rablen S., Narayanan J., Tuna F., Winpenny R., Geim A.K., Grigorieva I.V., Limits on intrinsic magnetism in graphene, *Phys Rev Lett*, 105 (20), 207205, 2010.
12. Banhart F., Kotakoski J., Krasheninnikov A.V., Structural defects in graphene, *ACS Nano*, 5 (1), 26-41, 2011.
13. Panchakarla L.S., Subrahmanyam K.S., Saha S.K., Govindaraj A., Krishnamurthy H.R., Waghmare U.V., Rao C.N.R., Synthesis, structure, and properties of boron- and nitrogen-doped graphene, *Adv Mater*, 21 (46), 4726-4730, 2009.
14. Wang R., Xu C., Sun J., Gao L., Three-dimensional Fe₂O₃ nanocubes/nitrogen-doped graphene aerogels: nucleation mechanism and lithium storage properties, *Sci Rep*, 4, 7171, 2014.
15. Zhang Y., Ge J., Wang L., Wang D., Ding F., Tao X., Chen W., Manageable N-doped graphene for high performance oxygen reduction reaction, *Sci Rep*, 3, 2771, 2013.
16. Wen Z.H., Wang X.C., Mao S., Bo Z., Kim H., Cui S.M., Lu G.H., Feng X.L., Chen J.H., Crumpled nitrogen-doped graphene nanosheets with ultrahigh pore volume for high-performance supercapacitor, *Adv Mater*, 24 (41), 5610-5616, 2012.
17. Lv R., Li Q., Botello-Méndez A.R., Hayashi T., Wang B., Berkdemir A., Hao Q., Elías A.L., Cruz-Silva R., Gutiérrez H.R., Kim Y.A., Muramatsu H., Zhu J., Endo M., Terrones H., Charlier J.C., Pan M., Terrones M., Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing, *Sci Rep*, 2, 586, 2012.
18. Wang M.C., Yan C., Ma L., Chen M.W., Effect of defects on fracture strength of graphene sheets, *Comput Mater Sci*, 54, 236-239, 2012.
19. Ansari R., Ajori S., Motevalli B., Mechanical properties of defective single-layered graphene sheets via molecular dynamics simulation, *Superl Microstr*, 51 (2), 274-289, 2012.
20. Xiaoyu S., Zuoguang F., Mingtan X., Yuanjie X., Effects of vacancy defect on the tensile behavior of graphene, *Theor Appl Mech Lett*, 4 (5), 051002, 2014.
21. Mortazavi B., Ahzi S., Thermal conductivity and tensile response of defective graphene: A molecular dynamics study, *Carbon*, 63, 460-470, 2013.
22. Mortazavi B., Ahzi S., Toniazzi V., Rémond Y., Nitrogen doping and vacancy effects on the mechanical properties of graphene: A molecular dynamics study, *Phys Lett A*, 376 (12), 1146-1153, 2012.
23. Zeng H., Zhao J., Wei J.W., Hu H.F., Effect of N doping and Stone-Wales defects on the electronic properties of graphene nanoribbons, *Eur Phys J B*, 79 (3), 335-340, 2011.

24. Accelrys Inc. San Francisco, <https://accelrys.com>.
25. Zhao H., Min K., Aluru N.R., Size and chirality dependent elastic properties of graphene nanoribbons under uniaxial tension, *Nano Lett*, 9 (8), 3012-3015, 2009.
26. Plimpton S., Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *J Comp Phys*, 117 (1), 1-19, 1995.
27. Lindsay L., Broido D.A., Optimized Tersoff and Brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene, *Phys Rev B*, 81 (20), 205441, 2010.
28. Shenderova O.A., Brenner D.W., Omeltchenko A., Su X., Yang L. H., Atomistic modeling of the fracture of polycrystalline diamond, *Phys Rev B*, 61 (1), 3877-3888, 2000.
29. Tersoff J., New empirical approach for the structure and energy of covalent systems, *Phys Rev B*, 37 (12), 6991-7000, 1988.
30. Wang Y., Shao Y., Matson D.W., Li J., Lin Y., Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing, *ACS Nano*, 4 (4), 1790-1798, 2010.
31. Hoover W.G., Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, *Phys Rev A*, 31 (3), 1695-1697, 1985.
32. Mortazavi B., Ahzi S., Molecular dynamics study on the thermal conductivity and mechanical properties of boron doped graphene, *Solid State Commun*, 152 (15), 1503-1507, 2012.
33. Wang X., Li X., Zhang L., Yoon Y., Weber P.K., Wang H., Guo J., Dai H., N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia, *Science*, 324 (5928), 768-771, 2009.