



Altıgen bor nitrit/grafen (h-BN/G) düzlemsel hibrit ve heteroyapılarının yapısal, elektronik ve manyetik özelliklerinin incelenmesi ve kusurlar ile fonksiyonelleştirilmiş nanosistemler tasarlanması

Program Kodu: 1001

Proje No: 114F426

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Nurten Akman

Araştırmacı:
Prof. Dr. Cem Özdoğan

NİSAN 2018
MERSİN



ÖNSÖZ

Bu rapor TÜBİTAK 1001-Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı tarafından desteklenen 114F426 nolu araştırma projesinin sonuç raporudur. Bu projenin normal süresi 15/04/2015-15/04/2017 arasında iken alınan 1 yıllık ek süreyle 15/04/2018 tarihinde tamamlanmıştır. Proje ekibi yürütücü, bir araştırmacı ve sonradan projeye dahil olan bir doktora bursiyerden oluşmaktadır. Bu projenin amacı grafen ve altıgen bor nitritten oluşan iki boyutlu hibritlerin yarı iletken teknolojisinde silisyumun yerine kullanılabilirliğini ve bu hibritlerin sahip olduğu manyetik özelliklerle spintronik uygulamalarda gelecek vaad veren yeni bir malzeme olabildiğini araştırmaktır. Ek süreyle projedeki iş paketlerinin çoğu başarıyla tamamlanmış ve çok az bir kısmı ise yakın bir tarihte tamamlanacaktır. Bahsedilen bu bölümler doktora bursiyerinin doktora tez konusunu oluşturmaktadır. Doktora bursiyeri çalışmalarını tamamladığında projede kullanılan sayısal yöntemleri anlama ve kullanma, paralel hesaplama yapabilme ve bilimsel makale yazabilme gibi becerileri kazanmış olacaktır. Proje bütçesinden alınan 1 adet iş istasyonu ve Tübitak-Ulakbim tarafından sağlanan Yüksek Performans ve Grid Hesaplama Merkezi (Truba kaynakları) kullanılarak her türlü nümerik hesaplamalar başarıyla tamamlanmış, analiz ve sonuçların yorumlanması kısmen tamamlanmıştır. İlk iş paketinden elde edilen sonuçlarımızı yayına dönüştürerek uluslararası bir dergide yayımlatmış bulunmaktayız. Diğer iş paketlerinden elde edilen sonuçların yayına dönüştürülme aşaması devam etmektedir. Projemiz Tübitak ve Tübitak-Ulakbim in sağladığı destekle uluslararası literatüre önemli bilgi birikimi sağlamıştır. Projemiz ayrıca bu alanda çalışmasına devam ettirebilecek genc bilim insanı yetişmesine de imkan sağlamıştır. Proje bütçesinden alınan iş istasyonu yeni bilimsel araştırmalarımızı tamamlamamıza olanak verecektir. 3 sene süresince projeye her türlü desteği sağlayan Tübitak ve Tübitak-Ulakbim yönetici ve çalışanlarına teşekkür ederiz.

Proje ile ilgili her türlü bilgi giriş, literatür özeti, kullanılan yöntemler, elde edilen sonuçlar ve bu sonuçların analiz ve yorumlanması alt başlıkları altında ayrıntılı olarak sonuç raporu ana metninde verilmiştir. Ayrıca proje konusu ile ilgili gelecek önerilerimizi yine bu bölümde sunmuş bulunmaktayız. Hazırladığımız bazı şekiller Ekler bölümünde verilmiştir.

İÇİNDEKİLER

Tablo listesi	iii
Şekil listesi	iv
Özet	ix
Abstract	x
Bölüm 1 Giriş	1
Bölüm 2 Literatür Özeti	5
Bölüm 3 Gereç ve Yöntem	9
Bölüm 4 Sonuç, Bulgular ve Öneriler	14
4.1 Saf (kusursuz) GBN hibritler I	14
4.2 Saf (kusursuz) GBN hibritler II	16
4.3 Saf (kusursuz) GBN hibritler III	21
4.4 Bir boşluklu (kusurlu) GBN hibritler I	25
4.5 Bir boşluklu (kusurlu) GBN hibritler II	55
4.6 Bir boşluklu (kusurlu) GBN hibritler III	59
4.7 Çoklu boşluklu GBN hibritler	62
4.8 Öneriler	65
Kaynakça	67
Ekler		

Tablo Listesi

Tablo 4.1.1. Altıgen ve üçgen adacıklı saf GBN hibritlerin oluşum enerjileri....(Akman, 2018)	189
Tablo 4.1.2. Altıgen adacıklı saf GBN hibritlerin spin tercihi, manyetik enerji ve manyetik moment değerleri.	(Akman, 2018) 189
Tablo 4.1.3. C-N veya C-B ağırlıklı bağlarla oluşmuş üçgen adacıklı saf GBN hibritlerinin spin tercihi, manyetik enerji ve manyetik moment değerleri.	(Akman, 2018) 190
Tablo 4.1.4. Sadece C-N veya C-B bağlarla oluşmuş üçgen adacıklı saf GBN hibritlerinin spin tercihi, manyetik enerji ve manyetik moment değerleri.	(Akman, 2018) 190
Tablo 4.2.1. Elmas adacıklı saf GBN hibritlerin spin tercihi, manyetik enerji ve manyetik momentdeğerleri.	18
Tablo 4.2.2. Elmas adacıklı saf GBN hibritlerin oluşum enerjileri.	19
Tablo 4.3.1. Saf hetero ve hetero sandviç sistemlerin spin tercihi, manyetik enerji ve manyetik moment değerleri.	22
Tablo 4.4.1. Üçgen grafen ve üçgen h-BN birleşiminden oluşan bir boşluklu GBN sistemlerin spin tercihi, manyetik enerji ve manyetik moment değerleri.	28
Tablo 4.4.2. Saf $C_{81}B_{45}N_{36}$ ve saf $C_{81}B_{36}N_{45}$ hibritlerinde boşluk oluşum enerjisi.	29
Tablo 4.4.3. Altıgen adacıklı B, C ve N boşluklu GBN hibritlerinin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ve manyetik moment değerleri.	32
Tablo 4.4.4. Altıgen adacıklı GBN sistemleri için boşluk oluşum enerjisi.	32
Tablo 4.4.5. Grafen şablonda üçgen h-BN adacıklı, C-N ağırlıklı bir boşluklu hibritlerin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ve manyetik moment değerleri.	33
Tablo 4.4.6. Grafen şablonda üçgen h-BN adacıklı, C-B ağırlıklı bir boşluklu hibritlerin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ve manyetik moment değerleri.	36
Tablo 4.4.7. Grafen şablonda üçgen h-BN adacıklı C-N ara yüzeyli bir boşluklu hibritlerin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ve manyetik moment değerleri.	39
Tablo 4.4.8. Grafen şablonda üçgen h-BN adacıklı, C-B ara yüzeyli bir boşluklu hibritlerin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ve manyetik moment değerleri.	43

Tablo 4.4.9. H-BN şablonda altıgen grafen adacıktan oluşan bir boşluklu GBN hibritlerinin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ve manyetik moment değerleri.	46
Tablo 4.4.10. H-BN şablonda üçgen grafen adacıktan oluşan, ara yüzeyi C-N ağırlıklı olan, bir boşluklu GBN hibritlerin taban durumlarının spin tercihi, manyetik enerji ve manyetik moment değerleri.	48
Tablo 4.4.11. H-BN şablonda üçgen grafen adacıktan oluşan, ara yüzeyi C-B ağırlıklı olan, bir boşluklu GBN hibritlerin taban durumlarının spin tercihi, manyetik enerji ve manyetik moment değerleri.	51
Tablo 4.4.12. H-BN şablonda üçgen grafen adacıktan oluşan, ara yüzeyinde sadece C-N bulunan, bir boşluklu GBN hibritlerin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ve manyetik moment değerleri.	52
Tablo 4.4.13. H-BN şablonda üçgen grafen adacıktan oluşan, ara yüzeyinde sadece C-B bulunan, bir boşluklu GBN hibritlerinin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ve manyetik moment değerleri.	53
Tablo 4.4.14. Grafen şablonda üçgen h-BN adacıklı GBN hibritlerinde bulunan bir boşluk için oluşum enerjisi.	54
Tablo 4.4.15. H-BN şablonda üçgen grafen adacıklı GBN hibritlerinde bulunan bir boşluk için oluşum enerjisi.	54
Tablo 4.5.1. Grafen şablonda elmas h-BN adacıktan oluşan bir boşluklu GBN hibritlerinin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ve manyetik moment değerleri.	56
Tablo 4.5.2. H-BN şablonda elmas grafen adacıktan oluşan bir boşluklu GBN hibritlerinin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ve manyetik moment değerleri.	58
Tablo 4.5.3. Grafen şablonda elmas h-BN adacıklı GBN hibritlerinde bulunan bir boşluk için oluşum enerjisi.	59
Tablo 4.5.4. H-BN şablonda elmas grafen adacıklı GBN hibritlerinde bulunan bir boşluk için oluşum enerjisi.	59
Tablo 4.6.1. Bir boşluklu hetero ve hetero sandviç düzlemsel hibritlerin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ve manyetik moment değerleri.	61
Tablo 4.6.2. Grafen ve h-BN birleşiminden oluşan G/h-BN hetero yapılarında ve G/hBN/G ile hBN/G/hBN hetero sandviç yapılarında bulunan bir boşluk için oluşum enerjisi.	62



Tablo 4.7.1. Grafen şablonda üçgen ve altıgen h-BN adacıklı GBN hibritlerinde bulunan çift boşluklar.	63
Tablo 4.7.2. H-BN şablonda üçgen ve altıgen grafen adacıklı GBN hibritlerinde bulunan çift boşluklar.	63
Tablo 4.7.3. Grafen şablonda üçgen ve altıgen h-BN adacıklı GBN hibritlerinde bulunan üçlü boşluklar.	64
Tablo 4.7.4. H-BN şablonda üçgen ve altıgen grafen adacıklı GBN hibritlerinde bulunan üçlü boşluklar.	64

Şekil Listesi

Şekil 4.1.1. Saf grafen ve h-BN tabakalar	(Akman, 2018) 191
Şekil 4.1.2. Altıgen adacıklı hibritler	(Akman, 2018) 191
Şekil 4.1.3. Saf grafen, h-BN ve en büyük altıgen adacıklı saf GBN hibritlerin enerji band grafikleri	(Akman, 2018) 191
Şekil 4.1.4. Ağırlıklı C-N veya C-B bağlardan oluşan üçgen adacıklı saf GBN hibritler.	(Akman, 2018) 192
Şekil 4.1.5. $C_{140}B_{10}N_{12}$, $C_{116}B_{21}N_{25}$, $C_{46}B_{56}N_{60}$ ile $C_{46}B_{60}N_{56}$ hibritlerinin enerji band grafiği.....	(Akman, 2018) 193
Şekil 4.1.6. $C_{46}B_{60}N_{56}$ sisteminin spin yoğunluğu grafiği.	(Akman, 2018) 193
Şekil 4.1.7. Sadece C-N veya C-B bağlardan oluşmuş üçgen adacıklı saf GBN hibritler.	(Akman, 2018) 194
Şekil 4.1.8. $C_{126}B_{15}N_{21}$ hibriti ile manyetik $C_{137}B_{15}N_{10}$, $C_{81}B_{36}N_{45}$, $C_{81}B_{45}N_{36}$, $C_{36}B_{60}N_{66}$ ve $C_{36}B_{66}N_{60}$ hibritlerinin enerji band grafikleri.	(Akman, 2018) 195
Şekil 4.1.9. $C_{81}B_{36}N_{45}$ ve $C_{81}B_{45}N_{36}$ hibritleri için spin yoğunluğu grafikleri.	(Akman, 2018) 196
Şekil 4.2.1. Elmas adacıklı saf GBN hibritleri.	17
Şekil 4.2.2. Elmas h-BN adacıklı saf GBN hibritlerinin enerji band ve DOS grafiği.	20
Şekil 4.2.3. Elmas grafen adacıklı saf GBN hibritlerinin enerji band ve DOS grafiği.	20
Şekil 4.2.4. Elmas adacıklı saf GBN sistemlerin projected enerji band ve DOS grafiği. ...	21
Şekil 4.2.5. Saf grafen, saf h-BN ve elmas adacıklı saf GBN hibritlerin enerji bandları. ...	73
Şekil 4.3.1. Saf G/hBN, G/hBN/G ve hBN/G/hBN hetero ve hetero sandviç yapılar.	74
Şekil 4.3.2. Hetero yapı ve hetero sandviçlerin Eband ve DOS grafikleri.	24
Şekil 4.3.3. Hetero yapı ve hetero sandviçlerin projected Eband ve DOS grafiği.	25
Şekil 4.4.1. Saf $C_{81}B_{45}N_{36}$ ve $C_{81}B_{36}N_{45}$ sistemlerinde C, B ve N boşlukları.	27

Şekil 4.4.2. Saf $C_{81}B_{45}N_{36}$ ve saf $C_{81}B_{36}N_{45}$ sistemleri ve bir boşluklu bu sistemlerin enerji band grafikleri.	75
Şekil 4.4.3. Grafen şablonda altıgen h-BN adacıklı B, C ve N boşluklu hibritler.	31
Şekil 4.4.4. Grafen şablonda C-N ağırlıklı, üçgen h-BN adacıklı bir boşluklu hibritler. ...	34
Şekil 4.4.5. Grafen şablonda üçgen h-BN adalı, ara yüzeyi C-N ağırlıklı hibritlerin enerji band grafikleri.	76
Şekil 4.4.6. Grafen şablonda üçgen h-BN adacıklı ve ara yüzeyin C-B ağırlıklı olduğu bir boşluklu hibritler.	37
Şekil 4.4.7. Grafen şablonda üçgen h-BN adalı, ara yüzeyi C-B ağırlıklı hibritlerin enerji band grafikleri.	77
Şekil 4.4.8. Grafen şablonda C-N ara yüzeyli, üçgen h-BN adacıklı bir boşluklu hibritler...	41
Şekil 4.4.9. Grafen şablonda C-B ara yüzeyli, üçgen h-BN adacıklı bir boşluklu hibritler. ...	42
Şekil 4.4.10. Grafen şablonda C-N ara yüzeyli, üçgen h-BN adacıklı bir boşluklu hibritlerin enerji band grafikleri.	78
Şekil 4.4.11. Grafen şablonda C-B ara yüzeyli, üçgen h-BN adacıklı bir boşluklu hibritlerin enerji band grafikleri.	79
Şekil 4.4.12. H-BN şablonda çeşitli boyutta altıgen grafen adacıktan oluşan bir boşluklu GBN hibritler.	45
Şekil 4.4.13. H-BN şablonda çeşitli boyutta üçgen grafen adacıktan oluşan ve ara yüzeyinde ağırlıklı olarak C-N bağlarının bulunduğu bir boşluklu GBN hibritler.	47
Şekil 4.4.14. H-BN şablonda çeşitli boyutta üçgen grafen adacıktan oluşan ve ara yüzeyinde ağırlıklı olarak C-B bağlarının bulunduğu bir boşluklu GBN hibritler.	50
Şekil 4.4.15. H-BN şablonda üçgen grafen adacığının ve ara yüzeyinde ağırlıklı olarak C-N bağlarının bulunduğu bir boşluklu GBN hibritlerin enerji band grafikleri.	80
Şekil 4.4.16. H-BN şablonda üçgen grafen adacığının ve ara yüzeyinde ağırlıklı olarak C-B bağlarının bulunduğu bir boşluklu GBN hibritlerin enerji band grafikleri.	81
Şekil 4.4.17. H-BN şablonda üçgen grafen adacıklı ve ara yüzeyde sadece C-N bağlarının olduğu GBN hibritler.	82

Şekil 4.4.18. H-BN şablonda üçgen grafen adacıklı ve ara yüzeyde sadece C-B bağlarının olduğu GBN hibritler.	83
Şekil 4.4.19. H-BN şablonda üçgen grafen adacıklı ve ara yüzeyde sadece C-N bağlarının olduğu GBN hibritlerinin enerji band grafikleri.	84
Şekil 4.4.20. H-BN şablonda üçgen grafen adacıklı ve ara yüzeyde sadece C-B bağlarının olduğu GBN hibritlerinin enerji band grafikleri.	85
Şekil 4.5.1. Grafen şablonda elmas h-BN adacıklı bir boşluklu hibritler.	86
Şekil 4.5.2. H-BN şablonda elmas grafen adacıklı bir boşluklu hibritler.	87
Şekil 4.6.1. Bir boşluklu G/hBN hetero sistemler.	88
Şekil 4.6.2. Bir boşluklu G/hBN/G hetero sandviç sistemler.	89
Şekil 4.6.3. Bir boşluklu hBN/G/hBN hetero sandviç sistemler.	90
Şekil 4.6.4. B, C ve N boşluklu hetero sistemlerin enerji bandları.	91
Şekil 4.7.1. Grafen şablonda üçgen ve altıgen h-BN adacıktan oluşan GBN hibritlerinde çift boşluklar I.	92
Şekil 4.7.2. Grafen şablonda üçgen ve altıgen h-BN adacıktan oluşan GBN hibritlerindeki çift boşluklar II.	93
Şekil 4.7.3. H-BN şablonda üçgen ve altıgen grafen adacıktan oluşan GBN hibritlerindeki çift boşluklar.	94
Şekil 4.7.4. Grafen şablonda altıgen h-BN adacıktan oluşan hibritlerde üçlü boşluklar.	95
Şekil 4.7.5. H-BN şablonda üçgen ve altıgen grafen adacıktan oluşan GBN hibritlerindeki üçlü boşluklar.	96

Özet

Grafen-altıgen bor nitrit (h-BN) hibrit tabakaların elektronik ve manyetik özellikleri sistematik biçimde analiz edilmiştir. Modellediğimiz hibrit sistemlerden biri grafen ve h-BN fazlarının karışmasından oluşurken diğeri düzlemsel hetero yapı biçimindedir. Karışık fazlı hibrit h-BN (grafen) şablonuna yerleştirilmiş altıgen, üçgen veya elmas grafen (h-BN) adacığında oluşmaktadır. Üçgen adacığın ara yüzeyi ya baskın olarak C-B veya C-N bağlarından oluşmakta yada sadece C-B veya C-N bağları bulunmaktadır. Altıgen ve elmas adacık içeren hibritte ise C-B bağ sayısı C-N bağ sayısına eşittir. Geometri optimizasyon, enerji band ve durum yoğunluğu (DOS) hesaplamalarında kullanılmak üzere k-nokta ağı öncelikle belirlenmiştir. Daha sonra süper hücre örgü vektörleri ve hibritteki atomlar optimize edilmiştir. Nümerik hesaplamalar yoğunluk fonksiyoneli teoremi (DFT) içinde ilk prensipler hesaplamaları kullanılarak yapılmıştır. Değiş tokuş-korelasyon potansiyeli için genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı ve Perdew Wang 91 (PW91) fonksiyoneli benimsenmiştir. Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP, versiyon 5.3) yazılımı ve potansiyel olarak izdüşümlü artırılmış dalga kullanılmıştır (PAW). Saf (kusursuz) hibritler optimize edildikten sonra ara yüzeyde veya şablon bölgesinde VC, VB veya VN olmak üzere bir boşluk oluşturuldu ve kusurlu hibrit tekrar optimize edildi. Ayrıca çok boşluklu kusurlu hibritlerin optimizasyonları da gerçekleştirilmiştir. Altıgen ve elmas adacığı olan saf hibritler manyetik bulunmazken, bir boşluklu bazı hibritler manyetik özellik kazanmakta ve yasak enerji aralıkları azalmaktadır. Ara yüzeyinde veya şablon bölgesinde bir boşluğu olan üçgen adacıklı bazı hibritler de benzer davranışlar sergilemiştir.

Anahtar Kelimeler: altıgen bor nitrit, grafen, hibrit nanotabakalar, heteroyapılar, band aralığı mühendisliği, yoğunluk fonksiyonel kuramı, boşluk, oluşum enerjisi

Abstract

We systematically analyzed the electronic and magnetic properties of graphene-hexagonal boron nitride (h-BN) hybrid nanosheets. We modeled two types of hybrid systems. While one of them is formed from the mixed phases of graphene and h-BN, the other is in the form of lateral heterostructure. The former consists of various sized hexagonal, triangular or diamond graphene (h-BN) island embedded in the h-BN (graphene) hexagonal layout. The bonds at the interface of triangular islands dominantly C-B or C-N types. Besides, we considered a triangular island which connects to the layout by purely C-B or C-N bonds. The number of C-B bonds is equal to that of C-N ones in the hybrid embracing a hexagonal or diamond island. We first obtained the k-points meshes which we utilized in the geometry optimization and the energy band and density of state (DOS) calculations. After that, we optimized the lattice vectors of the supercell and the atoms of the hybrid. Numerical calculations were employed by using the first principles calculations within the framework of density functional theory (DFT). The generalized gradient approximation (GGA) together with the functional Perdew Wang 91 (PW91) approximately renders the exchange-correlation potential. We used the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP, version 5.3) and employed the projected augmented wave (PAW) method. Following the optimization of bare hybrids, we formed a monovacancy (VC, VB and VN) at the interface or in the layout region, and then we re-optimized them. Besides, we optimized various defective hybrids with multiple vacancies. While the bare hybrids having a hexagonal and diamond island are nonmagnetic, some of them acquire magnetic property when they include a monovacancy. The band gap energy of defective hybrids diminishes as well. Some hybrids with a triangular island show similar properties when they have a monovacancy at the interface or in the layout region.

Keywords: hexagonal boron nitride, graphene, hybrid nanosheets, heterostructures, bandgap engineering, density functional theory, vacancy, formation energy



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Yarıiletken endüstrisinde bir bilgisayar elektronik devresineen ucuz maliyetle daha hızlı çalışan çok sayıda transistör yerleştirmek önemli bir konudur. Transistör sayısının artması bir transistörün daha küçük boyutta üretilmesini ve devre elemanları arasında iletişimi sağlayan kabloların daha ince ve küçük yapılmasını gerektirmektedir. Transistör küçülürken gelecekte silikondan transistör yapılması mümkün olmayacağı öngörülmektedir. Bunun bazı nedenleri transistörde kaynak-kanal (source-drain) arası mesafe belli bir değerin altına inince pn eklemının kanalda arızalanması ve kaçak akımına neden olan kusurlar olarak gösterilmektedir. Ayrıca transistör ve kapasitör yapımında dielektrik sabiti yüksek olan malzemelere ihtiyaç duyulur. Silikondan yapılan böyle aygıtlarda dielektrikte olabilecek tünelleme olayı dielektrik kalınlığının belli bir değerin altında olmamasını gerektirir. Bu sınırlamalar bilim insanlarını elektronik endüstrisinde silikonun yerine kullanılabilir yeni malzeme arayışına ve daha ileri teknoloji geliştirmeye itmiştir.

Bir malzemenin bir veya daha çok boyutu bir uzunluk ıskalasına göre küçültülürse nano yapı bir malzeme elde edilmiş olmaktadır. Uzunluk ıskalası elektronik bir nano malzeme için elektronların Fermi dalgaboyu veya ortalama serbest yolu olarak kabul edilmektedir. Fotonik bir malzemede ışığın dalgaboyu ve termal bir malzemede ise fononların ortalama serbest yolu olarak alınmaktadır. Taramalı tünelleme mikroskobunun (STM) 1981 yılında keşfedilmesiyle iletken ve yarıiletkenlerin yüzeyi görüntülenebilmiştir. 1985 yılında atomik kuvvet mikroskobunun (AFM) keşfedilmesiyle sadece iletken ve yarıiletkenlerin değil yalıtkan sistemlerin (polimer, seramik, cam, veya biyolojik sistemler) yüzeyi de görüntülenmeye başlanmıştır. STM ve AFM' nin keşfinden sonra nanoteknolojideki çalışmalar hız kazanmıştır. Günümüze kadar çeşitli yöntemler kullanılarak iki boyutta (kuantum kuyusu, nano tabaka), bir boyutta (nanotel, nanoşerit) ve sıfır boyutta (kuantum noktası, fullerine) nano yapılanma gerçekleştirilmiştir. Nano yapılanma hakkında genel bilgilere (Lindsay, 2010) olarak belirttiğimiz referans kitaptan ulaşılabilir.

Elektronların birbirleriyle, fononlarla ve ışıkla olan etkileşimleri üç boyutlu (3D) sistemlerde ortaya çıkmayan ancak düşük boyutlu sistemlerde kendini gösteren yeni fiziksel olaylara neden olmuştur. İki boyutlu (2D) hetero yapılarda keşfedilen Kuantum Hall Etkisi bu fiziksel olayların öncüsüdür. Bir boyutlu (1D) ve sıfır boyutlu (0D) nano sistemlerde elektron taşınımı



ve parçacıklar arasındaki etkileşimin iletkenliğe olan etkisi 2D ve 3D sistemlerinden tamamen farklıdır. Düşük boyutlu sistemlerde parçacıklar arası etkileşim ve dengede olmayan kuantum taşınımı gibi önemli konuların detaylı bir şekilde tartışıldığı referans kaynak (Brandes, 2000) kaynakça bölümünde verilmiştir. İlk paragrafta belirtilen data sinyallerini daha hızlı ileten daha küçük bilgisayar elektronik devrelerine olan ihtiyaç nanoyapılarla ilgili kuramsal ve deneysel çalışmaların artmasına neden olmuştur.

Nanoyapıların özellikleri kuantum mekanik yasalarıyla anlaşılmaktadır. Bu yapılarda yüzlerce veya binlerce atom olabileceğinden kuantum mekaniğe ek olarak istatistik mekaniğin de işin içine katılması gerekmektedir. Kuantum mekanikte esas olan Schrodinger denklemini çözüp dalga fonksiyonunu bulmak ve dalga fonksiyonundan da istenen fiziksel bilgilere ulaşmaktır. Ancak bu denklemin çözümü en basit sistemler için bile yeterince zor bir iştir. Sistemde birbiri ile etkileşen çok sayıda elektron varsa dalga fonksiyonunu elde etmek çok daha çetrefilli olmaktadır. Schrodinger denkleminde dikkate alınması gereken bir başka konu ise elektronların hissettiği çekirdeklerden kaynaklanan potansiyeldir. Bu karmaşık problemi çözebilmek için Hartree Fock, varyasyonel, perturbatif gibi metotlar sıklıkla kullanılmıştır. Bu metotların en önemli yetersizliği oldukça fazla bilgisayar hesaplama zamanına ihtiyaç duymaları ve bundan dolayı atom sayısı az olan sistemler için kullanılmalarıdır.

Hohenberg ve Kohn 1964 (Hohenberg, 1964) yılında taban durum enerjisini elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazarak Schrodinger denkleminin dalga fonksiyonunun bulunmasına gerek kalmadan da çözülebileceğini ispatlamıştır. Taban durum enerjisini oluşturan terimler dış potansiyel (elektron-çekirdek etkileşimi ve varsa dış elektrik alan veya dış manyetik alandan gelen katkı), kinetik (elektronların) ve elektron-elektron etkileşiminden ibarettir. Burada kinetik ve elektron-elektron etkileşim terimleri sistemden bağımsız olduğu için bu iki terimin toplamı tek bir evrensel fonksiyonel ($F[n(r)]$) ile gösterilir. Enerjinin elektron yoğunluğuna göre değişimi sifıra eşitlenerek doğru elektron yoğunluğu ve taban durum enerjisi elde edilmiş olur. Kohn Sham denkleminde (Kohn, 1965) etkileşen elektronların ve gerçek potansiyelin olduğu bir sistem, birbiriyle etkileşmeyen elektronlardan ve herbir elektronun içinde hareket ettiği (Kohn Sham tek parçacık potansiyeli adı verilen) efektif potansiyelden oluşan sahte bir sisteme dönüşmektedir. Bu efektif potansiyel diğer elektronlardan kaynaklanmaktadır. Gerçek ve sahte sistemler aynı elektron yoğunluğunu kullanırlar ancak taban durum enerjileri farklıdır. Yapılan bu dönüşümle ortaya çıkan Kohn Sham denklemi ihtiyaç duyulan hesaplamaları kolaylaştırmıştır. Bu denklemde elektron-elektron etkileşimi, Coulomb enerji ve değiş tokuş korelasyon enerjisinin toplamından oluşur.

Kohn Sham denkleminin tek bilinmeyenini değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli ($E_{xc}[n(r)]$). Bu denklemdaki diğer terimler ya biliniyor yada etkileşmeyen elektron sisteminin dalga fonksiyonundan kolayca bulunabilmektedir. Kohn Sham denklemleri kendi içinde uyumlu olacak şekilde çözülmeli ki dolu olan elektronik durumlar, denklemleri oluşturmak için kullanılan efektif potansiyelini verecek olan elektron yoğunluğunu üretebilsin. DFT metodunun başarıya ulaşması için Hohenberg Kohn formülasyonunda tanımlanan $F[n(r)]$ ve Kohn Sham denkleminde ortaya çıkan $E_{xc}[n(r)]$ fonksiyonelleri, ki bunlar sisteme ait fiziksel bilgiyi içeren fonksiyonellerdir, için en doğru yaklaşımların yapılması gerekmektedir. Hartree Fock metodu elektron korelasyon etkilerini içermeyen ancak Kohn Sham denkleminde elektronların değiş tokuş ve korelasyon etkileri dahil edilmiştir. Kohn Sham denklemi sahip olduğu bu özelliği ile eksiksizdir. Ayrıca Kohn Sham denklemindeki efektif potansiyel her orbital için aynı iken Hartree Fock denkleminde efektif potansiyel orbitale göre değişmektedir.

Değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli, $E_{xc}[n(r)]$, yaklaşık olarak ifade eden en basit ve kolay yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) olarak bilinmektedir. Bu yaklaşımda sonsuz sayıda elektron (homojen elektron gazı) düzgün ve sürekli dağılımı olan pozitif yüklerin oluşturduğu sonsuz bir uzayda hareket etmektedir. Gerçek sistemlerde elektronlar ve pozitif yükler düzgün dağılmamaktadır. Elektron yoğunluğunun homojen olmayan özelliğini hesaba katabilmek için birbirlerine eklenecek olan değiş tokuş ve korelasyon enerjilerinin elektron yoğunluğunun gradyanını içermesi ve yerel olmaması gerekmektedir. Bizim de bu projede benimsediğimiz bu metoda genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) denilmektedir. LDA düzgün elektron gazı için tam doğru sonuç verirken atomların iyonlaşma enerjisini ve bağlanma (kohesif) enerjisi % 10-20 hata payı ile vermektedir. Bağ uzunluğu ve optimize olmuş geometriyi ise % 1 hata payı ile vermektedir.

GGA yaklaşımı kullanılarak bugüne kadar geliştirilen fonksiyonellerden bazıları şöyledir. Değiş tokuş için Perdew Yang fonksiyoneli (PW86) ve korelasyon için Perdew fonksiyoneli (P86) (Perdew ve Wang, 1986; Perdew, 1986). Bir başka çok kullanılan değiş tokuş ve korelasyon fonksiyonelleri sırasıyla Becke 88 (Becke, 1988) ve Lee, Yang ve Parr (Lee, 1988) olmaktadır. Biz bu projede yine çok kullanılan Perdew Yang 91 (Perdew, 1992) olarak bilinen değiş tokuş ve korelasyon fonksiyoneli tercih ettik. Bu fonksiyoneller değiş tokuş enerjisi yönünden birbirlerine üstünlük sağlayamazken, korelasyon enerjisi bakımından en iyi olan PW91dir (Perdew, 1996). HF ve LDA'nın genelleştirilmiş hali olan yerel spin yoğunluğu yaklaşımı LSA ile karşılaştırıldığında PW91 den bulunan toplam enerji ve atomizasyon enerji deneysel sonuçlarla daha uyumludur. PW91, LSD ye göre katı metallerin örgü sabitini ve yığın (bulk) modülünü daha doğru vermektedir. PW91, atomların değiş tokuş korelasyon



enerjilerini LSD ye göre daha düşük vermektedir. Bu karşılaştırmalar (Perdew, 1996) referansından alınmıştır.

Karbon atomlarının 2D balpeteği örgüsü oluşturmasıyla yarı metal (semi-metal) özellik gösteren ve grafen adı verilen bir malzeme ortaya çıkmaktadır. Bu malzeme bir atom kalınlığında olup karbon atomları güçlü kovalent bağlarla birbirine bağlanırlar. Grafen, 3D grafitin yapıtaşısıdır. Grafiti oluşturan karbon atomlarının dizilimi sp^2 şeklindedir. Grafitin tabakaları arasında zayıf Van der Waals kuvveti etkilidir ve bu tabakalar birbirinden kolaylıkla ayrılabilir. Karbon atomlarının sp^3 biçimli dizilimleriyle elmas adı verilen başka bir 3D kristal yapı ortaya çıkmaktadır. Karbon atomları buckminsterfullerene adı verilen 0D C_{60} yapısını ve karbon nanotüp adı verilen 1D yapıyı da oluşturmaktadır. Grafen oldukça sert, termal iletkenliği yüksek, gazları geçirmeyen, ve büyük akım yoğunluğuna direnebilen bir malzemedir. Oda sıcaklığındaki mobilitesi ve elektron ortalama serbest yolu oldukça yüksektir. Grafende oda sıcaklığında Kuantum Hall Etkisi gözlenmiştir. Grafenin elektron yoğunluğu oldukça yüksektir. Bu özellikler grafeni elektronik uygulamalarda cazip bir malzeme haline getirmektedir. Grafen gibi 2D olan ve örgü yapısı grafene benzeyen başka malzemeler, altıgen bor nitrit (h-BN), geçiş metali dikalkogenidler (TMDCs) gibi, bugüne kadar başarıyla sentezlenmiş ve üzerinde yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Yasak enerji aralığı oldukça yüksek olan h-BN, dielektrik sabiti düşük ve termal iletkenliği yüksek olan bir malzemedir. 3D h-BN, grafen için mükemmel bir alttaştır. Kristal yapısı grafene benzeyen h-BN' in örgü sabiti grafeninkine çok yakın olduğu için bu iki malzemeden 2D hibrit yapılar sentezlenebilmiştir. Karışık fazlı grafen-h-BN 2D hibritleri ve grafen/h-BN 2D hibrit hetero yapılar bu projenin konusunu oluşturmaktadır. Ayrıca 3D grafen/h-BN hetero yapılar literatürde çalışılmıştır.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ÖZETİ

Grafenin 2004 yılında keşfedilmesi (Novoselov, 2004) bilim insanlarını balpeteği örgü yapısına sahip yeni iki boyutlu malzeme arayışına sevk etmiştir. Geçiş metali dikalkogenidler (TMD) (Castellanos-Gomez, 2012), h-BN (Lin, 2012) ve topolojik yalıtkanlar (Zhang, 2009) van der Waals etkileşimiyle oluşmuş tabakalı malzemeler olup üzerinde en çok çalışılan malzemeler olarak karşımıza çıkmaktadır. TMD tabakalı malzeme olmasına rağmen grafen gibi bir atom kalınlığına sahip sistem olarak kabul edilmektedir. Yarımetal grafenin aksine h-BN yasak enerji aralığı $E_g = 5-7$ eV arasında değişen geniş band aralıklı bir yalıtkanır. Grafen ve h-BN farklı elektriksel özelliklere sahip malzemeler olmasına rağmen aralarındaki yapısal benzerlik ve mükemmel yakın örgü uyumu bu iki malzemedeki düzlemsel hibrit, düzlemsel heteroyapı ve katlı heteroyapı oluşturulmasına yol açmıştır. H-BN/grafen katlı heteroyapıların oluşturulmasındaki en önemli neden, grafen tabanlı elektronik aygıtlarda (örneğin alan etkili transistor (FET)) h-BN tabakasını iyi bir yalıtkan alttaş veya kapı ile grafeni birbirinden ayıran yalıtkan ayırıcı (dielektrik) tabaka olarak kullanmak ve bu şekilde FET'in performansını arttırmaktır (Decker, 2011). Düzlemsel grafen-h-BN (BCN) hibritlerinin (Ci, 2010) ve düzlemsel heteroyapı (Liu, 2013) oluşturulmasındaki temel amaç ise iletkenlik ve yalıtkanlık arasında bir ara bileşik elde etmek ve yasak enerji aralığı mühendisliği yapabilmektir. Yapılan araştırmalar bunların mümkün olabileceğini göstermiş ve iki boyutlu malzemelerin teknolojide Silisyumun yerini alabilme ihtimalini artırmıştır.

Desteksiz grafen (Meyer, 2007) ve desteksiz h-BN (Coleman, 2011) mekanik ve sıvı faz soyulma metotlarıyla sentezlenebilmiştir. Bu malzemeler ayrıca kimyasal buhar kaplama (CVD) ve yüzey ayırma teknikleriyle bir metal alttaş üzerine başarıyla büyütülebilmıştır (Kim, 2009; Kim, 2012). Çok yakın bir zamanda iletken grafen ve yalıtkan h-BN birleştirilerek düzlemsel h-BN/grafen heteroyapı sentezlenmiştir (Levendorf, 2012). Aşağıdan yukarıya CVD büyütme tekniği kullanılarak düzlemsel BCN hibriti bir bakır (Cu) alttaş üzerinde başarıyla üretilmiştir (Ci, 2010). Elektron demet ışınlaması kullanılarak C atomları h-BN tabakasındaki bazı B ve N atomlarının yerine geçmiş ve bu şekilde BCN hibriti sentezlenebilmiştir (Wei, 2011). Ayrıca B ve N atomları grafendeki bazı C atomlarının yerine geçmiş ve yine BCN hibriti oluşturulmuştur (Han, 2011). Yukarıda da belirttiğimiz gibi BCN

hibriti üretmekdeki en önemli amaç elektronik özelliği iletkenlikle yalıtkanlık arasında ayarlanabilen yeni bir bileşik bulmaktır.

BCN düzlemsel hibrit yapıları ve G/hBN düzlemsel heteroyapılarının atomik, elektronik ve manyetik özelliklerinin DFT tekniği kullanılarak elde edilmiş analizi literatürde bulunmaktadır. Örneğin DFT metodu ile h-BN/G hetero yapının atomik yapı, elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu gibi elektronik özellikleri değişen h-BN yoğunluğuna göre incelenmiş ve h-BN yoğunluğuna bağlı olarak hetero yapıda yasak enerji aralığı ortaya çıktığı bulunmuştur (Peng, 2012). BNC tabakalarında çeşitli büyüklük ve şekilde G ve h-BN nano bölgeleri oluşturulmuş ve bu hibritlerin yapısal, elektronik ve manyetik özelliklerindeki değişimler ve en kararlı hibrit yapılar DFT metodu yardımıyla ortaya çıkartılmıştır (Manna, 2011). Bu çalışmada elde edilen en çarpıcı sonuç üçgen BN bölgesine sahip grafen tabakasının nano bölgenin geometri ve yoğunluğuna bağlı olarak yarı iletken, metal ve yarı metal gibi özellikler gösterebilmesidir. Çok yakın bir zamanda literatürde yayımlanmış bir DFT çalışmasında bir veya çok tabakalı grafen tabakasında oluşturulan h-BN bölgesinin yoğunluğuna bağlı olarak yasak enerji aralığı ve etkin kütledeki değişimler incelenmiştir (Kaloni, 2014). Literatürde bulunan başka bir yayında ise BNC hibritinin elektronik ve manyetik özellikleri BN bölgesinin geometri ve büyüklüğüne bağlı olarak DFT metodu ile incelenmiş ve BN bölge büyüklüğü arttıkça yasak enerji aralığının beklendiği gibi genişlediği ve üçgen BN bölgesi BNC hibrit yapıların manyetik taban duruma sahip olduğu gösterilmiştir (Xu, 2010). Benzer bir DFT çalışmasında BNC hibritinin elektronik özellikleri sistematik biçimde incelenmiş ve yasak enerji aralığı mühendisliğinin yapılabirliği tartışılmıştır (Zhao, 2012). Grafen ve h-BN sistemlerinden oluşan hibritlerin yapısal kararlılık, elektronik, manyetik ve optik özellikleri DFT metodu kullanılarak ayrıntılı biçimde incelenmiştir (Yamijala, 2013). BNC hibritinin kararlı yapısı ve hibritin zigzag ara yüzeyi tercih ettiği DFT tekniği ile çok yakın bir tarihte ortaya çıkartılmıştır (Gao, 2013). BCN düzlemsel hibritleri hakkında daha detaylı literatür özeti yakın bir zamanda literatürde yayımlanmış bir yayınıımızda verilmiştir (Akman, 2018). Bahsettiğimiz bu yayın proje konusunun bir bölümünü kapsamaktadır.

Altıgen BN tabakasında bulunabilecek kusurlar, bu sistemin elektronik özelliklerini etkilemekte ve teknolojideki uygulama alanlarını belirlemede önemli bir paya sahip olmaktadır. Tek ve çift tabakalı h-BN sistemlerinin sentezlenmesi için tercih edilen deneysel yöntemin sonucu olarak oluşan kusurların oluşum enerjileri ile geçiş enerjileri DFT ile hesaplanmıştır (Wang, 2012). Bor ve azot boşluğu (B_v , N_v) ve tabakadaki iki atom arasına yerleşen bor ve azot atomları (B_i , N_i) bu çalışmada ele alınan başlıca kusur tipleridir. Bu kusurlar, tabakaların yasak enerji aralığı içinde elektronik durumları oluşturduklarından donör

ve alıcı olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Alıcı ve donör kusurların oluşum ve geçiş enerjileri ilk prensipler (first principles) yöntemiyle hesaplanmış ve oldukça yüksek değerler bulunmuştur. Bu yüksek değerler, tek ve çift tabakalı kusurlu (B_i , N_i) h-BN yapılarının n ve p tipi iletkenler olarak kullanılmasının oldukça zor olduğunu söyler. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) benimsenerek DFT ile yapılan bir başka çalışmada (Du, 2009) ise tek tabakalı h-BN yapısında oluşturulan üçgen şeklindeki nano boşluk, nanodot ve antidot olarak adlandırılan boşlukların manyetik özellikleri çalışılmış ve tabakada üretilen bu boşlukların oldukça büyük manyetik moment değerine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca Bor atomları ile bitirilmiş nanodotlar manyetik özellik göstermezken, azot atomları ile bitirilmiş nanodot ve antidotların oda sıcaklığının üstünde kararlı oldukları ve yarımetal gibi davrandıkları bulunmuştur. Yapılan bir deneysel çalışmada CVD metodu kullanılarak tabaka sayısı 2-5 arasında değişen büyük alanlı h-BN filmleri sentezlenmiş ve filmlerin optik ve mekanik özellikleri incelenmiştir (Song, 2010). Filmlerin optik yasak enerji aralığı için 5.5 eV gibi yüksek bir değer elde edilmiş ve elastik modülü ölçülerek düzlem sertliğinin filmde varolan kusurlara bağlı olduğu ve hem elastik modülün hem de film sertliğinin boşluk yoğunluğu ile azaldığı tespit edilmiştir. Benzer bir çalışmada (Li, 2009), h-BN filminin sentezlenmesi esnasında tabakalar arasında kusurların indüklediği yığın hatasının bükülme modülünün azalan tabaka kalınlığı ile artmasına neden olduğu gösterilmiştir.

Bugüne kadar h-BN yapılarındaki noktasal (point) kusurların tipi ve oluşumu kesin olarak belirlenememiştir. Yapılan bir deneysel çalışmada h-BN yapıda B boşluğu gözlenmemiş ve yapının N boşluğunu tercih ettiği ifade edilmiştir (Caretto, 2011). Bazı teorik çalışmalar B boşluğunun N boşluğuna göre daha büyük oluşum enerjisine sahip olduğunu söyleyerek bu deneysel sonuçları desteklemiştir (Orellano, 2001; Azevedo, 2007). Fakat yakın bir zamanda literatürde yayımlanan bir deneysel çalışmada, bir tabakalı h-BN yapısının N boşluğunu değil B boşluğunu tercih ettiği bildirilmiştir (Jin, 2009; Meyer, 2009; Krivanek, 2010; Alem, 2009). Stone-Wales (SW) kusurları olarak adlandırılan topolojik kusurlar, grafenin elektronik özelliklerini ve reaktivitesini değiştirerek karbon nanotüp ve fülerin gibi yapıların oluşumunda önemli bir rol oynamaktadır. Bir süre önce grafen ve h-BN tabakalarındaki SW tipi kusurlar, DFT ve kuvantum Monte Carlo (QMC) yöntemleri ile çalışılmıştır (Ma, 2009). Başka bir DFT çalışmasında ise tek tabakalı h-BN de B yada N atomunun yerine geçen C yada O atomu için oluşum enerjileri hesaplanmış ve tabakanın N atomu yerine O atomunun gelmesini tercih ettiği söylenmiştir (Kökten, 2011). Boşluk kusuru ve yabancı atomun tek tabakalı h-BN yapısında indüklediği manyetizma, tam potansiyel lineerize edilmiş arttırılmış düzlem dalga (FLAPW) metodu kullanılarak çalışılmıştır (Yang, 2010). N boşluğu, yapıda manyetizma indükleyemezken, B boşluğu kendi yakınında bulunan N atomlarının spinlerinin

kutuplanmasına ve metalik özellik göstermelerine neden olmaktadır. Ayrıca yapıya dışarıdan giren N atomunun spini kutuplanırken yine dışarıdan yapıya giren B atomu için bu etkinin çok zayıf olduğu görülmüştür.

Grafene benzeyen tabakalı yapılar hakkında geniş kapsamlı literatür derlemesi mevcuttur (Lin, 2012; Xu, 2013). Stone-Wales kusurları h-BN tabakasında B-B veya N-N bağlarının oluşmasını ister. Bu oluşum termodinamiksel olarak tercih edilmediğinden (Lin, 2012) bu tür kusurlar h-BN sisteminde nadiren gözükmemektedir. Bununla birlikte grafende Stone-Wales kusurlarına sıklıkla rastlandığından bu konu literatürde yoğun biçimde çalışılmıştır (Ma, 2009; Banhart, 2011]. Desteksiz grafende bulunan karbon boşluğu, boşluğun lokalize durumunu ikiye ayırarak grafene manyetik özellik kazandırmıştır (Zhang, 2016). Tek boşluklu grafen topağı ve grafen tabakasını inceleyen başka bir ab initio çalışmasında sistemlerin manyetik özellik kazandıkları ve büyük bir manyetik momente sahip oldukları gösterilmiştir (Valencia, 2017). Başka bir çalışmada ise bir metal alttaş üstüne büyüyen grafen tek boşluğa sahip olduğunda grafen ile alttaş arasındaki etkileşimin arttığı ve manyetizmanın azaldığı ve sonuçta sistemin manyetik özelliğinin ortadan kalktığı belirtilmiştir (Ugeda, 2011). Kusurlu grafen ayrıca uygun bir atomla yüklendiği zaman yakıt hücresi uygulamalarda cazip katalist olarak kullanılabilmesi öngörülmektedir (Yu, 2010).

Bir DFT çalışmasına göre CBN düzlemsel heteroyapıda oluşturulmuş bir ve iki boşluk heteroyapısının ara yüzeyinde bulunmayı tercih etmektedir (Ouyang, 2014). Benzer şekilde CBN düzlemsel heteroyapısının ara yüzeyinde veya grafen ve h-BN bölgelerinde bulunan tek boşluk, çift boşluk ve SW tipli kusurların elektronik ve manyetik özellikleri düzlem dalga potansiyelimsi metodu ile çalışılmıştır (Srivastava, 2013). CBN düşey heterosisteminde h-BN de bulunan tek veya çok boşluğun ve h-BN ile grafen arasında bulunan bir metal atomun hetero yapının yapısal ve elektronik özelliklerine olan etkileri incelenmiş ve B boşluğunun grafene p tipi iletkenlik ve N boşluğunun ise n tipi iletkenlik kazandırdığı anlaşılmıştır (Park, 2014). CBN hibrit nano şeritin elektronik özellikleri DFT metodu ile incelenmiş ve SW kusurunun n tipli CBN metal-oksit-yarıiletken alan etkili transistör (MOSFET) şeriti üstündeki etkileri dengede bulunmayan Green fonksiyonu formalizmi ile araştırılmıştır (Chanana, 2014). Bir spin kutuplu DFT çalışmasında boşluk gibi kusurların BC₂N tabakasının kararlılığını ve elektronik özelliklerini nasıl etkilediği tartışılmıştır (Barbosa, 2010). İlk prensipler hesaplamaları kullanılarak boşluk ve yerli atomun yerine geçen yabancı atomun CBN süper örgü ve CBN nanotüpünün ara yüzeyinde bulunurken daha kararlı oldukları ve bu yapılarda ortaya çıkan yarı metalik özelliğın artan kusur yoğunluğuna rağmen devam ettiği anlaşılmıştır (Pruneda, 2012).

BÖLÜM 3

GEREÇ VE YÖNTEM

Çok atomlu saf ve kusurlu grafen, h-BN ve GBN karışık fazlı 2D hibrit ve G/h-BN 2D hibrit hetero yapılarımızın yapısal, elektronik ve manyetik özelliklerini DFT metodunu kullanarak sistematik biçimde analiz ettik. Bölüm 1 Girişte de belirttiğimiz gibi DFT metodu Schrodinger denklemini için alternatif çözüm sunar. Herhangi bir çok cisim problemi için Hamiltonyen H aşağıdaki gibidir.

$$-\sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - e^2 \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|},$$

burada toplam çekirdek sayısı P ve toplam elektron sayısı ise N olan bu sistemde \vec{R}_I her bir çekirdeğin koordinatını ve \vec{r}_i ise her bir elektronun koordinatını göstermektedir. Ayrıca Z_I ve M_I çekirdek yükünü ve kütesini vermektedir. Zamandan bağımsız Schrodinger denklemini ise

$$H \Psi_n(\vec{R}, \vec{r}) = E_n \Psi_n(\vec{R}, \vec{r}),$$

olup E_n enerji özdeğerleri ve $\Psi_n(\vec{R}, \vec{r})$ bu enerji özdeğerlerine karşılık gelen dalga fonksiyonlarıdır. Kütleleri büyük olan çekirdekler kütleleri küçük olan elektronlara göre daha yavaş hareket ettikleri için Born Oppenheimer yaklaşımı (adiyabatik yaklaşım olarak da bilinir) ile çekirdek hareketi ile elektron hareketi birbirinden ayrılır ve sadece elektronlar için yazılmış bir Schrodinger denklemini elde edilir. Elektronik Hamiltoniyen aşağıdaki gibidir.

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - e^2 \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}.$$

Bu denklemde birinci terim elektron kinetik enerjisini (T), ikinci terim elektron-çekirdek etkileşimini ve varsa diğer dış etkileri (V_{ext}) ve üçüncü terim ise elektron-elektron etkileşimini (V_{e-e}) ifade eder. Çok cisim etkileri V_{e-e} elektron elektron etkileşimi içinde bulunur. V_{e-e} etkileşimi, klasik elektrostatik enerji (Hartree enerji olarak ta bilinir), değiş tokuş enerji ve korelasyon enerji olmak üzere üç terimden oluşur. V_{e-e} enerjisine en büyük katkı Hartree teriminden gelir ve bu terim eksiksiz olarak hesaplanabilir. İkinci büyük katkısı değiş tokuş

enerjisi sağlar ve bu enerji Hartree Fock metodu ile yine eksiksiz olarak hesaplanabilir. Bununla birlikte nümerik hesaplamaların uzun sürmesi sebebiyle değiş tokuş enerji pratik uygulamalarda yaklaşık olarak bulunur. V_{e-e} ye en küçük katkıyı sağlayan korelasyon enerjisi hesaplaması en zor olan terimdir.

DFT metodu Hohenberg-Kohn teoremine dayanmaktadır. Hohenberg-Kohn teoremi kısaca şunu ifade eder: Sistemin toplam enerjisini veren taban durum elektron yoğunluğu aynı zamanda elektron-çekirdek etkileşimi olan V_{ext} terimini de verir. Taban durum elektron yoğunluğu sistemin tüm elektronik özelliklerini vermektedir. Bu teoremde enerji, elektron yoğunluğunun $(n(\vec{r}))$ fonksiyoneli olarak tanımlanır. Tanımlanan bu enerji fonksiyonelinin minimum değeri taban durum enerjisini verir. Enerji fonksiyoneli $E[n]$ ise

$$E[n] = T[n] + V_{e-e}[n] + V_{ext}[n]$$

şeklindedir. İkinci aşamada bir evrensel $F[n]$ fonksiyonu tanımlanır ve bu evrensel fonksiyon $T[n]$ ve $V_{e-e}[n]$ terimlerinin toplamından oluşur. Bu durumda enerji fonksiyoneli $E[n]$

$$E[n] = F[n] + V_{ext}[n]$$

şekline dönüşür. Evrensel $F[n]$ fonksiyoneli herhangi bir çok cisim sistemi için kullanılabilirken, sistemdeki çekirdek ve çekirdek koordinatları hakkında bilgileri içeren $V_{ext}[n]$ sisteme özel olan terimdir. Üçüncü aşamada birbiriyle etkileşen çok elektronlu bir sistem, efektif bir potansiyel içinde hareket eden etkileşimsiz elektronlardan oluşan sahte bir sisteme dönüştürülür. Etkileşimi içermeyen bu sahte sistem için Hamiltonyen

$$H = T_s[n] + V_s[n]$$

şeklindedir. Bu sahte sistem için yazılan Schrodinger denklemi, esasen Kohn Sham denklemi denir, her elektron için kendi içinde uyumlu olana kadar çözülür ve taban durum elektron yoğunluğu elde edilir. Kohn Sham denklemi

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(r) \right) \varphi_i(r) = \epsilon_i \varphi_i$$

biçiminde olup i indisi bu sahte sistemde bulunan herhangi bir elektron için kullanılmıştır. Gerçek ve sahte sistemler aynı taban durum elektron yoğunluğunu kullandıkları için sahte sistemden bulunan taban durum elektron yoğunluğu gerçek sistemin taban durum enerjisini de verecektir. $T_s[n]$ anlaşılacağı üzere etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisi ve $V_s[n]$ ise efektif potansiyeldir ve şu şekilde tanımlanır

$$V_s[n] = V_{ext}[n] + V_{e-e}[n] + V_{xc}[n].$$

Burada $V_{xc}[n]$ değiş tokuş korelasyon potansiyeline karşılık gelmektedir. Bu durumda etkileşimli sistem için tanımladığımız $F[n]$ evrensel fonksiyoneli şöyle yazılır.

$$F[n] = T_s[n] + V_{e-e}[n] + V_{xc}[n]$$

Kohn Sham denkleminin tek bilinmeyeni değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli. Bu fonksiyoneli yaklaşık olarak ifade eden LDA ve GGA gibi yaklaşımlar geliştirilmiştir. Biz nümerik hesaplamalarımız için GGA olanı tercih ettik. Literatürde GGA benimsenerek yazılmış çeşitli $V_{xc}[n]$ fonksiyonelleri bulunmaktadır. Bu projede nümerik hesaplamalar PW91 olarak bilinen fonksiyonel kullanılmıştır.

Geometri optimizasyonu, elektronik ve durum yoğunluğu (DOS) hesaplamaları için **the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP, version 5.3)** isimli yazılımı kullandık (Kresse, 1996 a ve b). Bir katıda elektron atom yakınından geçerken kinetik enerjisi artacağından dalga fonksiyonunda hızlı osilasyonlar görülür. Bu elektron atomlar arasında kalan bölgede ise neredeyse serbestmiş gibi hareket edeceğinden dalgafonksiyonu bu bölgede çok yumuşak biçimde değişir. Dalgafonksiyonunun bu özellikleri nümerik hesaplamaları zorlaştırmaktadır. The projected augmented wave (PAW) method olarak bilinen teknikte dalgafonksiyonu iki parçaya ayrılır. Bir atomu merkezinde bulunduran bir küre içinde (augmentation bölgesi) dalga fonksiyonlar kısmi dalgalar biçiminde yazılır. Küre dışında ise (ara bölge) dalgafonksiyonları yerine kullanılmak üzere zarf fonksiyonları tanımlanır. Zarf fonksiyonları ve kısmi dalgalar küre sınırında birbirine eşitlenir. Ana fikri kısaca bu şekilde olan PAW metodunu (Blochl, 1994; Kresse, 1999) bizde hesaplamalarımızda benimseyerek kullandık.

Herbiri 9x9 boyutunda olan balpeteği şeklinde altıgen örgüye sahip grafen ve h-BN için model yapılar oluşturduk. Saf grafen ve saf h-BN nano tabakalarının taban durum geometrilerini bulduktan sonra grafen tabakada çeşitli büyüklüklerde altıgen, üçgen veya

elmas şekilli h-BN adacık içeren karışık fazlı düzlemsel GBN hibrit sistemleri modelledik ve optimizasyonla taban durum geometrileri bulduk. Benzer şekilde h-BN tabakada çeşitli büyüklüklerde altıgen, üçgen veya elmas şekilli grafen adacık içeren karışık fazlı düzlemsel GBN hibrit sistemleri modelledik ve optimizasyonla taban durum geometrileri bulduk. Ayrıca çeşitli boyutta G/h-BN düzlemsel hetero sistemleri oluşturup bu sistemlerin taban durum geometrilerini ortaya çıkardık. Taban durumu belirlenmiş tüm hibrit sistemlerimizin ara yüzeyinde (şablon ile adacık sınırı ve hetero sistemlerde grafen ve h-BN sınırı) bir C, B veya N atomu çıkartarak bir boşluklu üç farklı hibrit sistemleri modelledik ve benzer şekilde bu sistemlerin de taban durum geometrilerini ortaya çıkardık. Ayrıca grafen bölgesinde ve grafen adacığında bir C atomu çıkartarak iki farklı bir boşluklu hibrit yapılar tanımladık ve optimizasyonla taban durum geometrileri elde ettik. Son olarak h-BN bölgesinde ve adacığında bir B ve N atomu çıkartarak dört farklı bir boşluklu hibrit yapılar oluşturduk ve sistemlerin relaksasyonundan taban durum bilgilerine ulaştık. Taban durumlarını bulduğumuz herbir bir boşluklu sistemin ara yüzeyinde ve grafen ve h-BN bölgelerinde benzer şekilde bir atom daha çıkartarak iki boşluklu hibritleri modelledik ve optimizasyonla onlarında taban durum bilgilerini elde ettik. Bu işlemi daha sonra üç boşluklu hibrit sistemleri için tekrarladık. Hibrit nanotabakalar ve hetero sistemler için z yönünde iki yapı arasındaki etkileşimi engelleyebilmek için 14 Å boşluk bıraktık. Kendi içinde uyumlu hesaplamalarda herbir iterasyon için (sistemin anlık taban durumunun bulunduğu) the conjugate-gradient (CG) algorithm olarak bilinen algoritma kullanılmıştır. Kinetik enerji limiti ve düzlem dalga baz seti PAW potansiyelleriyle belirlendi. Nümerik hesaplamalarımızda simetri üstüne sınırlama koymadık. Brillouin bölgesi Γ merkezli Monkhorst-Pack ızgarası kullanılarak örneklendi. Orbitalerin kısmi doluluk oranları için iki farklı metot kullandık.

1) Methfessel-Paxton (MP) metodu (Methfessel, 1989): toplam enerjisi daha doğru verdiği için, simir genişliğini 0.1 eV olarak geometri optimizasyonu ve band yapı hesaplamaları için tercih ettik.

2) k nokta ağı yakınsaması için yapılan kendi içinde uyumlu hesaplamalar, enerjetikler ve kendi içinde uyumlu olmayan DOS hesaplamaları için Blochl düzeltmeli tetrahedron metodu (Blochl, 1994) tercih edildi.

Geometri relaksasyonunda kullanılacak olan optimum k nokta ağını elde etmek için kendi içinde uyumlu hesaplamalarda iki toplam enerji arasındaki farkın 10 meV/atom değerinin altında olmasına dikkat ettik. Optimum k nokta ağının bulunmasından sonra hibrit tabakaların geometrileri kendi içinde uyumlu hesaplamalarla optimize edildi. Hibritin atomlarıyla birlikte altıgen örgünün örgü vektörleri de optimize edildiği için kB birimindeki toplam dış basınç hem grafen ve h-BN için hemde hibrit sistemler için oldukça küçük bulundu. Geometri



relaksasyonundan sonra sistemlerin toplam enerjisini ve yük yoğunluğunu elde etmek için statik kendi içinde uyumlu hesaplamalar yapıldı. Enerji yakınsaması için belirlediğimiz kriter 10^{-5} eV ve herbir atom üstündeki toplam kuvvet için seçtiğimiz kriter ise 0.01 eV/atom olmuştur. Geometri optimizasyonunda kullandığımız k nokta ağının boyutunu 3 katına (bazı sistemler için 4 katına) çıkartarak DOS hesaplamalarını tamamladık. Band yapısı ve DOS hesaplaması, statik kendi içinde uyumlu hesaplamadan bulunan yük yoğunluğu kullanılarak kendi içinde uyumlu olmayacak yöntemle yapıldı. Herbir hibritin taban durumu ve manyetik momenti bulunurken spin kutupsuz (NSP) ve spin kutuplu (SP) hesaplamalar yapılmıştır. Manyetik sistemlerle ilgili nümerik hesaplamalar için eşdoğrusal, SP DFT kullanılmıştır.

Nümerik hesaplamalarımızı proje bütçesinden aldığımız bir adet iş istasyonunu ve TÜBİTAK-Ulakbim yüksek performans ve grid hesaplama olanaklarını (Truba kaynakları) kullanarak tamamladık. Tübitak ve Tübitak Ulakbim e sonsuz teşekkür ederiz.

BÖLÜM 4

SONUÇ, BULGULAR VE ÖNERİLER

Bu bölümde projenin kapsadığı düzlemsel hibritlerin nümerik hesaplamalarından elde edilen sonuçların özeti verilecektir. Bu çalışmada üç farklı saf düzlemsel hibrit modellenmiştir. Aşağıda verilen bölüm 4.1de altıgen ve üçgen adacıklı saf (kusursuz) GBN hibritlerinden bahsedilmiştir. Bölüm 4.2de ise elmas adacıklı düzlemsel saf GBN hibritlerinin elektronik ve manyetik özellikleri tartışılmıştır. Son olarak bölüm 4.3te grafen ve h-BN malzemelerinden oluşturduğumuz düzlemsel saf hetero yapılar ve saf hetero sandviç yapılar tartışılmıştır. Bölüm 4.1de bahsedilen hibritlerde bir, iki ve üç boşluk oluşturduktan sonra nümerik hesaplamalar tamamlanmış ve iki ve üç boşluklu olanların ön analiz sonuçları elde edilmiştir. Bir boşluğun bu hibritlerin elektronik ve manyetik özelliklerine olan etkileri etraflıca tartışılmıştır. Bölüm 4.2 ve 4.3te bahsedilen hibritler tek boşluk içerdiğinde ilgili nümerik hesaplamalar tamamlanmış ve ön analiz sonuçları elde edilmiştir. Proje konusuyla ilgili önerilerimizi bu bölümün sonunda vereceğiz. Ayrıntılı analizler (yasak enerji aralığının en doğru biçimde hesabı gibi) çok yakın bir tarihte tamamladıktan sonra sonuçları yayına dönüştürüp uluslararası dergilerde yayımlatacağız. Bazı şekiller Ekler bölümünde bulunmaktadır.

4.1 Saf (kusursuz) GBN hibritler I

Toplam 162 atomlu (birim hücre: 9x9 boyutlu) grafen altıgen örgü PAW potansiyeli ve PW91 fonksiyoneli kullanılarak DFT yöntemiyle optimize edildi. Benzer şekilde aynı metod kullanılarak toplam 162 atomlu h-BN altıgen örgünün optimizasyonu yapıldı. Grafen altıgen örgüde çeşitli büyüklüklerde altıgen ve üçgen şekilli h-BN adacıklar tanımlanarak GBN model hibritler oluşturuldu ve tüm hibritlerin taban durum geometrileri belirlendi. Ayrıca h-BN altıgen örgüde çeşitli büyüklüklerde altıgen ve üçgen geometrili grafen adacıkları oluşturularak GBN hibritleri tanımlandı ve bu sistemlerin de taban durum geometrileri belirlendi. Oluşturulan üçgen adacıkların ara yüzleri baskın olarak C-B (veya C-N) bağlarından veya tamamen C-B (veya C-N) bağlarından oluşmaktadır. Bu bölümde analiz edilen toplam GBN hibrit sayısı 32dir. Bu hibritlerin kararlılığı, elektronik ve manyetik özellikleri detaylı bir şekilde incelendi ve elde edilen sonuçlar uluslararası bir dergide yayımlandı (Akman, 2018).

Bu projeden çıkan ilk yayınlımızda verilen Şekil 1 (Şekil 4.1.1) saf grafen ve saf h-BN nanotabakasının taban durum geometrisini göstermektedir. Şekil 2 (Şekil 4.1.2) de ise grafen şablonda oluşturulmuş altıgen şekilli h-BN adacıkları (üst panel) verilmiş olup adacık boyutu soldan sağa gidildikçe büyümektedir. Optimize edilmiş bu hibritlerin h-BN adacığındaki B ve N sayısı birbirine eşittir. Aynı şeklin alt panelinde ise h-BN şablonunda oluşturulmuş soldan sağa doğru boyutu büyüyen altıgen şekilli grafen adacıkları görülmektedir. Optimize olmuş bu yapıların h-BN şablonundaki B ve N sayısı yine birbirine eşittir. Şekil 3 (Şekil 4.1.3) te saf grafen ve en büyük altıgen h-BN adacıklı saf GBN hibriti yanyana ve bunların altında ise saf h-BN ile en büyük altıgen grafen adacığına sahip saf GBN hibritinin enerji band grafikleri verilmiş ve adacığın yasak enerji aralığına olan etkisine dikkat çekilmiştir. Şekil 4 (Şekil 4.1.4) panel I ve II de grafen şablonunda tanımlanmış çeşitli büyüklükte üçgen şekilli h-BN adacıkları ile oluşturulmuş saf GBN hibritlerinin taban durum geometrileri verilmektedir. Panel I deki hibritlerin ara yüzünde baskın olan bağlanma şekli C-N iken panel II de verilenlerde C-B dir. Aynı şekil panel III ve panel IV de h-BN şablonda tanımlanmış üçgen şekilli grafen adacıkları ile oluşturulan saf GBN hibritlerinin taban durum geometrileri sunulmuştur. Benzer şekilde panel III deki sistemlerin ara yüzündeki baskın olan bağlanma C-N iken panel IV de verilenlerde C-B bağları C-N e baskın çıkmaktadır. Şekil 5 (Şekil 4.1.5) te manyetik özellik göstermeyen $C_{140}B_{10}N_{12}$ ve $C_{116}B_{21}N_{25}$ hibritlerinin ve manyetik özelliği olan $C_{46}B_{56}N_{60}$ ile $C_{46}B_{60}N_{56}$ hibritlerinin enerji band grafikleri verilmiştir. Burada üçgen boyutunun ve ara yüzdeki atomlar arasındaki bağlanma tercihinin hibritin elektronik özelliğine olan etkisine dikkat çekilmiştir. Şekil 6 (Şekil 4.1.6) da ise $C_{46}B_{60}N_{56}$ hibriti için çizilen spin yoğunluğu grafiği görülmektedir. Bu şekle göre spin yoğunluğu üçgen adacıkta kendini göstermekte ve manyetik moment ara yüzdeki C atomlarından kaynaklanmaktadır. Şekil 7 (Şekil 4.1.7) panel I ve II de grafen şablonda tanımlanan üçgen h-BN adacığı ile oluşmuş saf GBN sistemlerin taban durum geometrileri bulunmaktadır. Panel III de ise üçgen grafen ile üçgen h-BN birleşiminden oluşan iki farklı saf GBN hibritinin optimize yapıları verilmiştir. Panel IV ve V de h-BN şablonda tanımlanan üçgen şekilli grafen adacıkları ile elde edilen optimize GBN hibritleri gösterilmiştir. Bu şekilde verilen her bir hibritin ara yüzündeki atomlar arası bağlanma tamamen C-N (panel I, panel III soldaki hibrit, ve panel IV) veya tamamen C-B (panel II, panel III sağdaki hibrit, ve panel V) şeklindedir. Şekil 8 (Şekil 4.1.8) de manyetik davranış göstermeyen $C_{126}B_{15}N_{21}$ hibriti ile manyetik $C_{137}B_{15}N_{10}$, $C_{81}B_{36}N_{45}$, $C_{81}B_{45}N_{36}$, $C_{36}B_{60}N_{66}$ ve $C_{36}B_{66}N_{60}$ hibritlerinin enerji band grafikleri birlikte verilmiştir. Son olarak Şekil 9 (Şekil 4.1.9) da $C_{81}B_{36}N_{45}$ ve $C_{81}B_{45}N_{36}$ hibritleri için spin yoğunluğu grafikleri gösterilmiştir. Spin yoğunlukları üçgen adacıkta kendini göstermiş ve manyetik moment yine ara yüzdeki C atomlarından kaynaklanmıştır. Ara yüzünde C-N bağları olan $C_{81}B_{36}N_{45}$ hibritinde spin yoğunluğu daha önemli çıkmıştır.

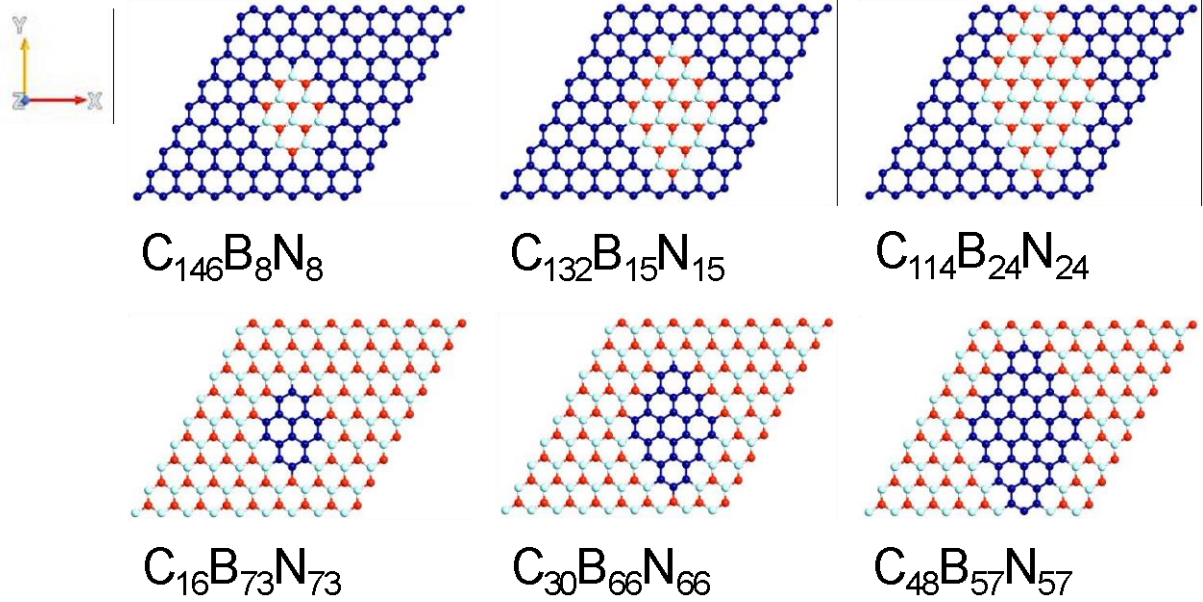
Bu yayında verilen Tablo 1 (Tablo 4.1.1) de hibritler için hesaplanan formasyon enerjileri eV biriminde verilmiştir. Formasyon enerjisi hesaplamak için yayında verilen denklem (4) kullanılmıştır. Bulunan formasyon enerji değerlerine göre hibritlerin kararlılığı tartışılmıştır. Tablo 2 (Tablo 4.1.2) de ise altıgen adacığa sahip hibritlerin (Şekil 2 (Şekil 4.1.2)de verilenler) manyetik enerji, yasak enerji aralığı ve manyetik moment değerleri verilmiştir. Şekil 4 (Şekil 4.1.4) te verilen hibritler için hesaplanan manyetik enerji, yasak enerji aralığı ve manyetik momentler Tablo 3 (Tablo 4.1.3) de bulunmaktadır. Son olarak Tablo 4 (Tablo 4.1.4)de, Şekil 7 (Şekil 4.1.7) deki hibritler için hesapladığımız manyetik enerji, yasak enerji aralığı ve manyetik moment değerlerini özetlemiş bulunmaktayız.

Sonuç raporuna eklediğimiz bu ilk yayınımda toplam 32 saf (kusursuz) hibritin kararlılığı, elektronik ve manyetik özellikleri sistematik biçimde tartışılmış ve bu sistemlerle ilgili gelecek beklentilerimiz yayının son bölümünde verilmiştir. Bu bölümde bahsettiğimiz tüm Şekil ve Tablolara, analiz ve yorumlara bu yayından ulaşılabilir.

4.2 Saf (kusursuz) GBN hibritler II

Altıgen grafen (h-BN) örgüde çeşitli büyüklüklerde elmas şekilli h-BN (grafen) adacık tanımlandı ve her bir sistemin spin kutuplu ve spin kutupsuz toplam enerjileri DFT yöntemiyle bulundu. Geometri optimizasyonu yapılırken birim hücredeki atomlar ve birim hücre vektörleri optimize edilerek toplam dış basınç için oldukça küçük değerler bulundu ve taban durum geometrileri en doğru şekilde ortaya çıkartıldı. Taban durum geometriler belirlendikten sonra DOS ve enerji band hesaplamalar tamamlandı. Doktora bursiyeri tarafından yürütülen bu bölümü ilgilendiren hibritlerdeki B ve N sayısı altıgen şekilli adacıklarla tanımlanan hibritlerde olduğu gibi yine birbirine eşittir. Şekil 4.2.1de elmas şekilli adacığı olan saf (kusursuz) GBN hibritlerin taban durum geometrileri verilmektedir. Bu şeklin üst panelinde grafen şablonunda tanımlanmış ve soldan sağa gidildikçe boyutu büyüyen h-BN elmas adacıkları ile oluşturulmuş GBN hibritleri sunulmuştur. Alt panelde ise h-BN şablonunda oluşturulmuş ve soldan sağa doğru gidildikçe boyutu artan elmas grafen adacığı içeren saf GBN hibritleri bulunmaktadır. Tablo 4.2.1 de her bir GBN sistemi için nümerik hesaplamalardan elde ettiğimiz taban durumun spin tercihi, spin kutupsuz toplam enerji ile spin kutuplu toplam enerji arasındaki fark olan ΔE , manyetik moment değeri ve yasak enerji aralığı verilmiştir. Yasak enerji aralığı eV biriminde ve manyetik moment ise Bohr magneton cinsindedir. Yayınımda (Akman, 2018) manyetik enerji olarak tanımladığımız ΔE tablolarda meV biriminde verildi. Bu projede düzlemsel tabakalar için hesaplanan ΔE değeri 10 meV den küçük ise o hibritin spin kutupsuz taban durumu tercih ettiğini kabul ettik. Aksi halde, yani ΔE

≥ 10 meV ise, ilgili hibritin spin kutuplu taban durumunda olacağını benimsedik. Negatif değer alan ΔE , hibritin spin kutupsuz taban durumunda olduğuna işaret eder.



Şekil 4.2.1. Elmas adacıklı saf GBN hibritleri. Üst panelde grafen şablonda tanımlanan h-BN elmas adacıkları ve alt panelde h-BN şablonda tanımlanan grafen elmas adacıkları verilmiştir. Kartezyen koordinat sistemi ise en üst solda bulunmaktadır. Koyu mavi C, açık mavi B ve kırmızı N atomuna karşılık gelmektedir.

Tablo 4.2.1 de görüldüğü üzere spin kutupsuz toplam enerji ile spin kutuplu toplam enerji arasındaki fark ΔE oldukça küçüktür. Elmas adacıklı hibritlerin tamamı spin kutupsuz taban durumu tercih etmiştir. Bu sonuç altıgen adacıklı GBN hibritlerinde de mevcuttur. Altıgen adacıklı GBN hibritlerinde olduğu gibi grafen şablonda oluşturulmuş elmas h-BN adacığının boyutu arttıkça yani şablondaki C toplam atom sayısı azaldıkça yasak enerji aralığı E_g artmaktadır. Benzer şekilde h-BN şablonda tanımlanan elmas grafen adacığının boyutu arttıkça yani B ve N toplam sayıları azaldıkça yasak enerji aralığı E_g azalmaktadır. Buradan çıkarttığımız ilk sonuç adacık geometrisi altıgen ve elmas olduğunda yani B ve N sayıları birbirine eşit olduğunda yasak enerji değeri azalan C sayısı ile birlikte sistematik olarak artmasıdır. İkinci çıkarttığımız sonuç ise adacık geometrisi altıgen ve elmas olduğunda saf GBN hibritlerinin manyetik özelliğe sahip olmamasıdır. Daha detaylı tartışma ve kesin yasak enerji aralığı değerleri hazırlayacağımız yayında ve doktora bursiyerin tezinde verilecektir. Elmas adacıklı saf hibritler için hesapladığımız formasyon enerji sonuçlarını Tablo 4.2.2de sunduk. Formasyon enerji değerlerini hesaplamak için projeden çıkan (Akman, 2018) de verdiğimiz (4) nolu denklemleri kullandık.

$$\begin{aligned}
E_{f_{\min}} &= (E_{h-BN@G} + (Y + Z) \mu[C_{bulk}]) - (EG_{162} + Y \mu[B_{atom}] + Z \mu[N_{atom}]) \\
E_{f_{\max}} &= (E_{h-BN@G} + (Y + Z) \mu[C_{atom}]) - (EG_{162} + Y \mu[B_{bulk}] + Z \mu[N_{bulk}]) \\
E_{f_{\min}} &= (E_{G@h-BN} + Y \mu[B_{bulk}] + Z \mu[N_{bulk}]) - (EhBN_{162} + (Y + Z) \mu[C_{atom}]) \\
E_{f_{\max}} &= (E_{G@h-BN} + Y \mu[B_{atom}] + Z \mu[N_{atom}]) - (EhBN_{162} + (Y + Z) \mu[C_{bulk}])
\end{aligned} \tag{4.2.1}$$

EG_{162} ve $EhBN_{162}$ 162 atomlu saf grafen ve saf h-BN toplam enerjidir. μ kimyasal potansiyel, Y ve Z ise ilgili atom sayılarıdır. Bu denklemlerden ilk ikisi grafen şablonunda tanımlanan h-BN elmas adacığının oluşturduğu GBN hibritinin minimum ve maksimum formasyon enerjilerini son ikisi ise h-BN şablonunda tanımlanan grafen elmas adacığının oluşturduğu GBN hibritinin minimum ve maksimum formasyon enerjilerini vermektedir. Tablo 4.2.2de adacığın atom başına düşen minimum ve maksimum formasyon enerjileri de sunulmuştur. Bahsettiğimiz yayınímızda C, B ve N atomlarının aynı birim hücre içinde hesaplanmış toplam enerjisi ve bulk C, B ve N elementlerinin atom başına düşen enerjileri (cohesive yani bağlanma enerjisi) tarafımızca hesaplanmış ve sonuçlar verilmiştir. Formasyon enerji değerlerinden çıkarttığımız bazı sonuçlar şöyledir. Bu hibritler tipik olarak endotermik rekasyonlarla oluşmaktadır. Ancak bununla birlikte C, B ve N atomlarının durumlarına göre ekzotermik reaksiyonlarla da bu hibritlerin oluşması olasıdır. Uygun deneysel koşullar altında bu hibritlerin sentezlenmesi mümkündür. Negatif çıkan formasyon enerjiler adacık büyüdükçe daha da küçülmektedir. Pozitif çıkan formasyon enerjiler ise adacık büyüdükçe daha da artmaktadır. Bu durumda adacık boyutu arttıkça hibritler daha kararlı oluyor sonucu çıkmaktadır.

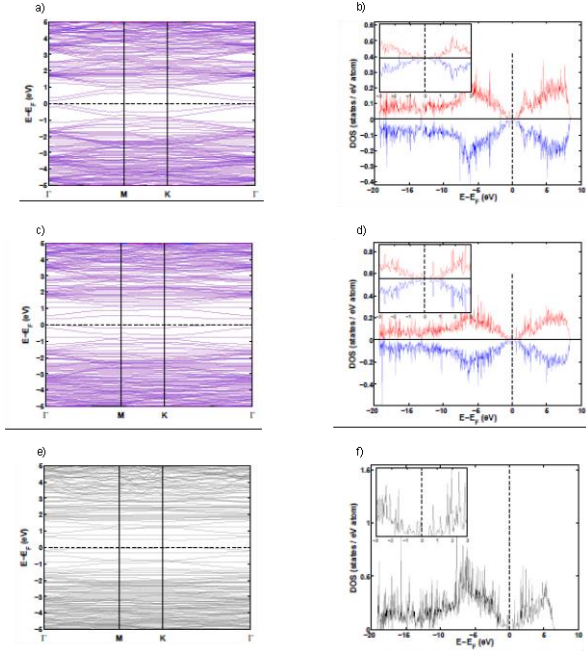
Tablo 4.2.1. Elmas adacıklı saf GBN hibritlerinin nümerik hesaplamalardan elde edilen taban durumun spin tercihi, manyetik enerji ΔE (meV), manyetik moment μ (μ_B) ve yasak enerji aralığı E_g (eV). NSP spin kutupsuz anlamında kullanılmıştır.

GBN sistemi	Taban durumun spin tercihi	ΔE (meV)	μ (μ_B)	E_g (eV)
$C_{146}B_8N_8$	NSP	0.10	-	0.17
$C_{132}B_{15}N_{15}$	NSP	2.90	-	0.36
$C_{114}B_{24}N_{24}$	NSP	-2.90	-	0.49
$C_{16}B_{73}N_{73}$	NSP	-0.40	-	2.13
$C_{30}B_{66}N_{66}$	NSP	-0.10	-	1.19
$C_{48}B_{57}N_{57}$	NSP	0.40	-	0.65

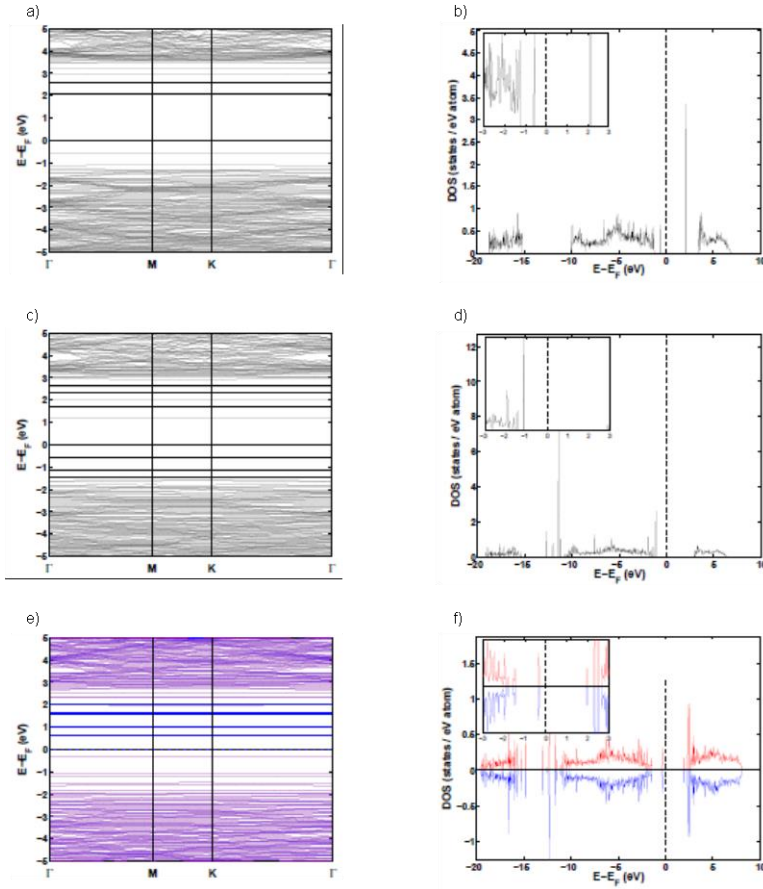
Grafen şablonlu ve h-BN adacıklı toplam 3 tane olan saf GBN hibritlerin nümerik hesaplamalarından elde edilen enerji band ve DOS grafikleri Şekil 4.2.2de verilmiştir. Ayrıca h-BN şablonlu ve grafen adacıklı toplam 3 tane olan saf GBN hibritlerin nümerik hesaplamalarından elde edilen enerji band ve DOS grafikleri Şekil 4.2.3de verilmiştir. Şekil 4.2.2 ve 4.2.3de sol sütunda verilen Eband grafiklerinde sıfır noktasından geçen yatay kesikli çizgi Fermi enerjisidir. Sağ sütunda verilen DOS grafiklerinde sıfır noktasından geçen dikey kesikli çizgi yine Fermi enerjisidir. Fermi enerjisine yakın bulunan durumlar DOS grafikleri içinde büyütülmüş olarak verilmiştir. Bazı hibritler için verilen spin kutuplu Eband ve DOS grafiklerinde spin yukarı elektronlar kırmızı renk ile spin aşağı olanlar ise mavi renk ile gösterilmiştir. Bu iki grafik bu sistemlerin taban durumunun spin kutupsuz olması gerektiğine işaret etmektedir ve bu nedenle bu raporda verilmiştir. Bu hibritlerin yük yoğunluğu ve spin yoğunluğu grafiklerini hazırlayacağımız yayında veya bursiyerin doktora tezinde vereceğiz. Grafen şablonda oluşturulan elmas h-BN adacıklı saf GBN sistemleri için elde edilen projected enerji band grafikleri ve h-BN şablonda bulunan elmas grafen adacıklı saf GBN sistemlerine ait projected DOS grafikleri Şekil 4.2.4de gösterilmektedir. Bu grafiklerden görüldüğü üzere Fermi seviyesine yakın bulunan orbitaller π karakterlidir.

Tablo 4.2.2. Elmas adacıklı saf GBN hibritlerinin formasyon enerjileri. $E_{f,min}$ ve $E_{f,max}$ minimum ve maksimum formasyon enerji değerleridir. N, şablonda oluşturulan adacıkdaki toplam atom sayısıdır. 2-4. satırlarda şablon grafen iken adacık h-BN ve 5-7. satırlarda şablon h-BN iken adacık grafen malzemedir. 4. ve 5. sütunlarda adacıkdaki atom başına düşen minimum ve maksimum formasyon enerji değerleri verilmiştir.

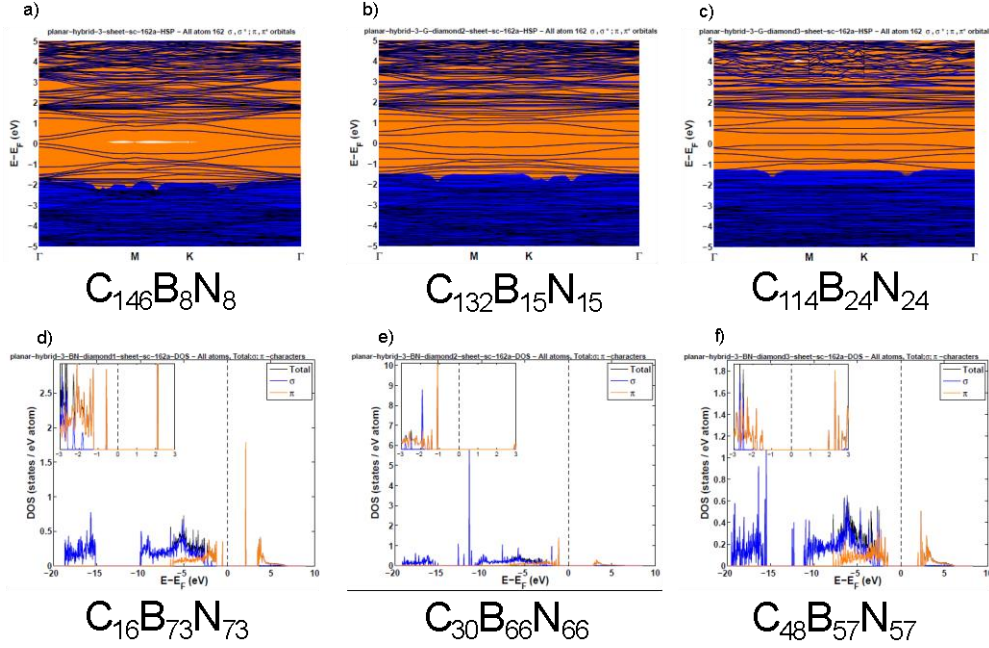
Hibrit	$E_{f,min}$ (eV)	$E_{f,max}$ (eV)	$E_{f,min}/N$ (eV)	$E_{f,max}/N$ (eV)
$C_{146}B_8N_8$	-109.351	113.395	-6.834	7.087
$C_{132}B_{15}N_{15}$	-207.355	210.295	-6.912	7.010
$C_{114}B_{24}N_{24}$	-334.095	334.145	-6.960	6.961
$C_{16}B_{73}N_{73}$	-102.229	120.518	-6.389	7.532
$C_{30}B_{66}N_{66}$	-193.582	224.068	-6.453	7.469
$C_{48}B_{57}N_{57}$	-311.652	356.588	-6.493	7.429



Şekil 4.2.2. Elmas h-BN adacıklı saf GBN hibritlerin enerji band ve DOS grafikleri.



Şekil 4.2.3. Elmas grafen adacıklı saf GBN hibritlerin enerji band ve DOS grafiği.



Şekil 4.2.4. a)- c) grafen şablonda elmas h-BN adacıklı hibritler için projected (iz düşümlü) enerji band grafikleri. d)- f) h-BN şablonda elmas grafen adacıklı hibritlerin projected DOS grafikleri. Mavi renk σ orbitallerini ve kahverengi renk π orbitallerini göstermektedir.

Saf grafen ve grafen şablonda h-BN elmas adacıklı saf GBN sistemleri ile saf h-BN ve h-BN şablonda grafen elmas adacıklı saf GBN sistemlerinin enerji bandları Şekil 4.2.5te bir arada gösterilmiştir. Yarı metal saf grafen tabaka elmas h-BN adacık içerdiğinde yasak enerji aralığı ortaya çıkmakta ve adacık genişledikçe yasak enerji aralığı da genişlemektedir. Yalıtkan saf h-BN tabaka elmas grafen adacık içerdiğinde hibrit yarı iletken gibi davranıyor ve grafen elmas boyutu arttıkça yasak enerji aralığı azalmaktadır. Şekil 4.2.5 Ekler bölümünde verilmiştir.

4.3 Saf (kusursuz) GBN hibritler III

Bu projede ele aldığımız grafen ile h-BN malzemelerinden oluşan üçüncü tip düzlemsel saf hibrit tabakası grafen/h-BN (G/hBN) hetero yapı, grafen/h-BN/grafen (G/hBN/G) ve h-BN/grafen/h-BN (hBN/G/hBN) hetero sandviç yapı biçimindedir. Bu bölümde modellediğimiz hetero yapıların ve tüm hetero sandviç yapıların spin kutuplu ve spin kutupsuz nümerik hesaplamalarını DFT yöntemiyle tamamladık. Diğer saf hibrit sistemlerinde olduğu gibi geometri optimizasyonu yapılırken birim hücredeki atomlar ve birim hücre vektörleri optimize edilerek toplam dış basınç için oldukça küçük değerler bulundu ve böylece taban durum geometrileri en doğru şekilde ortaya çıkartılmış oldu. Modellediğimiz tüm hetero yapıların ve

hetero sandviç yapıların taban durum geometrileri Şekil 4.3.1de verilmiştir. Şekil 4.3.1 Ekler bölümünde verilmiştir.

Şekil 4.3.1 a)da gösterilen $C_{24}B_8N_8$ sistemi G/hBN hetero yapısı olup bu yapının iki kat büyütülmüş hali ($C_{48}B_{16}N_{16}$) Şekil 4.3.1 b)de verilmiştir. Şekil 4.3.1 c)de ise G/hBN/G olarak sıralanan $C_{48}B_8N_8$ hetero sandviç sistemi ve Şekil 4.3.1 d)de bu sistemin iki katına çıkartılmış hali olan $C_{96}B_{16}N_{16}$ sistemi verilmiştir. Son olarak Şekil 4.3.1 e) ve f)de hBN/G/hBN sıralaması ile verilen $C_{16}B_{24}N_{24}$ hetero sandviç sistemi ve onun iki katına çıkartılmış $C_{32}B_{48}N_{48}$ yapısının optimize edilmiş taban durum geometrileri bulunmaktadır. Bu sistemler için k-yakınsaması (k-convergence) hesaplamasından bulduğumuz k-örnekleme şu şekildedir. $C_{24}B_8N_8$ ve $C_{48}B_{16}N_{16}$ hetero yapıların geometri optimizasyonları k-nokta sayıları $3 \times 3 \times 1$ ve $4 \times 4 \times 1$ alınarak yapıldı. $C_{48}B_8N_8$ ve $C_{96}B_{16}N_{16}$ hetero sandviçlerin k-yakınsama hesaplamasından bulunan k-nokta sayıları $4 \times 5 \times 1$ ve $4 \times 4 \times 1$ bu sistemlerin geometri optimizasyonunda kullanılmıştır. Son olarak $C_{16}B_{24}N_{24}$ ve $C_{32}B_{48}N_{48}$ hetero sandviçlerin geometri optimizasyonları $3 \times 4 \times 1$ ve $4 \times 4 \times 1$ k-nokta sayıları kullanılarak yapılmıştır. Şekil 4.3.1 b), d) ve f)de iki kat büyütülmüş hetero yapı ve hetero sandviç sistemlerinde bir boşluk oluşturulup benzer nümerik hesaplamalar tamamlandı. Boşluklu hibritler aşağıda verilecek olan bölümlerde anlatılacaktır.

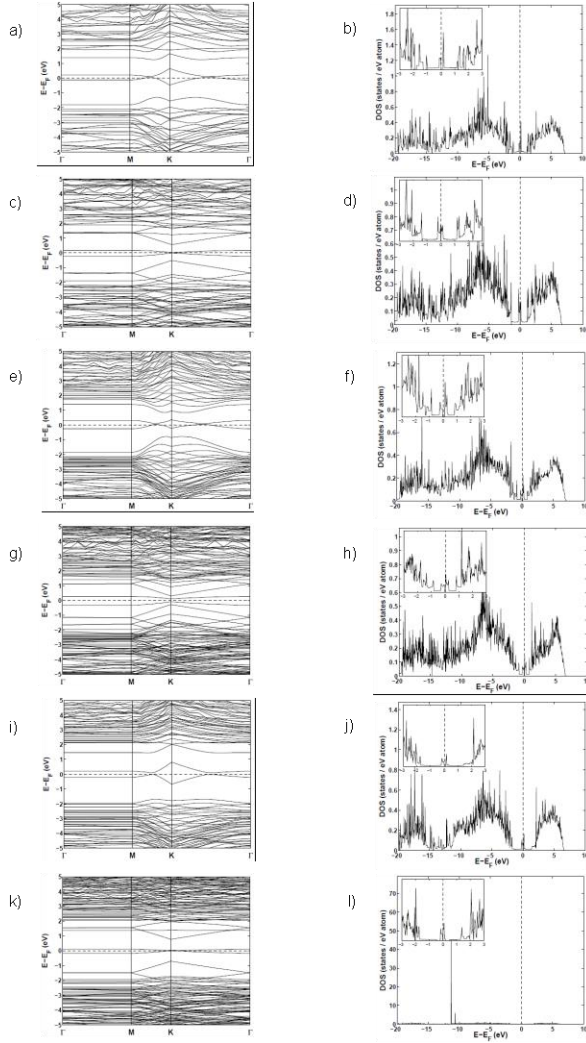
Tablo 4.3.1. Saf (kusursuz) hetero yapı ve hetero sandviç yapılar. ΔE (meV) manyetik enerji, μ (μ_B) manyetik moment ve E_g (eV) ise yasak enerji aralığıdır. NSP spin kutupsuz anlamında kullanılmıştır.

Hetero Hibrit Sistemler	Taban durumun spin tercihi	ΔE (meV)	μ (μ_B)	E_g (eV)
$C_{24}B_8N_8$	NSP	-0.10	-	Metal
$C_{48}B_{16}N_{16}$	NSP	0	-	0.037
$C_{48}B_8N_8$	NSP	-10	-	Metal
$C_{96}B_{16}N_{16}$	NSP	-6.2	-	0.20
$C_{16}B_{24}N_{24}$	NSP	-0.1	-	0.14
$C_{32}B_{48}N_{48}$	NSP	-0.9	-	0.03

Tablo 4.3.1de tüm hetero hibrit sistemlerimiz için DFT metodunu kullanarak bulduğumuz bazı sonuçları verdik. Bu tabloda verilen ΔE değerleri bize modellediğimiz hetero yapıların spin kutupsuz taban durumda bulunmayı tercih ettiğini söylemektedir. Tablodan da görüldüğü

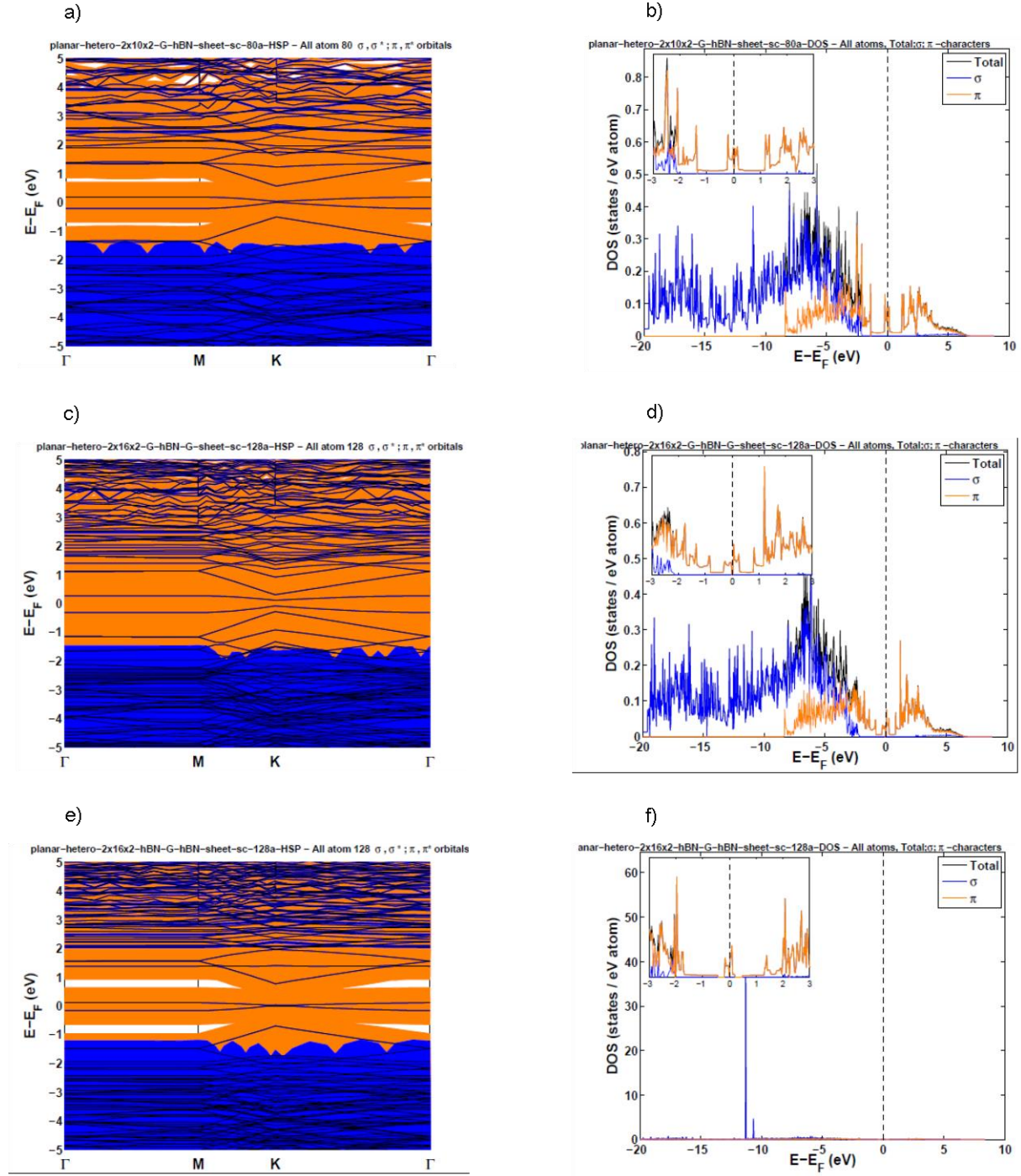
üzere en küçük G/hBN ve G/hBN/G heteroları hariç diğer hetero hibritler yarı iletken bulunmuştur. Yasak enerji aralığının daha hassas hesabı yakın bir zamanda yapacağımız analizlerle yapılacaktır. Bununla birlikte çıkan ilk sonuçlara göre hBN/G/hBN hetero sandviçin boyutu arttıkça yasak enerji aralığı değeri azalmaktadır. Ayrıca G/hBN ve G/hBN/G hetero sistemin boyutu arttıkça bu sistemler metalden yarı iletkene dönüşmektedir. Grafen ve h-BN birleşiminden oluşan düzlemsel heteroların elektronik özellikleri bölüm 4.1 ve 4.2de bahsedilen karışık fazlı düzlemsel hibritlerin elektronik özellikleriyle karşılaştırması yapılmıştır. Buna göre altıgen ve elmas adacıklı düzlemsel GBN hibritlerinin yasak enerji aralığı (Akman, 2018) düzlemsel heterolarinkine göre daha büyüktür. Bununla birlikte düzlemsel heteroların yasak enerji aralığı üçgen adacıklı GBN tabakalarinkine göre daha büyük çıkmaktadır. Üçgen adacıklı GBN hibritlerinin pek çoğu zaten metalik özellik göstermiştir (Akman, 2018).

Şekil 4.3.2de bu projede analiz ettiğimiz tüm G/hBN, G/hBN/G ve hBN/G/hBN düzlemsel hetero ve hetero sandviç sistemler için hesapladığımız enerji band ve DOS grafikleri verilmiştir. Sıfır noktasından geçen Fermi enerjisi Eband grafiklerinde yatay kesikli çizgi ile ve DOS grafiklerinde ise düşey kesikli çizgi olarak gösterilmiştir. Fermi enerjisine yakın olan durumlar büyütülmüş olarak DOS içinde ayrıca verilmiştir. Eband ve DOS nümerik hesaplamalarında kullandığımız k-örnekleme şu şekilde olmuştur. G/hBN ve bu yapının iki katına karşılık gelen sistem için sırasıyla 9x9x1 ve 12x12x1 kullanıldı. G/hBN/G ve bunun iki katına çıkartılmış sistem için 9x12x1 ve 12x12x1 k-örneklemeleri kullanıldı. Son olarak hBN/G/hBN ve bunun iki katına karşılık gelen sistem için sırasıyla 9x12x1 ve 9x9x1 k-örnekleme kullanıldı.



Şekil 4.3.2. a) ve b) $C_{24}B_8N_8$ hetero yapının, c) ve d) $C_{48}B_{16}N_{16}$ hetero yapının, e) ve f) $C_{48}B_8N_8$ hetero sandviçin, g) ve h) $C_{96}B_{16}N_{16}$ hetero sandviçin, i) ve j) $C_{16}B_{24}N_{24}$ hetero sandviçin, k) ve l) $C_{32}B_{48}N_{48}$ hetero sandviçin Eband ve DOS grafiği.

$C_{48}B_{16}N_{16}$, $C_{96}B_{16}N_{16}$ ve $C_{32}B_{48}N_{48}$ hetero sistemleri için nümerik hesaplamalardan bulunan projected (izdüşümlü) enerji band (Proj Eband) ve projected (izdüşümlü) DOS (Proj DOS) grafikleri Şekil 4.3.3te verilmiştir. Sigma orbitallerini mavi renk ile ve Pi orbitallerini kahverengi renk ile gösterdik. Projected Eband ve projected DOS grafiklerine ayrı ayrı bakıldığında Fermi enerjisine yakın olan durumların (orbitallerin) π karakterli olduğu görülmüştür.



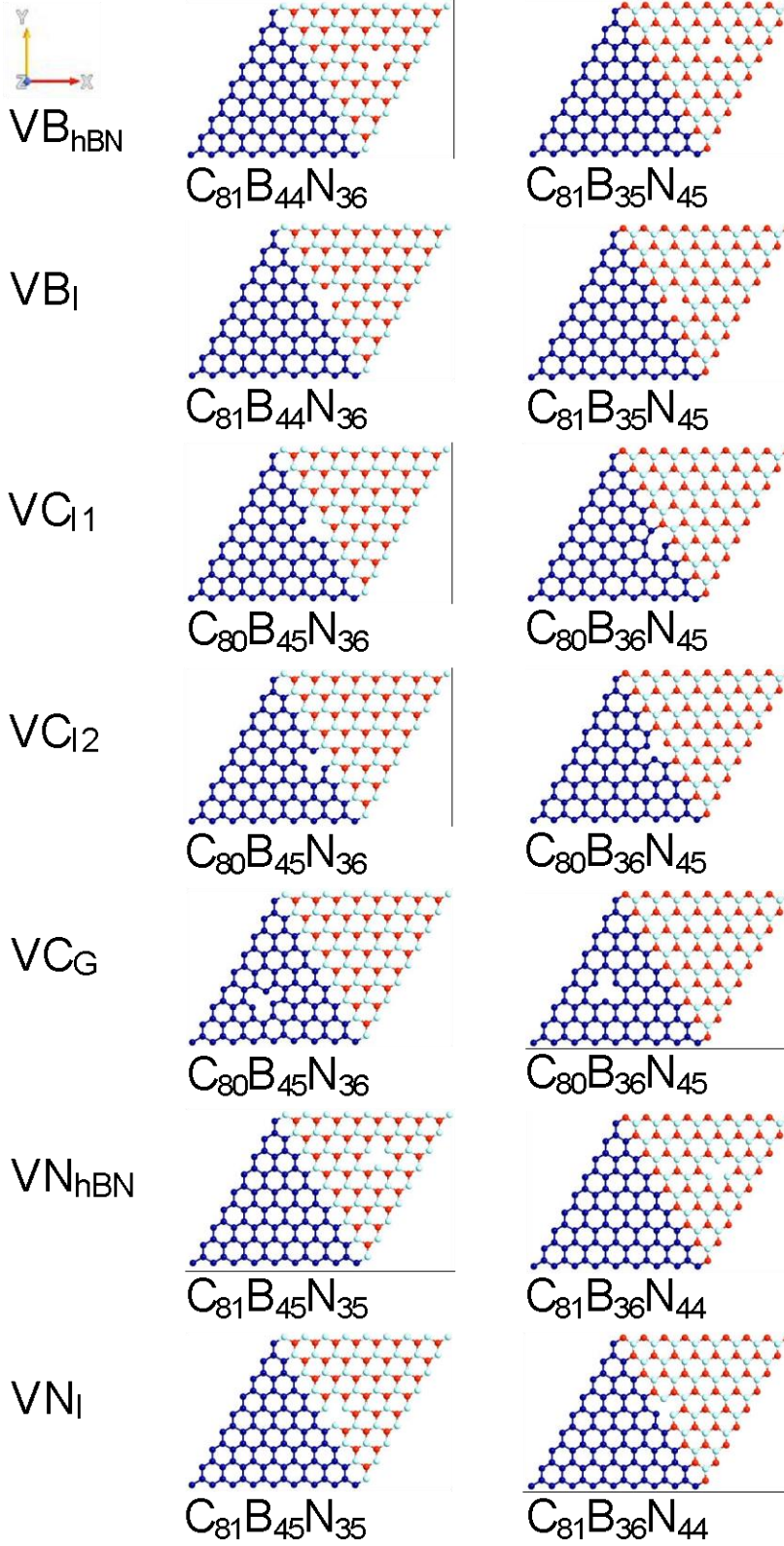
Şekil 4.3.3. a) ve b) $C_{48}B_{16}N_{16}$ G/hBN heterosunun, c) ve d) $C_{96}B_{16}N_{16}$ G/hBN/G hetero sandviçin, e) ve f) $C_{32}B_{48}N_{48}$ hBN/G/hBN hetero sandviçin Proj Eband ve Proj DOS grafikleri.

4.4 Bir boşluklu (kusurlu) GBN hibritler I

Şekil 4.1.7de panel III de verilen üçgen grafen ile üçgen h-BN birleşiminden oluşan relaks olmuş saf $C_{81}B_{45}N_{36}$ ve $C_{81}B_{36}N_{45}$ hibritlerinden bir atom (C, B veya N) çıkartarak bir boşluklu

14 farklı hibrit modelledik. Modellenen herbir kusurlu hibriti DFT ile optimize ederek taban durum geometrileri elde ettik. Geometri optimizasyonunda sadece birim hücre içindeki atomların relaksasyonuna izin verildi. Birim hücre vektörleri optimize edilmedi. Taban durum geometrisi bulunan kusurlu bu sistemler Şekil 4.4.1de gösterilmiştir. Bu şekilde en sağ sütunda verilen kusurlu hibritlerde ara yüzey C-N bağlarıyla oluşurken (biz böyle sistemleri N zengini hibrit olarak tanımladık) hemen yanında sol sütunda verilen kusurlu hibritlerde grafen ve h-BN sistemleri C-B bağlarıyla birbirine bağlanmıştır ve B zengini hibritler olarak adlandırılmıştır. Bir boşluklu hibritlerde boşluğun bulunduğu yere göre iki ayrı B, iki ayrı N ve üç ayrı C boşluğu düşünülür. Şekilde de görüldüğü üzere VB_{hBN} olarak gösterilen B boşluğu h-BN bölgesinde olup 3 tane N ile bağ yapan bir B atomu çıkartılarak oluşturuldu. VB_I da ise ara yüzeyde bir B atomu çıkartılmıştır. Benzer şekilde VN_{hBN} olarak gösterilen N boşluğunu oluşturmak için h-BN bölgesinde üç tane B atomu ile bağ yapan bir N atomu çıkartıldı. VN_I da ise yine ara yüzeyde bir N atomu çıkartıldı. VC_{I1} olarak gösterilen C boşluğu ara yüzeyde bir B ve iki C atomu ile bağ yapan bir C atomu çıkartılarak oluşturulurken VC_{I2} de ara yüzeyde bir N ve iki C atomu ile bağ yapan bir C atomu çıkartıldı. Son olarak VC_G olarak gösterilen C boşluğu grafen bölgesinde üç tane C ile bağ yapan bir C atomu çıkartılarak oluşturulmuş oldu. Kusurlu hibritlerin geometri optimizasyonları $3 \times 3 \times 1$ veya $4 \times 4 \times 1$ k-nokta sayıları kullanılarak yapılmıştır.

Şekil 4.4.1de verilen bir boşluklu hibritlerin nümerik hesaplamalarından bulduğumuz bazı sonuçlar Tablo 4.4.1de verilmiştir. N zengini kusurlu hibritler spin kutuplu taban durumu tercih ederken, B zengini olup ara yüzeyinde veya h-BN bölgesinde N boşluğu (VN_I ve VN_{hBN}) ve ara yüzeyinde bir C boşluğu (VC_{I1} veya VC_{I2}) bulunan kusurlu hibrit hariç diğer B zengini kusurlu hibritler spin kutuplu taban durumda bulunmayı tercih etmiştir. Saf $C_{81}B_{45}N_{36}$ hibritinin grafen bölgesinde C boşluğu (VC_G) üretildiğinde manyetik momenti $2.22 \mu_B$ olmakta ve kusurlu bu hibritte küçükte olsa bir yasak enerji aralığı ortaya çıkmaktadır. Kusurlu bu hibritin manyetik moment değeri saf sisteme göre önemli bir artış sağlamıştır. Tabloya bakıldığında diğer bir boşluklu sistemlerin tamamı metal bulunmuştur. H-BN bölgesinde N boşluğu olan (VN_{hBN}) kusurlu sistem hariç manyetik moment saf sisteme göre azalmıştır. Saf $C_{81}B_{45}N_{36}$ ve $C_{81}B_{36}N_{45}$ sistemleri ile bir boşluklu bu sistemlerin enerji band grafikleri Şekil 4.4.2de verilmiştir. Spin yukarı (spin aşağı) elektronların enerji bandları kırmızı (mavi) renk ile gösterilmiştir. Kesikli yatay çizgi Fermi enerjidir. Fermi enerjisini kesen enerji bandı (bandları) bir boşluklu bu sistemlerin metalik özellik kazandığını göstermektedir. Şekil 4.4.2 Eklerde verilmiştir.



Şekil 4.4.1. Saf $C_{81}B_{45}N_{36}$ ve $C_{81}B_{36}N_{45}$ sistemlerinden bir atom çıkartarak oluşturulan bir boşluklu (kusurlu) hibritler. B boşluğu VB, C boşluğu VC ve N boşluğu VN olarak gösterildi. Kartezyen koordinatlar en üst solda verilmiştir.

Tablo 4.4.1. Üçgen grafen ve üçgen h-BN den oluşan bir boşluklu $C_{81}B_{45}N_{36}$ ve $C_{81}B_{36}N_{45}$ hibritler. Bir boşluklu bu sistemlerin spin tercihi, meV biriminde manyetik enerji ΔE , Bohr magneton biriminde manyetik moment ve eV cinsinden yasak enerji aralığı E_g bu tabloda özetlenmiştir. NSP spin kutupsuz ve SP spin kutuplu anlamında kullanılmıştır.

Boşluk Türü	Taban durumun spin tercihi	ΔE (meV)	μ (μ_B)	E_g (eV)
		$C_{81}B_{45}N_{36}$ ($C_{81}B_{36}N_{45}$)	$C_{81}B_{45}N_{36}$ ($C_{81}B_{36}N_{45}$)	$C_{81}B_{45}N_{36}$ ($C_{81}B_{36}N_{45}$)
VB_{hBN}	SP (SP)	515.70 (338.60)	2.98 (2.00)	Metal (Metal)
VB_I	SP (SP)	44.40 (103.30)	1.74 (2.87)	Metal (Metal)
VC_{I1}	NSP (SP)	7.40 (26.50)	- (3.03)	Metal (Metal)
VC_{I2}	NSP (SP)	6.20 (10.90)	- (3.00)	Metal (Metal)
VC_G	SP (SP)	383.90 (154)	2.22 (3.51)	0.0024 (Metal)
VN_{hBN}	NSP (SP)	3.30 (48.30)	- (5.44)	Metal (Metal)
VN_I	NSP (SP)	-2 (24.50)	- (4.00)	Metal (Metal)

Kusurlu sistemlerin herbiri için boşluk oluşum enerji değerleri, E_f (MV) hesaplanmıştır. Boşluk oluşum enerjisi için aşağıdaki formül kullanılmıştır. Hesaplanan enerji değerleri Tablo 4.4.2de verilmiştir. MV bir boşluk (mono vacancy) anlamında kullanılmıştır.

$$E_f(MV) = E_T(kusurlu) - E_T(kusursuz) + \mu(A) \quad (4.4.1)$$

Bu formülde birinci terim kusurlu hibritin toplam enerjisi, ikinci terim saf (kusursuz) hibritin toplam enerjisi ve μ (A) saf hibritten çıkartılan atomun kimyasal potansiyelidir. Atomların kimyasal potansiyeli aynı metot kullanılarak hesaplanmıştır. Tablodan da görüldüğü üzere N ve B zengini boşluklu hibritlerde grafen bölgesinde bulunan C boşluğu ve h-BN bölgesinde bulunan B ve N boşlukları ara yüzeyde bulunanlara göre daha yüksek oluşum enerjisine sahiptir. Buradan anlaşılacağı üzere ara yüzeyden bir atom çıkartarak boşluk oluşturmak

daha kolay olacaktır. N zengini hibritlerde C-N ve B zengini hibritlerde C-B bağı kırarak ara yüzeyde C boşluğu oluşturmak daha kolaydır.

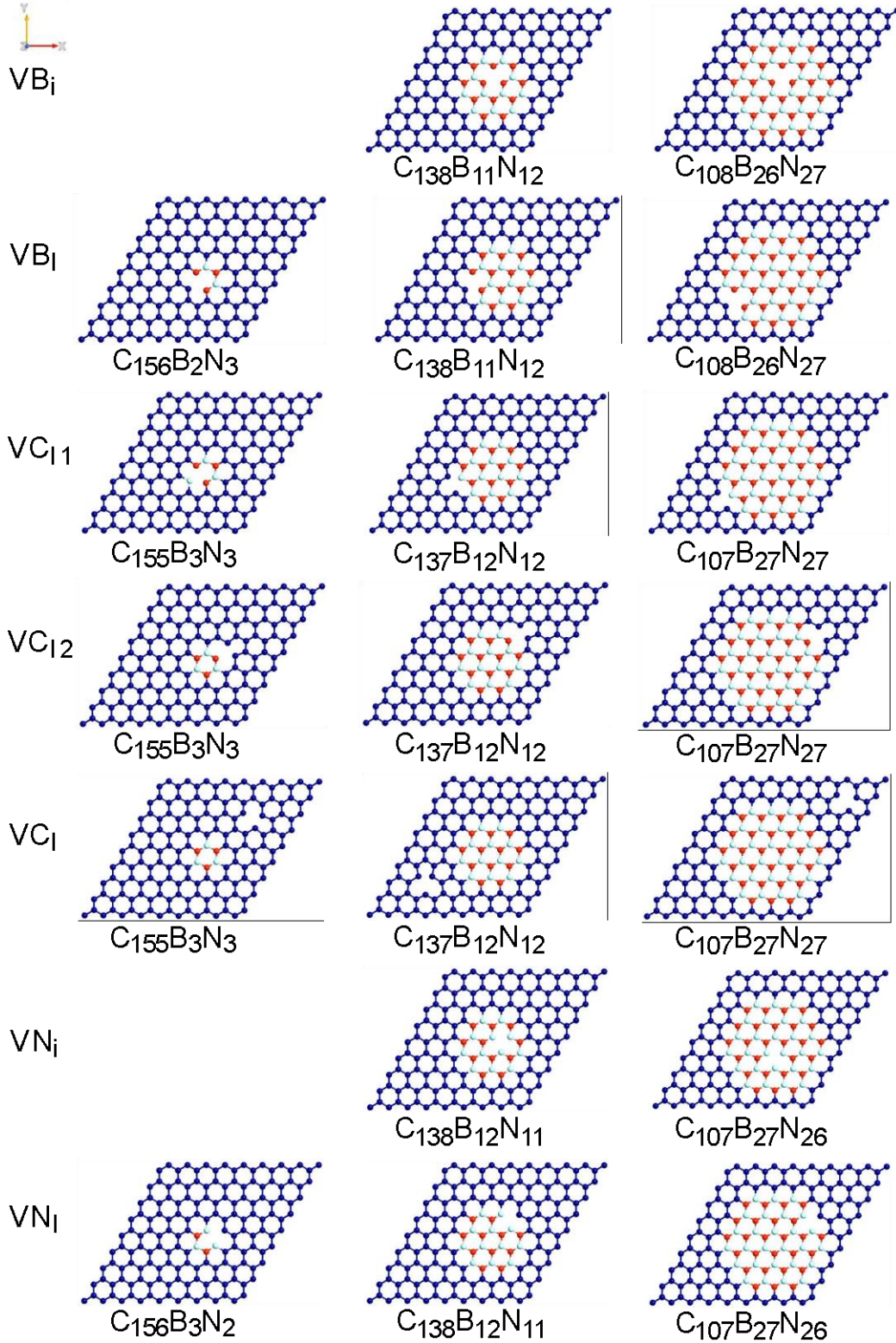
Tablo 4.4.2. Saf $C_{81}B_{45}N_{36}$ ve $C_{81}B_{36}N_{45}$ hibritlerinde oluşturulan bir boşluğun oluşum enerjisi. VC, VB ve VN sırası ile C, B ve N boşluğuna karşılık gelmektedir. VB_I (VN_I) ve VB_{hBN} (VN_{hBN}) B (N) boşluğunun ara yüzeyde ve h-BN bölgesinde bulunduğunu göstermektedir. VC_{I1} (VC_{I2}) ile ara yüzeyde bir B ve iki N (bir N ve iki C) ile bağ yapan C atomunun çıkarılmasıyla oluşan boşluk kastedilmiştir. VC_G ile C boşluğunun grafen bölgesinde olduğu ifade edilmiştir.

Boşluk Türü	E_f (eV)/ $C_{81}B_{45}N_{36}$	E_f (eV)/ $C_{81}B_{36}N_{45}$
VB_I	8.565	6.120
VB_{hBN}	9.670	7.701
VC_{I1}	5.445	6.727
VC_{I2}	7.553	5.088
VC_G	7.693	7.648
VN_I	5.989	6.279
VN_{hBN}	6.379	7.591

Şekil 4.4.3te grafen şablonda altıgen h-BN adacığında oluşan bir boşluklu GBN hibritleri gösterilmektedir. B boşluğuna karşılık gelen VB_I (VB_I) ve N boşluğuna karşılık gelen VN_I (VN_I) boşluğun altıgen adacıkta (ara yüzeyde) bulunduğunu ifade etmektedir. VC_{I1} (VC_{I2}) ara yüzeyde bir B ve iki C (bir N ve iki C) ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan C boşluğu için kullanılmıştır. VC_I grafen şablonda bir C boşluğunun olduğunu söylemektedir. Şekil 4.4.3te verilen optimize edilmiş bir boşluklu hibritlerin taban durumlarının spin tercihi, manyetik enerji, Bohr magneton cinsinden manyetik moment ve yasak enerji aralığı E_g değerleri Tablo 4.4.3te sunulmuştur. Saf $C_{138}B_{12}N_{12}$ ve saf $C_{108}B_{27}N_{27}$ sistemlerinin ara yüzeyinde bulunan B ve N atomunun çıkartılmasıyla oluşan ve VB_I ve VN_I olarak gösterilen B ve N boşluklu kusurlu hibritler hariç diğer kusurlu sistemlerin taban durumu spin kutuplu çıkmıştır. Bir boşluklu bu hibritler kendi saf hibritlerine göre önemli sayılabilecek manyetik momente sahip olduğu görülmüştür. Hibritlerin çoğu bir boşluğa sahip olduğunda metale dönüşmektedir. Tablodaki * sembolünü bu hibritlerin enerji band yapılarının daha ayrıntılı analiz edilmesi gerektiğine dikkat çekmek için kullandık. Bu sembol aşağıda verilen tabloların bazılarında da kullanılmıştır. Bu tabloda verilen VB_I boşluklu $C_{108}B_{27}N_{27}$ hibrit ile VN_I boşluklu tüm hibritlerde boşluk oluşturulunca ortaya çıkan dangling bağların hibritin yasak enerji aralığı içinde düz orbitaller oluşturduğunu ve orbitalin bulunduğu yere göre kusurlu bu

hibritlerin n veya p tipi yarı iletken gibi davranacağını düşünüyoruz. Literatürde yasak enerji aralığı içinde beliren bu orbitallere kusurun indüklediği orbitaller denilmektedir. Bu orbitallerin gerçekten kusurdan kaynaklanan orbitaller olduğunu anlamamız için yukarıda bahsettiğimiz dangling bağları atomlarla doyurup sistemi tekrar optimize etmeyi düşünüyoruz. Optimizasyon işleminden sonra bu orbitaller ortadan kaybolursa bunların gerçekten kusurların indüklediği orbitaller olduğunu ifade edeceğiz. Bu optimizasyon hesapları henüz yapılmadı ancak yakın bir zamanda tamamlayıp yazacağımız makalelerde elde ettiğimiz sonuçları sunacağız. Projede ele alınan bir boşluklu tüm hibritlerde kusur yoğunluğu 1/162 olup bu kusur yoğunluğunu düşük olarak kabul ettik. Yasak enerji aralığı içinde ortaya çıkan ve kusurların indüklediği orbitallerin kusur yoğunluğu düşük olduğu için düz çıktığını düşünüyoruz.

Denklem (4.4.1) kullanılarak Şekil 4.4.3te verilen kusurlu hibritlerin oluşum enerjilerini hesapladık ve bulduğumuz sonuçları Tablo 4.4.4de verdik. Altıgen adacıkta bulunan B ve N (ve grafen şablonunda bulunan VC) boşluklarının oluşum enerjisi ara yüzeyde bulunanınkine göre daha büyüktür. Bu sonuç ara yüzeyden bir atom çıkartarak daha kolay boşluk oluşturulacağını söylemektedir. En küçük adacık boyutlu hibrit hariç B boşluğunun oluşum enerjisi C ve N boşluklarından daha büyüktür ve bu nedenle B boşluğunu oluşturmak diğerlerinden daha zordur. B boşluklarında, ara yüzeydeki C boşluklarında ve h-BN adacığındaki N boşluğunda adacık boyutu arttıkça boşluk oluşum enerjisi de artmakta ve bu boşlukları oluşturmak daha zor olmaktadır. Daha küçük boşluk oluşum enerjisi verdiği için C-B bağı C-N bağına göre daha kolay kırılabilir. Daha küçük boşluk oluşum enerjisi verdiği için C-B bağı C-N bağına göre daha kolay kırılabilir.



Şekil 4.4.3. Grafen şablonda altıgen h-BN adacıklı bir boşluklu hibritler. VB_i (VN_i) ve VB_I (VN_I) altıgen adacıkta ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluklarına karşılık gelmektedir. VC_{I1} (VC_{I2}) ara yüzeyde bir B ve iki C (bir N ve iki C) ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan C boşluğudur. VC_I ise şablonda bulunan C boşluğudur.

Tablo 4.4.3. Grafen şablonda altıgen h-BN adacıktan oluşan bir boşluklu GBN hibritlerinin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ΔE , Bohr magneton cinsinden manyetik moment μ ve eV cinsinden yasak enerji aralığı E_g . ΔE meV birimindedir. NA ilgili sistemin olmadığı anlamına gelmektedir.

Boşluk Türü	Taban durumun spin tercihi	ΔE (meV) / $C_{156}B_3N_3$ $C_{138}B_{12}N_{12}$ $C_{108}B_{27}N_{27}$	μ (μB) / $C_{156}B_3N_3$ $C_{138}B_{12}N_{12}$ $C_{108}B_{27}N_{27}$	E_g (eV) / $C_{156}B_3N_3$ $C_{138}B_{12}N_{12}$ $C_{108}B_{27}N_{27}$
VB_i	SP	13.60	0	Metal
	NSP	-4.50	-	Metal
	NSP	8.20	-	0.7817 *
VB_i	NA	NA	NA	NA
	SP	288.70	2.06	Metal
	SP	537.80	2.06	Metal
VC_{11}	SP	28.40	0	Metal
	SP	67.40	0	0.31
	SP	63.50	0	0.56
VC_{12}	SP	111.20	0.06	Metal
	SP	426.90	0	Metal
	SP	35	0.97	Metal
VC_i	SP	77.10	0.47	Metal
	SP	136.60	1.36	Metal
	SP	439.40	2.00	Metal
VN_i	SP	13.10	0.97	0.0125 *
	NSP	-3.30	-	0.1083 *
	NSP	3.40	-	0.3097 *
VN_i	NA	NA	NA	NA
	SP	24.30	1.0	Metal
	SP	54.80	1.0	Metal

Tablo 4.4.4. Grafen şablonda altıgen adacıklı GBN hibritlerinde bulunan bir boşluk için E_f oluşum enerjisi. VB_i (VN_i) ve VB_i (VN_i) altıgen adacıkta ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluklarına karşılık gelmektedir. VC_{11} (VC_{12}) ara yüzeyde bir B ve iki C (bir N ve iki C) ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan C boşluğudur. VC_i ise şablonda bulunan C boşluğudur. NA ilgili sistemde o boşluğun olmadığı anlamında kullanılmıştır.

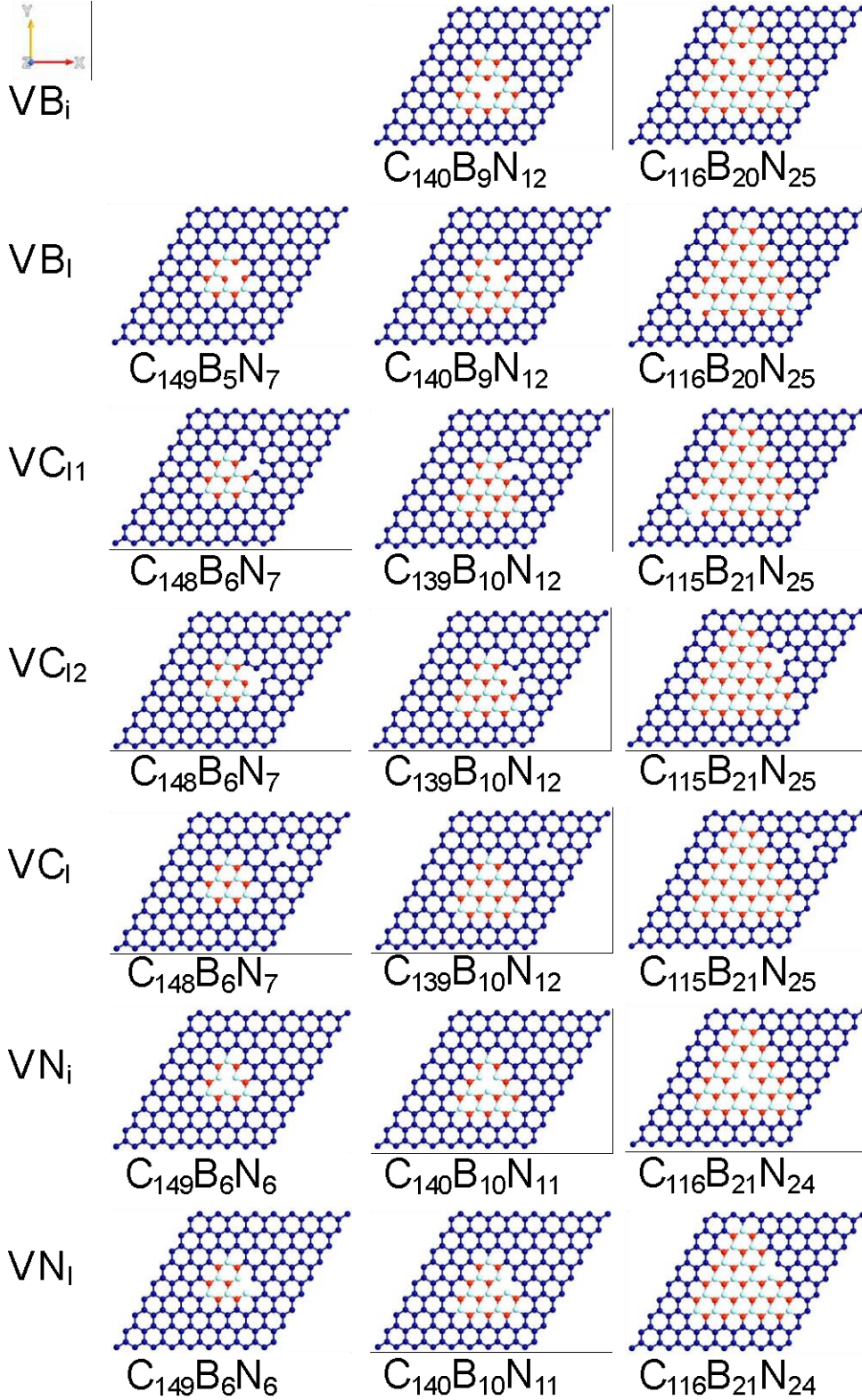
Hibrit	E_f / VB_i	E_f / VB_i	E_f / VC_{11}	E_f / VC_{12}	E_f / VC_i	E_f / VN_i	E_f / VN_i
$C_{156}B_3N_3$	NA	6.735	5.150	6.721	7.671	NA	7.029
$C_{138}B_{12}N_{12}$	8.592	7.311	5.615	6.893	7.298	7.433	6.916
$C_{108}B_{27}N_{27}$	9.059	8.225	5.959	7.028	7.796	7.568	6.925

Grafen şablonda üçgen h-BN adacık içeren GBN hibritlerinde iki farklı VB ve VN ve üç farklı VC boşluğu tanımlandı. Modellenen kusurlu hibritlerin spin kutuplu ve spin kutupsuz nümerik hesaplamaları tamamlandı. Şekil 4.4.4 bu sistemlerin taban durum geometrilerini

göstermektedir. N zengini bu hibritlerin ara yüzeyinde bulunan C-N bağ sayısı C-B bağ sayısına göre daha fazladır. Nümerik hesaplamalardan bulunan bazı sonuçlar Tablo 4.4.5te özetlenmiştir. Tablodan da görüleceği üzere kusurlu bu sistemlerin büyük çoğunluğu spin kutuplu olmayı tercih etmiştir. Saf $C_{149}B_6N_7$ sistemi C ve B boşluğuna sahip olunca manyetik moment değerinde önemli bir artış gözlenmiştir. Saf $C_{140}B_{10}N_{12}$ sistemi B boşluğu içerdiğinde önemli sayılabilecek manyetik momente sahip olmaktadır. Üçgen adacıkta bulunan B ve N boşluğu $C_{116}B_{21}N_{25}$ sistemine önemli bir manyetik moment değeri kazandırmıştır.

Tablo 4.4.5. Grafen şablonda üçgen h-BN adacıklı VB, VC ve VN boşluklu GBN hibrit sistemleri. Ara yüzeyde C-N bağları C-B bağlarından daha fazladır. VB_i (VN_i) ve VB_i (VN_i) üçgen adada ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluğuna karşılık geliyor. VC_{i1} (VC_{i2}) ara yüzeyde bir B ve 2 C (bir N ve iki C) atomu ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan boşluk için kullanılmıştır. VC_i ise şablonda bulunan C boşluğudur. Manyetik enerji ΔE (meV), manyetik moment μ (μ_B) ve eV biriminde yasak enerji aralığı E_g değerleri verilmiştir. NA ilgili sistemin olmadığı anlamına gelmektedir.

Boşluk Türü	Taban durumun spin tercihi	ΔE (meV) / $C_{149}B_6N_7$ $C_{140}B_{10}N_{12}$ $C_{116}B_{21}N_{25}$	μ (μ_B) / $C_{149}B_6N_7$ $C_{140}B_{10}N_{12}$ $C_{116}B_{21}N_{25}$	E_g (eV) / $C_{149}B_6N_7$ $C_{140}B_{10}N_{12}$ $C_{116}B_{21}N_{25}$
VB_i	NA	NA	NA	NA
	SP	174	1.04	0.38
	SP	171.80	2.2	Metal
VB_i	SP	261.80	1.64	Metal
	SP	214.50	1.00	0.37
	NSP	5	-	Metal
VC_{i1}	SP	265	1.00	Metal
	SP	52.50	0.44	0.1914 *
	NSP	0.5	-	Metal
VC_{i2}	SP	15.60	0.54	Metal
	NSP	-2.20	-	0.0588 *
	SP	14	0	Metal
VC_i	SP	447.50	0	Metal
	SP	436.10	1.35	0.1734 *
	SP	406.60	2.00	Metal
VN_i	NSP	-3.80	-	Metal
	NSP	9.60	-	Metal
	SP	33.20	1.00	Metal
VN_i	NSP	-8.50	-	Metal
	NSP	2.20	-	Metal
	NSP	4.70	-	Metal



Şekil 4.4.4. Grafen şablonda üçgen h-BN adacıklı bir boşluklu hibritler. VB_i (VN_i) ve VB_i (VN_i) üçgen adacıkta ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluklarına karşılık gelmektedir. VC_{11} (VC_{12}) ara yüzeyde bir B ve iki C (bir N ve iki C) ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan C boşluğudur. VC_i ise şablonda bulunan C boşluğudur.

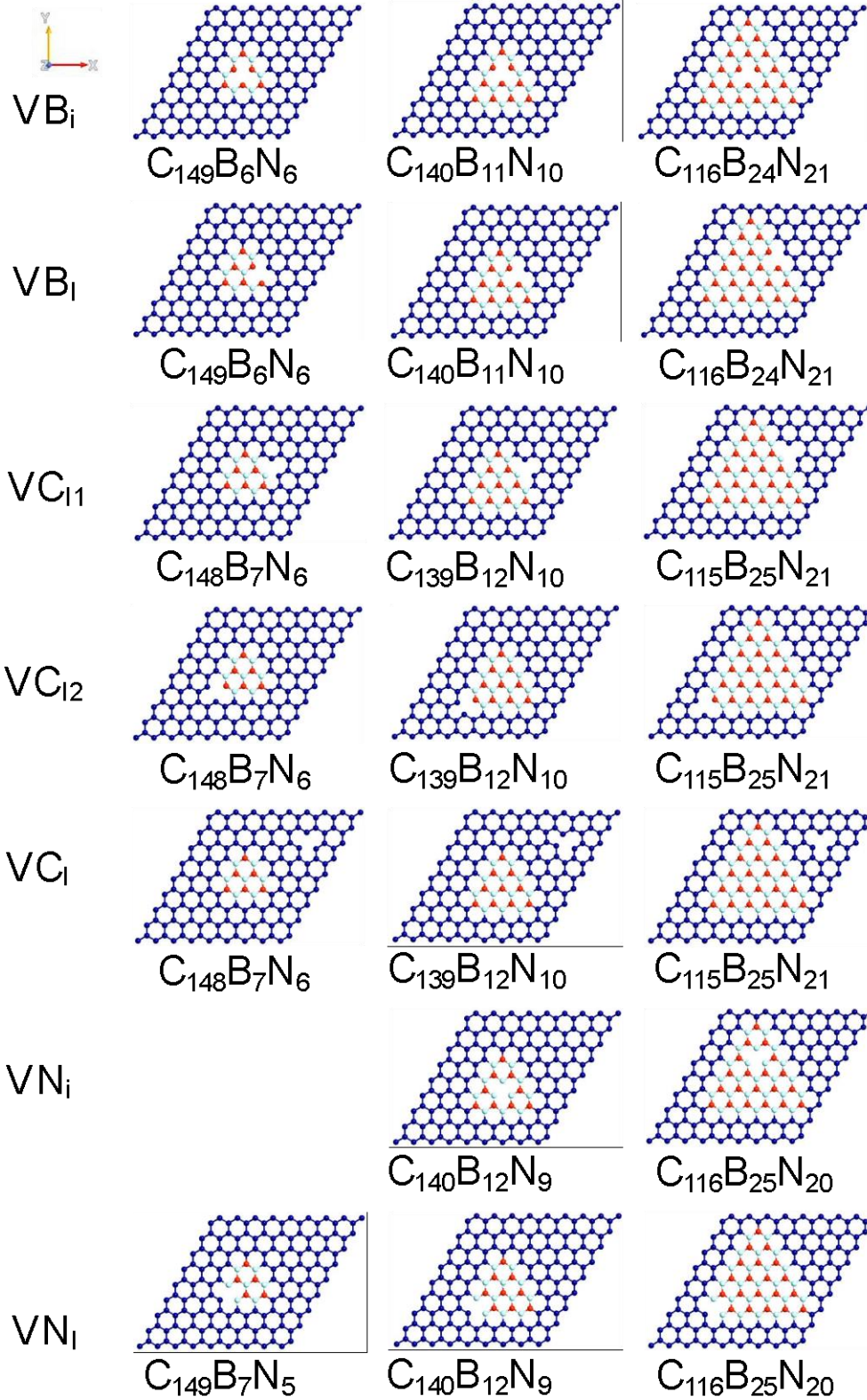
Grafen şablonda üçgen h-BN adası ve ara yüzeyinde ağırlıklı olarak C-N bağları bulunan tüm hibritlerin enerji band grafikleri Şekil 4.4.5de sunulmuştur. Bu şekil Ekler bölümünde bulunmaktadır. Fermi enerjisini kesen enerji bandları ilgili kusurlu hibritin metal olduğunu belirtmektedir. Saf $C_{116}B_{21}N_{25}$ sisteminde küçük bir E_g değeri bulunmuştu ancak bu sistem bir boşluğa sahip olunca metale dönüşmüştür. Saf $C_{140}B_{10}N_{12}$ metal iken B ve C boşluğuna sahip olunca yarı iletkeneye dönüşmektedir. Aynı sistem N boşluğu içerince metalik özelliğini korumuştur. Saf $C_{149}B_6N_7$ sistemi hangi boşluğu içerirse içersin metal durumda kalmaya devam etmektedir.

Grafen şablonda üçgen h-BN adacık içeren B zengini GBN hibritlerde iki farklı VB ve VN ve üç farklı VC boşluğu tanımlandı. Modellenen kusurlu hibritlerin spin kutuplu ve spin kutupsuz nümerik hesaplamaları tamamlandı. Şekil 4.4.6 bu sistemlerin taban durum geometrilerini göstermektedir. B zengini bu hibritlerin ara yüzeyinde bulunan C-B bağ sayısı C-N bağ sayısına göre daha fazladır. Nümerik hesaplamalardan bulunan bazı sonuçlar Tablo 4.4.6da özetlenmiştir. Tablodan da görüleceği üzere VN_i ve VN_i durumları hariç kusurlu bu sistemler spin kutuplu olmayı tercih etmiştir. Ayrıca B ve C boşluklarının saf $C_{149}N_7N_6$, $C_{140}B_{12}N_{10}$ ve $C_{116}B_{25}N_{21}$ sistemlerine önemli sayılabilecek bir manyetik moment kazandırabildikleri görülmüştür.

Saf $C_{116}B_{25}N_{21}$ hariç diğer B zengini saf hibritler, $C_{149}B_7N_6$ ve $C_{140}B_{12}N_{10}$, metalik özellik taşımaktadır (Akman, 2018). Küçük bir E_g değerine sahip olan saf $C_{116}B_{25}N_{21}$ hibriti hangi boşluğa sahip olursa olsun metale dönüşmektedir. Metalik bulunan $C_{149}B_7N_6$ sistemi VC_{11} ve VN_i boşluklarına sahip olunca yarı iletken çıkarken diğer boşluklu durumlarda metal kalmaya devam etmiştir. Boşluklu $C_{140}B_{12}N_{10}$ sistemi ise, VN_i durumu hariç, saf (kusursuz) halinde olduğu gibi metal kalmaya devam etmiştir. Grafen şablonda üçgen h-BN adalı ve ara yüzeyinde ağırlıklı olarak C-B bağları bulunan tüm hibritlerin enerji band grafikleri Şekil 4.4.7de sunulmuştur. Bu şekil Ekler bölümünde bulunmaktadır.

Tablo 4.4.6. Grafen şablonda üçgen h-BN adacıklı VB, VC ve VN boşluklu GBN hibrit sistemleri. Ara yüzeyde bulunan C-B bağları C-N bağlarından daha fazladır. VB_i (VN_i) ve VB_i (VN_i) üçgen adada ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluğuna karşılık geliyor. VC₁₁ (VC₁₂) ara yüzeyde bir B ve 2 C (bir N ve iki C) atomu ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan boşluk için kullanılmıştır. VC_i ise şablonda bulunan C boşluğudur. Taban durumun spin tercihi, manyetik enerji ΔE (meV), manyetik moment μ (μ_B) ve yasak enerji aralığı E_g (eV) değerleri verilmiştir. NA ilgili sistemin olmadığı anlamında kullanılmıştır.

Boşluk Türü	Taban durumun spin tercihi	ΔE (meV) / C ₁₄₉ B ₇ N ₆ C ₁₄₀ B ₁₂ N ₁₀ C ₁₁₆ B ₂₅ N ₂₁	μ (μ_B) / C ₁₄₉ B ₇ N ₆ C ₁₄₀ B ₁₂ N ₁₀ C ₁₁₆ B ₂₅ N ₂₁	E_g (eV) / C ₁₄₉ B ₇ N ₆ C ₁₄₀ B ₁₂ N ₁₀ C ₁₁₆ B ₂₅ N ₂₁
VB _i	SP	498.20	2.20	Metal
	SP	451.40	3.00	Metal
	SP	528.70	1.83	Metal
VB _i	SP	12.50	0.02	Metal
	SP	159.90	0.00	Metal
	SP	254.60	1.00	Metal
VC ₁₁	SP	170.80	1.00	0.13
	SP	126.40	0.91	Metal
	SP	72.80	1.13	Metal
VC ₁₂	SP	176.90	2.14	Metal
	SP	106.40	-0.76	Metal
	SP	252.10	2.00	Metal
VC _i	SP	31.80	0.69	Metal
	SP	413.30	0.96	Metal
	SP	90.90	0.99	Metal
VN _i	NA	NA	NA	NA
	NSP	4.50	-	Metal
	NSP	0.90	-	Metal
VN _i	NSP	2.5	-	0.12
	NSP	3.90	-	0.23
	NSP	1.30	-	Metal



Şekil 4.4.6. Grafen şablonda üçgen h-BN adacıklı bir boşluklu hibritler. VB_i (VN_i) ve VB_l (VN_l) üçgen adacıkta ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluklarına karşılık gelmektedir. VC_{l1} (VC_{l2}) ara yüzeyde bir B ve iki C (bir N ve iki C) ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan C boşluğudur. VC_l ise şablonda bulunan C boşluğudur. Ara yüzeyde C-B bağları baskındır.

Grafen şablonda üçgen h-BN adacık içeren ikinci bir tür GBN hibriti modellenip optimize edilmiş ve analizleri tamamlanmıştır. Birinci durumda olduğu gibi optimize edilmiş saf hibritlerde iki farklı VB ve VN ve üç farklı VC boşluğu tanımlandı. Modellenen kusurlu hibritlerin spin kutuplu ve spin kutupsuz nümerik hesaplamaları tamamlandı. Şekil 4.4.8 bu sistemlerin taban durum geometrilerini göstermektedir. N zengini bu hibritlerin ara yüzeyi sadece C-N bağları tarafından kurulmuştur. Nümerik hesaplamalardan bulunan bazı sonuçlar Tablo 4.4.7de özetlenmiştir. Tablodan da görüleceği üzere kusurlu bu sistemlerin çoğunluğu spin kutuplu olmayı tercih etmiştir. En küçük üçgen adalı saf yarı iletken $C_{146}B_6N_{10}$ hibriti B, C veya N boşluklu olunca metal gibi davranmaktadır. Metal olan saf $C_{137}B_{10}N_{15}$ sistemi B boşluklarından birine sahip olunca metalik özelliğini korumakta ancak diğer boşluklu durumlarda yarı iletken çıkmaktadır. Kusurlu bu sistem için hesaplanan E_g değerleri ise birbirine çok yakındır. Saf yarı iletken $C_{126}B_{15}N_{21}$ hibriti VC_i boşluğunda metale dönüşürken diğer boşluklar için elektronik özelliğini değiştirmemiş yani yarı iletken kalmaya devam etmiştir. Boşluklu bu sistemler için hesaplanan E_g değerlerinin arttığı görülmüştür.

Grafen şablonda üçgen h-BN adacık içeren GBN hibritlerinin ara yüzeyinin sadece C-B bağlarıyla olduğu durum da düşünüldü. B zengini olarak adlandırdığımız bu yapılarda aynı şekilde iki farklı VB ve VN ve üç farklı VC boşluğu tanımlandı. Modellenen kusurlu hibritlerin spin kutuplu ve spin kutupsuz nümerik hesaplamaları tamamlandı. Şekil 4.4.9 bu sistemlerin taban durum geometrilerini göstermektedir. Nümerik hesaplamalardan bulunan bazı sonuçlar Tablo 4.4.8de özetlenmiştir. Tablodan da görüleceği üzere kusurlu bu sistemlerin büyük çoğunluğu spin kutuplu olmayı tercih etmiştir. Saf $C_{146}B_{10}N_6$ sistemi B ve VC_{12} boşluklu durumlarında yarı iletken kalmaya devam ederken diğer durumlarda metale dönüşmüştür. Metalik saf $C_{137}B_{15}N_{10}$ sistemi VB_i ve tüm C boşluklarında bu özelliğini korurken VB_i ve N boşluklarında yarı iletkene dönüşmüştür. Metalik $C_{126}B_{21}N_{15}$ saf hibriti de boşluklu olunca benzer elektronik özellikleri taşımaktadır. Manyetik özelliğe sahip tek saf hibrit $C_{137}B_{15}N_{10}$ B boşluklu olunca manyetik momenti artarken N boşluklu durumda bu özelliği ortadan kalkmaktadır. C boşluklu olan bu sistem için saf haline yakın manyetik moment değerleri bulunmuştur. Saf $C_{146}B_{10}N_6$ sistemi B veya VC_i boşluklarından birini içerince manyetik özellik göstermeye başlamaktadır. Son olarak manyetik olmayan saf $C_{126}B_{21}N_{15}$ sistemi VC_{11} ve VC_{12} durumları dışında manyetik özellik kazanmıştır. Bu grupta bulunan $C_{137}B_{15}N_{10}$ saf hibriti B boşluğuna sahip olunca en büyük manyetik moment değerini vermektedir. Tablodaki değerler saf hibritler için bulunanlarla (Akman, 2018) karşılaştırıldığında boşluk oluşturarak büyük manyetik moment verileri elde etmenin mümkün olduğu gözükmektedir.

Tablo 4.4.7. Grafen şablonda üçgen h-BN adacıklı VB, VC ve VN boşluklu GBN hibrit sistemleri. Ara yüzeyde sadece C-N bağları bulunmaktadır. VB_i (VN_i) ve VB_i (VN_i) üçgen adada ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluğuna karşılık geliyor. VC_{11} (VC_{12}) ara yüzeyde bir B ve 2 C (bir N ve iki C) atomu ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan boşluk için kullanılmıştır. VC_i ise şablonda bulunan C boşluğudur. Taban durumun spin tercihi, manyetik enerji ΔE (meV), manyetik moment μ (μ_B) ve yasak enerji aralığı E_g (eV) değerleri verilmiştir.

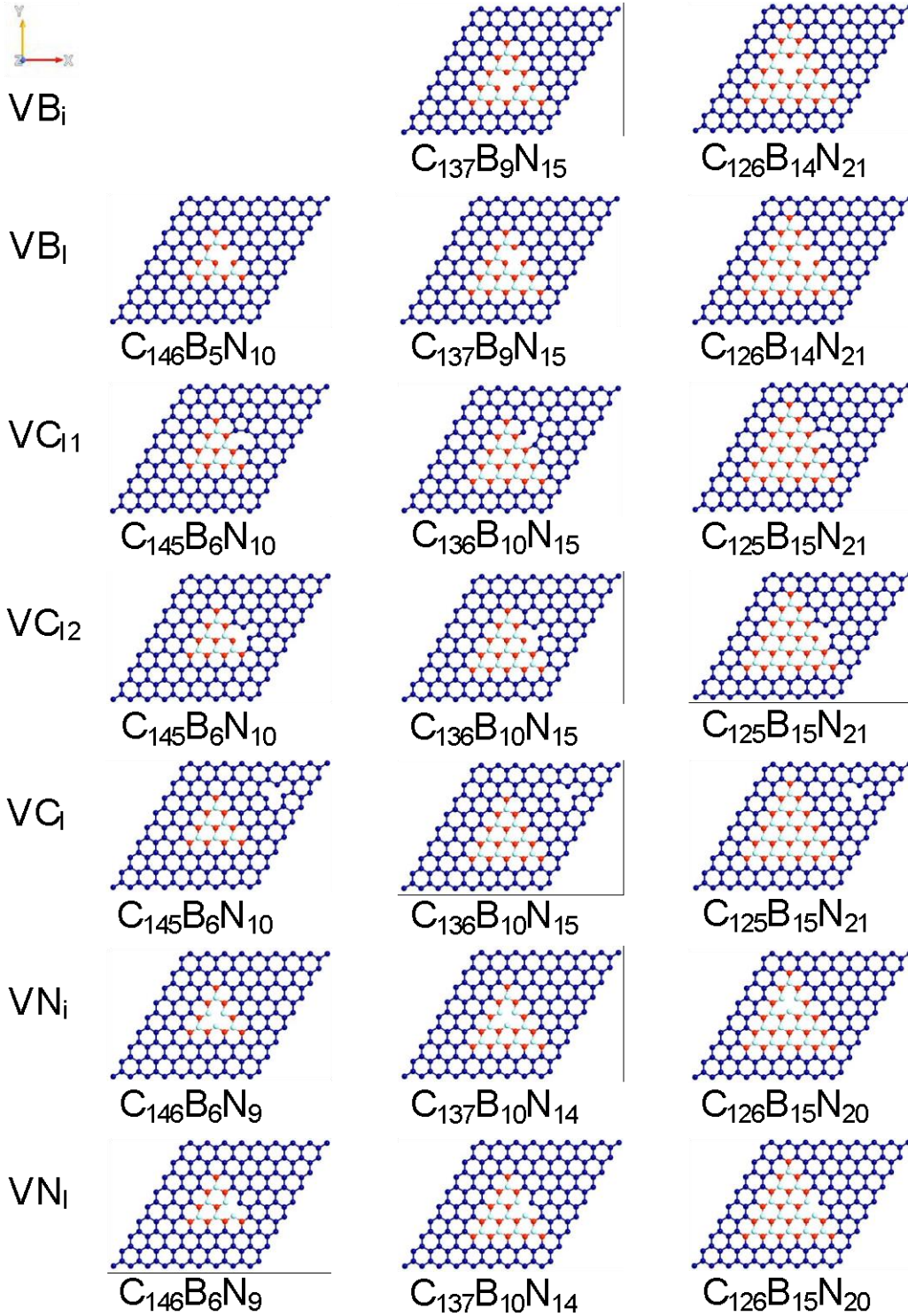
Boşluk Türü	Taban durumun spin tercihi	ΔE (meV) / $C_{146}B_6N_{10}$ $C_{137}B_{10}N_{15}$ $C_{126}B_{15}N_{21}$	μ (μ_B) / $C_{146}B_6N_{10}$ $C_{137}B_{10}N_{15}$ $C_{126}B_{15}N_{21}$	E_g (eV) / $C_{146}B_6N_{10}$ $C_{137}B_{10}N_{15}$ $C_{126}B_{15}N_{21}$
VB_i	NA	NA	NA	NA
	SP	52.80	1.02	Metal
	SP	101.90	1.00	0.13 *
VB_i	NSP	-10	-	Metal
	SP	34.60	0.48	Metal
	SP	63.20	0.958	0.13 *
VC_{11}	SP	34	0.13	Metal
	NSP	3.80	-	0.12
	SP	61.30	0	0.08
VC_{12}	NSP	-2.20	-	Metal
	NSP	-2.10	-	0.12
	NSP	0.80	-	0.12
VC_i	SP	447.70	1.08	Metal
	SP	436.80	1.00	0.12
	SP	305.60	2.00	Metal
VN_i	NSP	-1.20	-	Metal
	NSP	0.10	-	0.11
	SP	16.10	1.00	0.1569 *
VN_i	NSP	1.50	-	Metal
	NSP	3.60	-	0.09
	SP	13	1.00	0.0423 *

Şekil 4.4.10da grafen şablonda üçgen h-BN adalı ve ara yüzeyde ise sadece C-N bağlarının bulunduğu hibritlerin enerji band grafikleri verilmiştir. Şekil 4.4.11de ise grafen şablonda üçgen h-BN adalı ve ara yüzeyde ise sadece C-B bağlarının bulunduğu hibritlerin enerji band grafikleri verilmiştir. Enerji band grafiklerinin detaylı analizi ve yasak enerji aralığının kesinleşmiş değerleri yayınlamak üzere hazırlayacağımız makalelerde verilecektir. Bu iki şekil Ekler bölümünde bulunmaktadır.

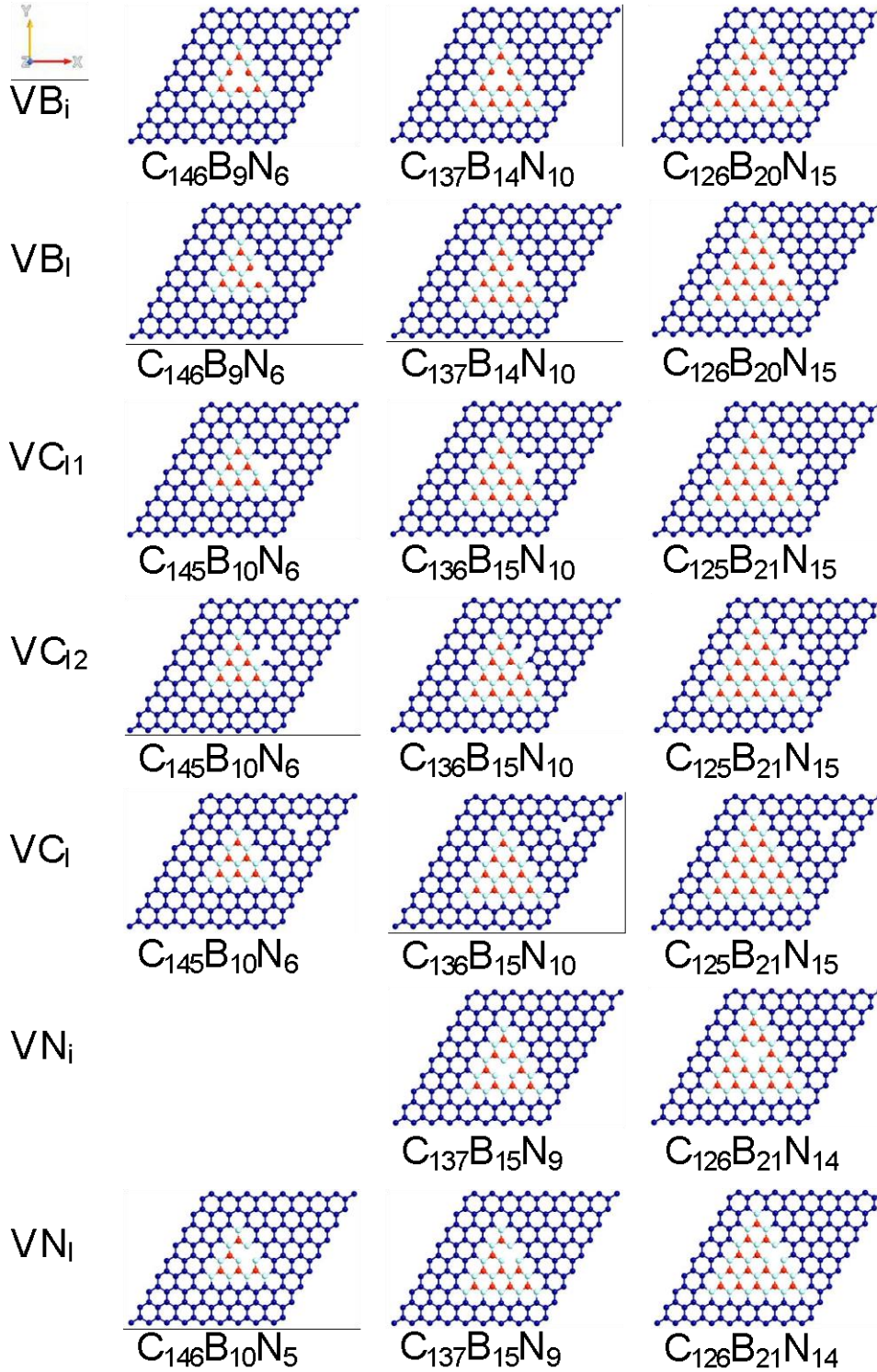
H-BN şablonda tanımlanmış çeşitli boyutta altıgen ve üçgen grafen adacıktan oluşan optimize edilmiş saf GBN hibritlerinin ara yüzeyinde, grafen adacıkta ve h-BN şablon bölgesinde olmak üzere en fazla yedi farklı boşluk oluşturuldu. Şablon bölgesinde oluşturulan B ve N boşlukları VB_i ve VN_i olarak ve ara yüzeyde oluşturulanlar ise VB_i ve VN_i olarak

gösterildi. Grafen şablonlu kusurlu hibritlerde olduğu gibi ara yüzeyde bir B ve iki C (bir N ve iki C) atomu ile bağ yapan C atomunu çıkartarak VC_{11} (VC_{12}) olarak gösterdiğimiz C boşluğu oluşturuldu. Son olarak ise grafen adacıkta bulunan C boşluğu VC_i olarak gösterilmiştir. Spin kutuplu ve spin kutupsuz nümerik hesaplamalar tamamlanmış ve sonuçların ön analizi yapılmıştır. Altıgen adacıklı kusurlu GBN hibritlerinin taban durum geometrileri Şekil 4.4.12de verilmiştir. Analiz edilen toplam kusurlu hibrit sayısı 20dir. Bu sistemlerin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ΔE , manyetik moment μ ve yasak enerji aralığı E_g değerleri Tablo 4.4.9da verilmiştir. B ve N boşluklu tüm sistemler spin kutuplu olmayı tercih etmiştir. Manyetik olmayan saf $C_6B_{78}N_{78}$, $C_{24}B_{69}N_{69}$ ve $C_{54}B_{54}N_{54}$ sistemleri VB_i boşluklarında metal olurken, VB_i durumlarında E_g değerleri azalmıştır. Aynı sistemler N boşluğu içerdiğinde manyetik özellik kazanırken yasak enerji aralığı önemli derecede azalmıştır. C boşluğu olduğunda manyetik özellik sergileyen saf sistemler $C_{54}B_{54}N_{54}$ olmuştur. VB_i boşluklu hibritlerin dışında tüm boşluklu hibritler yarı iletken bulunmuştur.

Şekil 4.4.13te h-BN şablonda üçgen grafen adacıklı, kusurlu, N zengini hibritler verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi ara yüzeyde baskın olan bağlanma C-N şeklindedir. Spin kutuplu ve spin kutupsuz nümerik hesaplamalar tamamlanmış ve sonuçların ön analizi yapılmıştır. Analiz edilen toplam kusurlu hibrit sayısı 21dir. Bu sistemlerin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ΔE , manyetik moment μ ve yasak enerji aralığı E_g değerleri Tablo 4.4.10da verilmiştir. Saf $C_{13}B_{74}N_{75}$ sistemi VB_i ve VN_i boşluklarına sahip olunca manyetik momenti artmaktadır. Bu sistem C boşluğu içerdiğinde ise manyetik momenti aynı kalmaktadır. Bu arada $C_{22}B_{69}N_{71}$ sisteminin şablonunda bulunan B ve N boşluğu manyetik momenti artırırken ara yüzeyde bulunan B ve N boşlukları μ değerini azaltmaktadır. C boşlukları bu sistemin manyetik özelliğini ortadan kaldırmaktadır. Manyetik saf $C_{46}B_{56}N_{60}$ sistemi C, B ve N boşluğu içerdiğinde aynı şekilde büyük manyetik momente sahip olmaktadır. $C_{22}B_{69}N_{71}$ sistemi VC_{12} ve VN_i durumlarında metal olurken diğer boşluklu hallerde yarı iletken davranış göstermiştir. Benzer şekilde $C_{13}B_{74}N_{75}$ sisteminde, VC_{11} , VC_{12} , VC_i ve VN_i boşlukları bulunduğu sistem metalden yarı iletkene dönüşmektedir. Metalik saf $C_{46}B_{56}N_{60}$ sistemi B ve ara yüzeyde C boşluğu içerdiğinde metal kalmaya devam ederken diğer boşluklardan birine sahip olduğunda yarı iletken çıkmaktadır. Bu tabloda verilen en büyük yasak enerji aralığı değerleri $C_{22}B_{69}N_{71}$ ve $C_{13}B_{74}N_{75}$ sistemlerinde boşluk oluşturunca gerçekleşmiştir. VC_i , VC_{11} ve VN_i durumlarından herbiri için h-BN şablonda bulunan grafen adacık büyüdükçe yasak enerji aralığı saf (kusursuz) hibritlerde olduğu gibi azalmaktadır. Saf hibritler metal olmasına rağmen bu sistemlerde bir boşluk bulunduğu dikkate değer bir E_g değeri elde etmek mümkün olmaktadır. Bu sonuçlar projede belirtilen hedeflere ulaşıldığını göstermektedir.



Şekil 4.4.8. Grafen şablonda üçgen h-BN adacıklı bir boşluklu hibritler. Ara yüzeyde sadece C-N bağları mevcuttur. VB_i (VN_i) ve VB_i (VN_i) üçgen adacıkta ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluklarına karşılık gelmektedir. VC_{11} (VC_{12}) ara yüzeyde bir B ve iki C (bir N ve iki C) ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan C boşluğudur. VC_i ise şablonda bulunan C boşluğudur.



Şekil 4.4.9. Grafen şablonda üçgen h-BN adacıklı bir boşluklu hibritler. Ara yüzeyde sadece C-B bağları mevcuttur. VB_i (VN_i) ve VB_i (VN_i) üçgen adacıkta ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluklarına karşılık gelmektedir. VC_{11} (VC_{12}) ara yüzeyde bir B ve iki C (bir N ve iki C) ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan C boşluğudur. VC_i ise şablonda bulunan C boşluğudur.

Tablo 4.4.8. Grafen şablonda üçgen h-BN adacıklı VB, VC ve VN boşluklu GBN hibrit sistemleri. Ara yüzeyde sadece C-B bağları bulunmaktadır. VB_i (VN_i) ve VB_i (VN_i) üçgen adada ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluğuna karşılık geliyor. VC_{11} (VC_{12}) ara yüzeyde bir B ve 2 C (bir N ve iki C) atomu ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan boşluk için kullanılmıştır. VC_i ise şablonda bulunan C boşluğudur. Taban durumun spin tercihi, manyetik enerji ΔE (meV), manyetik moment μ (μ_B) ve yasak enerji aralığı E_g (eV) değerleri verilmiştir.

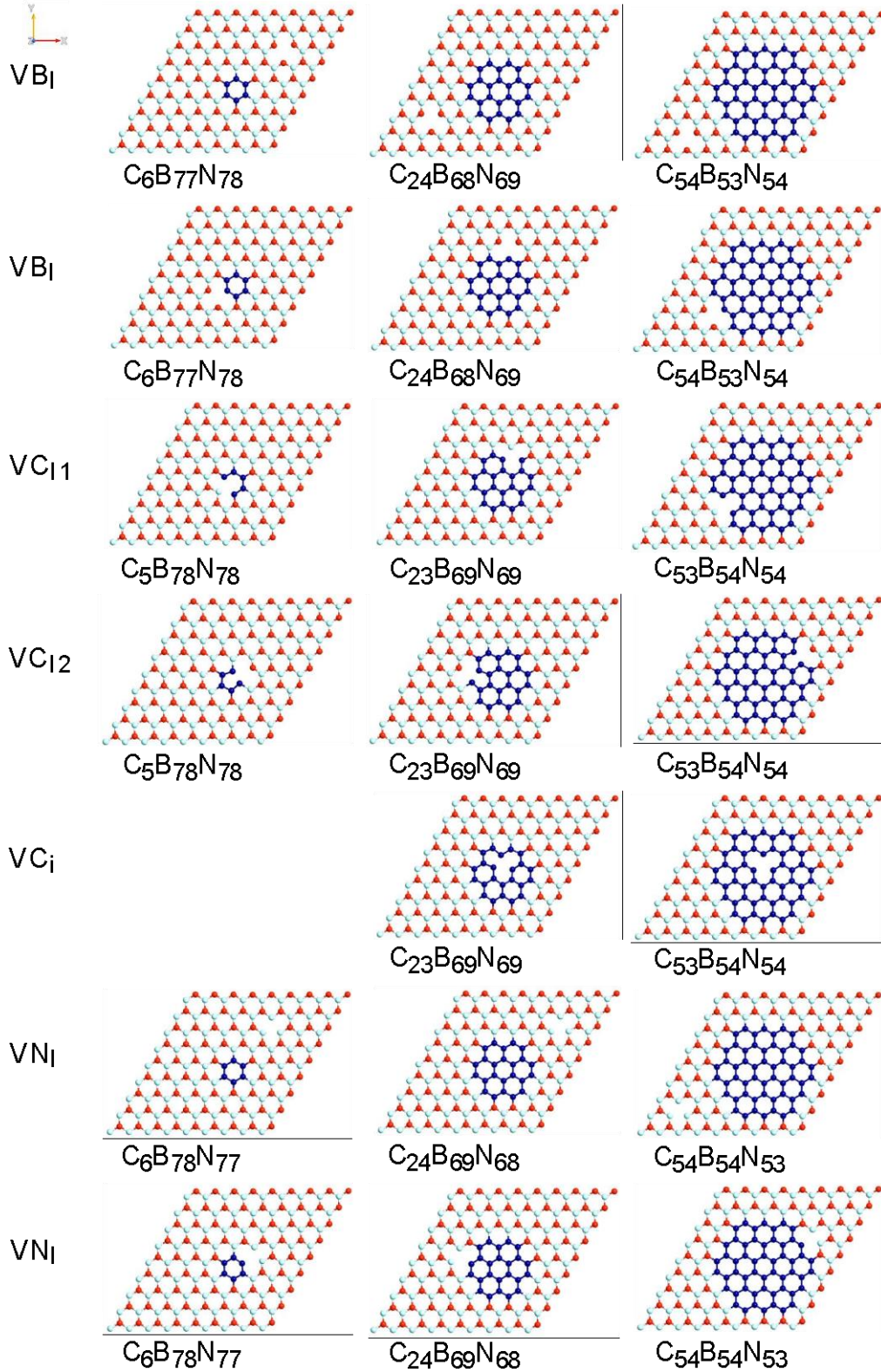
Boşluk Türü	Taban durumun spin tercihi	ΔE (meV) /	μ (μ_B) /	E_g (eV) /
		$C_{146}B_{10}N_6$ $C_{137}B_{15}N_{10}$ $C_{126}B_{21}N_{15}$	$C_{146}B_{10}N_6$ $C_{137}B_{15}N_{10}$ $C_{126}B_{21}N_{15}$	$C_{146}B_{10}N_6$ $C_{137}B_{15}N_{10}$ $C_{126}B_{21}N_{15}$
VB_i	SP	222.50	0.99963	0.14
	SP	301.80	2.94450	Metal
	SP	445.40	1.65815	Metal
VB_i	SP	238.40	0.99964	0.19
	SP	239	1.99948	0.0064 *
	SP	153.50	0.99989	0.0332 *
VC_{11}	NSP	0.90	-	Metal
	NSP	-8.10	-	Metal
	NSP	0.30	-	Metal
VC_{12}	NSP	5	-	0.23
	SP	366.10	0.99995	Metal
	NSP	2	-	Metal
VC_i	SP	63.90	1.15431	Metal
	SP	349.70	0.80150	Metal
	SP	75.20	0.30791	Metal
VN_i	NA	NA	NA	NA
	NSP	-7.80	-	0.23
	SP	11.40	0.99985	0.1457 *
VN_i	NSP	1.30	-	Metal
	NSP	-7.10	-	0.23
	SP	14.30	0.99965	0.1520 *

Şekil 4.4.14te h-BN şablonda üçgen adacıklı, kusurlu, B zengini hibritler verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi ara yüzeyde baskın olan bağlanma C-B şeklindedir. Spin kutuplu ve spin kutupsuz nümerik hesaplamalar tamamlanmış ve sonuçların ön analizi yapılmıştır. Analiz edilen toplam kusurlu hibrit sayısı 21dir. Bu sistemlerin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ΔE , manyetik moment μ ve yasak enerji aralığı E_g değerleri Tablo 4.4.11de verilmiştir. $C_{13}B_{75}N_{74}$ metalik saf hibrit C, B veya N boşluğu ile kusurlu hale geldiğinde oldukça yüksek yasak enerji aralığı veren yarı iletkene dönüşmektedir. Metalik saf $C_{22}B_{71}N_{69}$ hibriti ise VC_i ve VB_i boşluklarından birine sahip olduğunda metal kalmaya devam etmekte ve VC_{11} durumunda ise yasak enerji aralığı küçük olan bir yarı iletkene dönüşmektedir. Bu sistem diğer boşluklardan birine sahip olunca oldukça yüksek yasak enerji aralığı değerine sahip bir

yarı iletken gibi davranmaktadır. $C_{46}B_{60}N_{56}$ sistemi VB_i , VC_{11} ve tüm N boşlukları için metal kalmaya devam ederken diğer boşluklarda küçük E_g değerli yarı iletkene dönüşmüştür. Manyetik olan saf $C_{13}B_{75}N_{74}$ hibriti B boşluğu ile kusurlu olduğunda manyetik momenti artmakta ve C boşluğu ile kusurlu olduğunda ise manyetik moment aynı kalmaktadır. N boşluğu ise bu hibritin manyetik özelliğini ortadan kaldırmaktadır. $C_{22}B_{71}N_{69}$ hibriti VB_i , VC_{12} ve VN boşluklarına sahip olunca manyetik momenti azalmakta, VB_i durumunda artmakta ve VC_i de ise aynı kalmaktadır. VC_{11} ise bu hibritin manyetik özelliğini ortadan kaldırmaktadır. Manyetik olmayan saf $C_{46}B_{60}N_{56}$ sistemi VC_i boşluğuna sahip olunca bu halini korurken diğer boşluklarda saf haline göre daha düşük manyetik momentli bir manyetik sistem olmaktadır. Tabloya bakıldığında VB_i boşluğu VB_i boşluğuna göre ve VC_{11} ise VC_{12} boşluğuna göre daha yüksek manyetik moment verdiği görülmektedir. N boşluklarının her ikisi de aynı manyetik moment değerini vermiştir.

H-BN şablonda üçgen grafen adalı ve ara yüzeyinde C-N (C-B) bağlarının C-B (C-N) bağlarından fazla olduğu bir boşluklu GBN hibritlerinin enerji band grafikleri Şekil 4.4.15te (Şekil 4.4.16da) gösterilmiştir. Bu iki şekil Ekler bölümünde bulunmaktadır.

H-BN şablon ile üçgen grafen arasında sadece C-N bağlarının kurulduğu saf hibritlerin önce optimizasyonu yapıldı. Taban durumu belirlenen bu yapılarda aynı şekilde iki ayrı VB , üç VC ve iki VN boşluğu oluşturuldu. Bir boşluklu bu model hibritlerin spin kutupsuz ve spin kutuplu nümerik hesaplamaları tamamlandı. Diğer bir boşluklu hibritlerde olduğu gibi geometri optimizasyonunda sadece atomların relaksasyonu yapıldı. Birim hücre örgü vektörleri relaks edilmemiştir. Şekil 4.4.17de (Eklerde) bir boşluklu bu hibritlerin taban durum geometrileri verilmiştir. Optimizasyonu yapılan kusurlu hibritlerin toplam sayısı 21 olup nümerik sonuçların ön analizi tamamlanmıştır. Bu sistemlerin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ΔE , manyetik moment μ ve yasak enerji aralığı E_g değerleri Tablo 4.4.12de verilmiştir. Bu tablodan da görüldüğü üzere B ve N boşluklu tüm sistemler spin kutuplu olmayı tercih etmiştir. VC_{11} boşluğuna sahip tüm sistemler ise VC_{12} boşluklu olanların aksine spin kutupsuz taban durumda bulunmaktadır. Saf $C_{16}B_{71}N_{75}$ sistemi VN_i boşluğuna sahip olduğunda manyetik moment değeri daha da artmaktadır. VC_i durumunda ise manyetik moment değişmemektedir. Bu sistem diğer boşluklara sahip olduğunda ise manyetik momenti azalmaktadır. Saf $C_{25}B_{66}N_{71}$ sisteminin manyetik momenti VN_i boşluğu haricinde azalmıştır. VN_i boşluklu bu hibritin manyetik momenti ise $6 \mu_B$ çıkmıştır. Saf $C_{36}B_{60}N_{66}$ sistemi VB_i ve VN_i boşluklarına sahip olduğunda manyetik momenti artmaktadır. Manyetik moment VC_i için aynı kalırken diğer boşluklarda azalmaktadır. Manyetik momenti zaten yüksek olan bu saf hibritlerde bir boşluk oluşturarak manyetik momenti daha fazla artırmak mümkündür.

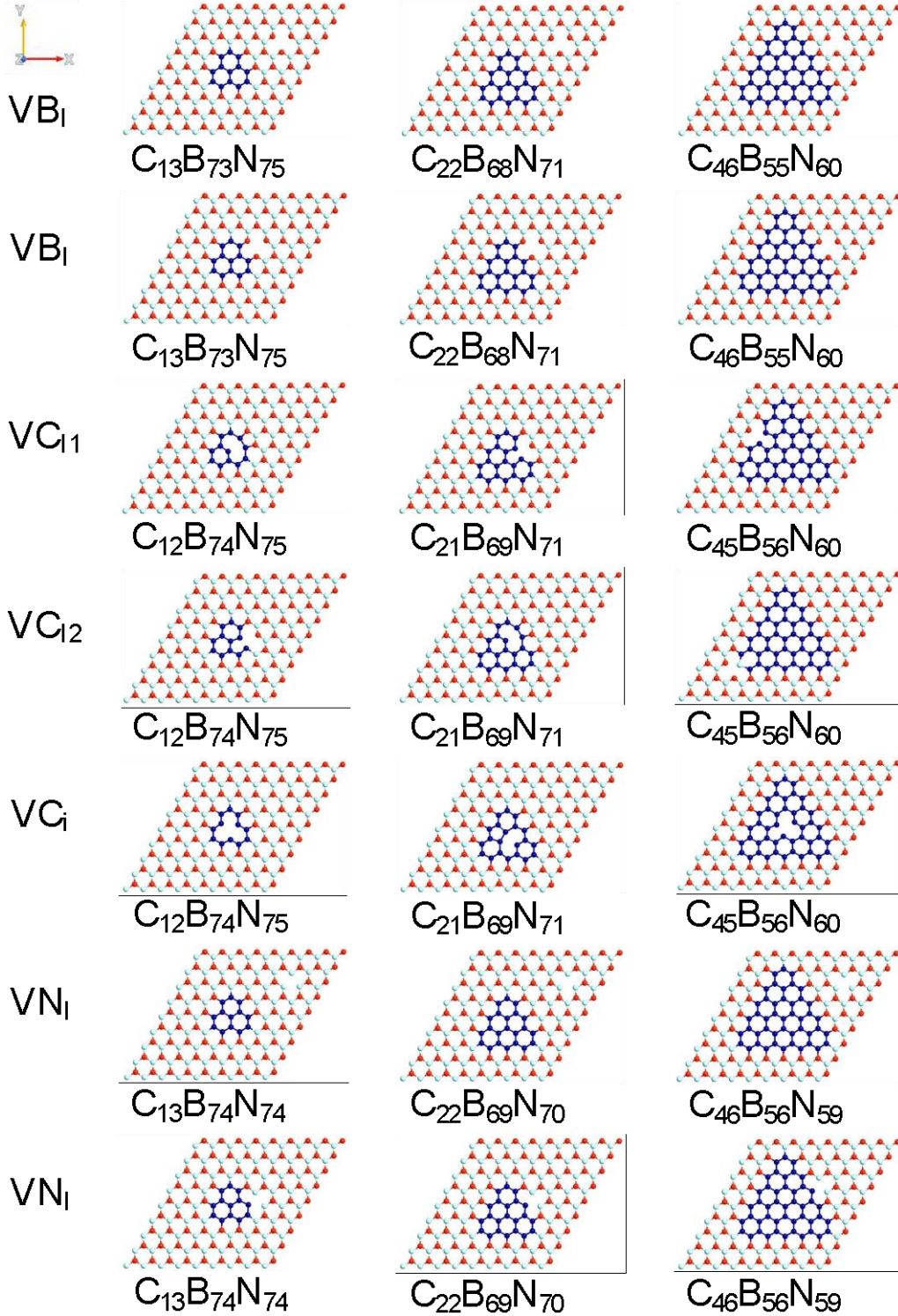


Şekil 4.4.12. H-BN şablonda altıgen grafen adacıklı bir boşluklu hibritler. VB₁ (VN₁) ve VB₁ (VN₁) şablonda ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluklarına karşılık gelmektedir. VC₁₁ (VC₁₂) ara yüzeyde bir B ve iki C (bir N ve iki C) ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan C boşluğudur. VC_i ise adacıkta bulunan C boşluğudur.

Proje hedeflerimizden birisi hibritlerde boşluk oluşturarak yüksek manyetik moment elde etmek veya manyetik momenti daha fazla artırmak ve böylece boşluklu bu hibritleri literatüre spintronik uygulamalarda cazip bir malzeme olarak sunmaktır. Elde ettiğimiz bu sonuç projede belirtilen hedefe ulaşıldığını göstermektedir. Boşluklu hibritlerin elektronik özellikleri saf (kusursuz) halleriyle karşılaştırıldığında saf olanlar metal bulunurken bazı boşluklar bu sistemlere küçükte olsa bir yasak enerji aralığı kazandırmıştır. $C_{16}B_{71}N_{75}$ sistemi VC_i ve VN_i boşluklarından birine sahip olunca yarı iletken bulunurken diğer boşluklar için metal olmaktadır. $C_{25}B_{66}N_{71}$ ise tüm N boşluklarında yarı iletken çıkmakta ve diğer durumlarda metal kalmaktadır. $C_{36}B_{60}N_{66}$ ise sadece VB_i boşluğunu içerince yarı iletken özellik kazanmaktadır.

Tablo 4.4.9. H-BN şablonda altıgen grafen adacıktan oluşan bir boşluklu GBN hibritlerinin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ΔE (meV), μ (μ_B) ve yasak enerji aralığı E_g (eV). VB_i (VN_i) ve VB_i (VN_i) şablonda ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluğuna karşılık geliyor. VC_{11} (VC_{12}) ara yüzeyde bir B ve 2 C (bir N ve iki C) atomu ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan boşluk için kullanılmıştır. VC_i ise adacıkta bulunan C boşluğudur. NA ilgili sistemin bulunmadığı anlamında kullanılmıştır.

Boşluk Türü	Taban durumun spin tercihi	ΔE (meV) / $C_6B_{78}N_{78}$ $C_{24}B_{69}N_{69}$ $C_{54}B_{54}N_{54}$	μ (μ_B) / $C_6B_{78}N_{78}$ $C_{24}B_{69}N_{69}$ $C_{54}B_{54}N_{54}$	E_g (eV) / $C_6B_{78}N_{78}$ $C_{24}B_{69}N_{69}$ $C_{54}B_{54}N_{54}$
VB_i	SP	384	1.47	Metal
	SP	427.38	2.27	Metal
	SP	512.16	2.72	Metal
VB_i	SP	302.30	1.00	1.17
	SP	277.92	1.00	0.63
	SP	259.29	1.00	0.52
VC_{11}	NSP	-55	-	0.46
	NSP	-216.19	-	1.21
	SP	357.04	2.00	0.50
VC_{12}	SP	93	0	0.50
	NSP	-201.20	-	0.28
	NSP	-400.50	-	0.13
VC_i	NA	NA	NA	NA
	NSP	-214.68	-	0.91
	SP	10.20	1.01	0.12
VN_i	SP	128.10	1.00	1.30
	SP	125.19	1.00	0.65
	SP	113.61	1.00	0.30
VN_i	SP	348.80	1.00	1.29
	SP	240.62	1.00	0.97
	SP	321.80	1.00	0.83



Şekil 4.4.13. H-BN şablonda üçgen grafen adacıklı bir boşluklu hibritler. VB_1 (VN_i) ve VB_1 (VN_i) şablonda ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluklarına karşılık gelmektedir. VC_{11} (VC_{12}) ara yüzeyde bir B ve iki C (bir N ve iki C) ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan C boşluğudur. VC_i ise adacıkta bulunan C boşluğudur.

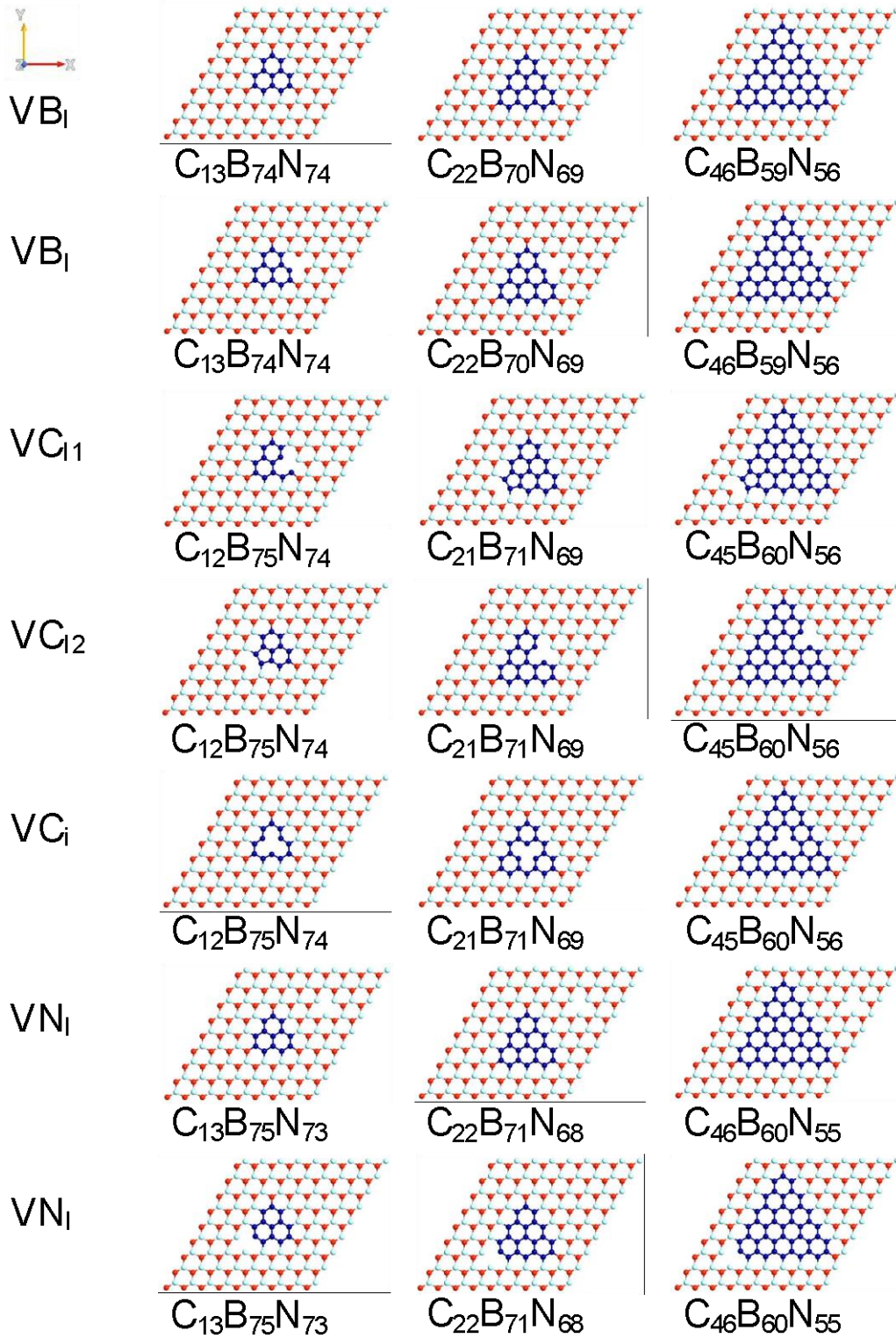
Tablo 4.4.10. H-BN şablonunda üçgen grafen adacıktan oluşan bir boşluklu GBN hibritlerinin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ΔE (meV), μ (μ_B) ve yasak enerji aralığı E_g (eV). Ara yüzeyde C-N bağı C-B bağından fazladır. VB_1 (VN_1) ve VB_1 (VN_1) şablonunda ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluğuna karşılık geliyor. VC_{11} (VC_{12}) ara yüzeyde bir B ve 2 C (bir N ve iki C) atomu ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan boşluk için kullanılmıştır. VC_i ise adacıkta bulunan C boşluğudur.

Boşluk Türü	Taban durumun spin tercihi	ΔE (meV) / $C_{13}B_{74}N_{75}$ $C_{22}B_{69}N_{71}$ $C_{46}B_{56}N_{60}$	μ (μ_B) / $C_{13}B_{74}N_{75}$ $C_{22}B_{69}N_{71}$ $C_{46}B_{56}N_{60}$	E_g (eV) / $C_{13}B_{74}N_{75}$ $C_{22}B_{69}N_{71}$ $C_{46}B_{56}N_{60}$
VB_1	NSP	-4.90	-	Metal
	SP	545.80	2.78	1.16
	SP	388.51	3.94	Metal
VB_1	SP	654.60	2.00	Metal
	SP	247.40	1.00	0.52
	SP	209.91	1.00	Metal
VC_{11}	SP	154.20	1.00	1.75
	NSP	-0.23	-	0.42
	SP	107.16	2.00	Metal
VC_{12}	SP	262.90	1.00	Metal
	NSP	-121.50	-	Metal
	SP	97.07	2.00	Metal
VC_i	SP	352.10	1.00	1.13
	NSP	-14.40	-	1.06
	SP	426.28	4.00	0.16
VN_1	SP	187.50	2.00	0.17
	SP	244.60	3.00	Metal
	SP	42.36	5.00	0.18
VN_1	NSP	-0.10	-	0.89
	SP	68.60	1.00	0.80
	SP	63.34	3.00	0.11

H-BN ile üçgen grafen arasında sadece C-B bağlarının kurulduğu durumda optimize edilmiş saf hibritlerde VB, VC ve VN boşlukları oluşturuldu ve bir boşluklu bu hibritlerin spin kutupsuz ve spin kutuplu nümerik hesaplamaları tamamlandı. Bir boşluklu bu hibritlerin geometri optimizasyonunda yine sadece atomların relaksasyonu yapıldı. Birim hücre örgü vektörleri relaks edilmemiştir. Şekil 4.4.18de (Eklerde) bir boşluklu bu hibritlerin taban durum geometrileri verilmiştir. Optimizasyonu yapılan toplam hibrit sayısı 21 olup nümerik sonuçların ön analizi tamamlanmıştır. Bu sistemlerin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ΔE , manyetik moment μ ve yasak enerji aralığı E_g değerleri Tablo 4.4.13te verilmiştir. Tabloya bakıldığında sistemlerin büyük çoğunluğunun spin kutuplu taban durumda bulunmayı tercih ettiği görülmüştür. Manyetik moment için oldukça yüksek değerler bulunmuştur. $C_{16}B_{75}N_{71}$ saf sistemi B boşluğuna sahip olduğunda manyetik momenti artarken

N boşluğuna sahip olduğunda μ azalmaktadır. VC_{12} boşluğu için μ aynı kalırken diğer C boşluklu sistemlerde azalmaktadır. Saf $C_{25}B_{71}N_{66}$ sistemi de aynı şekilde B boşluklu olduğunda manyetik moment artarken VN_i boşluklu durumda μ azalmakta ve VN_i seçeneğinde bu sistemin manyetik özelliği ortadan kalkmaktadır. Saf $C_{36}B_{66}N_{60}$ manyetik sistemin manyetik momenti ise N boşluğu ve VB_i boşluğu durumlarında azalırken VB_i durumunda artmaktadır. Bu sistemin VC_i boşluklu halinde manyetik moment aynı kalırken diğer C boşluklarında μ azalmaktadır. Bu grupta bulunan hibritlerin saf (kusursuz) hallerinde yüksek manyetik moment değerleri elde edilmiştir (Akman, 2018). Yapılan hesaplamalar bu sistemlerde boşluk oluşturunca manyetik momentin daha fazla arttığını veya boşluklu sistemlerde de yüksek manyetik moment elde edilebileceğini göstermiştir. H-BN şablonda üçgen geometri grafen adacıktan oluşan ve ara yüzeyde sadece C-B bağların olduğu saf ve bir boşluklu bu hibritlerin spintronik uygulamalarda cazip malzemeler olabileceğini düşünüyoruz. Metalik saf $C_{16}B_{75}N_{71}$ sistemi VN_i boşluğuna sahip olunca metal diğer boşluklarda yarı iletken bulunmuştur. Metalik saf $C_{25}B_{71}N_{66}$ sistemi B boşluklarından birine sahip olduğunda metal kalmaya devam ederken diğer durumlar için yarı iletken özellik göstermiştir. Son olarak metalik saf $C_{36}B_{66}N_{60}$ hibriti tüm C boşluklarında metal kalmaya devam etmiş ancak diğer boşluklu durumlarda yarı iletken gibi davranmıştır.

Grafen şablonda üçgen h-BN adacıklı ve ara yüzeyde C-N bağların çoğunlukta olduğu hibritler için bir boşluğun oluşum enerjisini hesaplayarak sonuçları Tablo 4.4.14de verdik. Oluşum enerji hesabı için yine denklem (4.4.1) kullanılmıştır. Verilen sonuçlara bakıldığında C-N bağlarının baskın olduğu (N zengini) hibritlerde en küçük adacık boyutlu hibrit hariç N boşluğunun oluşum enerjisi B ve C boşluklarına göre genellikle daha büyüktür. Başka bir deyişle bu yapılarda N boşluğu oluşturmak diğerlerine göre daha zordur. Ara yüzeyde C-B bağlarının baskın olduğu B zengini hibritlerde ise (grafen şablonda üçgen h-BN adacıklılar) B boşluğu N boşluğuna göre daha büyük oluşum enerjisine sahiptir. Bu yapılarda N boşluğu oluşturmak daha kolaydır. Ara yüzeyde bulunan B boşluğunun oluşum enerjisi h-BN adacıkta bulunana göre daha düşük olmasına rağmen ara yüzeyde bulunan N boşluğu adacıkta bulunan N boşluğundan daha yüksek oluşum enerjisine sahiptir. B zengini bu hibritlerde C-B bağını kırarak C boşluğu oluşturmak daha az enerjiye mal olacaktır. Ara yüzeyinde sadece C-N (veya sadece C-B) bağlarının bulunduğu N (B) zengini hibritlerde h-BN adacıkta B (veya N) boşluğu oluşturmak ara yüzeye göre daha çok enerjiye ihtiyaç duymaktadır. N (B) zengini hibritlerde C-B (C-N) bağını kırarak C boşluğu oluşturmak daha zordur. Ara yüzeydekilerle kıyaslandığında şablon bölgesinde C boşluğu oluşturmak enerji bakımından daha pahalıya gelecektir. N zengini bu tür hibritlerde N boşluğu ve B zengini olanlarda ise B boşluğu oluşturmak daha zor olmaktadır.



Şekil 4.4.14. H-BN şablonda üçgen grafen adacıklı bir boşluklu hibritler. VB_i (VN_i) ve VB_i (VN_i) şablonda ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluklarına karşılık gelmektedir. VC_{11} (VC_{12}) ara yüzeyde bir B ve iki C (bir N ve iki C) ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan C boşluğudur. VC_i ise adacıkta bulunan C boşluğudur.

Tablo 4.4.11. H-BN şablonda üçgen grafen adacıktan oluşan bir boşluklu GBN hibritlerinin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ΔE (meV), μ (μ_B) ve yasak enerji aralığı E_g (eV). Ara yüzeyde C-B bağı C-N bağından fazladır. VB_1 (VN_1) ve VB_1 (VN_1) şablonda ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluğuna karşılık geliyor. VC_{11} (VC_{12}) ara yüzeyde bir B ve 2 C (bir N ve iki C) atomu ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan boşluk için kullanılmıştır. VC_i ise adacıkta bulunan C boşluğudur.

Boşluk Türü	Taban durumun spin tercihi	ΔE (eV) / $C_{13}B_{75}N_{74}$ $C_{22}B_{71}N_{69}$ $C_{46}B_{60}N_{56}$	μ (μ_B) / $C_{13}B_{75}N_{74}$ $C_{22}B_{71}N_{69}$ $C_{46}B_{60}N_{56}$	E_g (eV) / $C_{13}B_{75}N_{74}$ $C_{22}B_{71}N_{69}$ $C_{46}B_{60}N_{56}$
VB_1	SP	497.50	2.00	0.9141
	SP	587	0.44	1.0559
	SP	528.60	1.00	Metal
VB_1	SP	145	2.00	0.8013
	SP	310.10	3.00	Metal
	SP	75.50	2.00	0.1825
VC_{11}	SP	339.70	1.00	1.2894
	NSP	-0.40	-	0.1620
	SP	88.40	2.00	Metal
VC_{12}	SP	346.70	1.00	0.9091
	SP	149.70	1.54	0.9017
	SP	116.30	1.37	0.1583
VC_i	SP	83.80	1.00	0.8886
	SP	169.70	2.00	Metal
	NSP	0	-	0.1609
VN_1	NSP	-0.10	-	0.4745
	SP	44.10	1.00	0.6823
	SP	34.30	1.00	Metal
VN_1	NSP	0.10	-	0.7356
	SP	67.70	1.00	0.8105
	SP	29.30	1.00	Metal

H-BN şablonda üçgen grafen adacıklı hibritlerde bulunan B, C ve N boşluklarının her biri için boşluk oluşum enerjisini denklem (4.4.1)i kullanarak hesapladık ve sonuçları Tablo 4.4.15de verdik. N ve B zengini bu hibritlerin boşluk oluşum enerjileri bu tabloda bir arada verilmiştir.

Tablo 4.4.12. H-BN şablonda üçgen grafen adacıktan oluşan bir boşluklu GBN hibritlerinin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ΔE (meV), μ (μ_B) ve yasak enerji aralığı E_g (eV). Ara yüzeyde sadece C-N bağı mevcuttur. VB_i (VN_i) ve VB_i (VN_i) şablonda ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluğuna karşılık geliyor. VC_{i1} (VC_{i2}) ara yüzeyde bir B ve 2 C (bir N ve iki C) atomu ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan boşluk için kullanılmıştır. VC_i ise adacıkta bulunan C boşluğudur.

Boşluk Türü	Taban durumun spin tercihi	ΔE (meV) / $C_{16}B_{71}N_{75}$ $C_{25}B_{66}N_{71}$ $C_{36}B_{60}N_{66}$	μ (μ_B) / $C_{16}B_{71}N_{75}$ $C_{25}B_{66}N_{71}$ $C_{36}B_{60}N_{66}$	E_g (eV) / $C_{16}B_{71}N_{75}$ $C_{25}B_{66}N_{71}$ $C_{36}B_{60}N_{66}$
VB_i	SP	607.07	1.00	Metal
	SP	537.49	2.00	Metal
	SP	569.10	6.48	0.1312
VB_i	SP	176.99	2.02	Metal
	SP	253.55	3.10	Metal
	SP	312.92	4.36	Metal
VC_{i1}	NSP	-1042.41	-	Metal
	NSP	-946.78	-	Metal
	NSP	-715.21	-	Metal
VC_{i2}	SP	206.57	2.00	Metal
	SP	248.79	3.00	Metal
	SP	238.66	4.00	Metal
VC_i	SP	885.70	4.00	0.3494
	NSP	-390.49	-	Metal
	SP	403.12	6.00	Metal
VN_i	SP	323.90	5.00	0.1857
	SP	335.97	6.00	0.1923
	SP	344.53	7.00	Metal
VN_i	SP	523	3.00	Metal
	SP	283.06	4.00	0.1094
	SP	294.16	5.00	Metal

Tablo 4.4.13. H-BN şablonda üçgen grafen adacıktan oluşan bir boşluklu GBN hibritlerinin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ΔE (meV), manyetik moment μ (μ_B) ve yasak enerji aralığı E_g (eV). Ara yüzeyde C-B bağı bulunmaktadır. VB_1 (VN_1) ve VB_1 (VN_1) şablonda ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluğuna karşılık geliyor. VC_{11} (VC_{12}) ara yüzeyde bir B ve 2 C (bir N ve iki C) atomu ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan boşluk için kullanılmıştır. VC_i ise adacıkta bulunan C boşluğudur.

Boşluk Türü	Taban durumun spin tercihi	ΔE (meV) / $C_{16}B_{75}N_{71}$ $C_{25}B_{71}N_{66}$ $C_{36}B_{66}N_{60}$	μ (μ_B) / $C_{16}B_{75}N_{71}$ $C_{25}B_{71}N_{66}$ $C_{36}B_{66}N_{60}$	E_g (eV) / $C_{16}B_{75}N_{71}$ $C_{25}B_{71}N_{66}$ $C_{36}B_{66}N_{60}$
VB_1	SP	538.09	5.00	0.35
	SP	607.20	6.00	Metal
	SP	592.57	3.47	0.27
VB_1	SP	516.94	5.00	0.23
	SP	380.30	6.00	Metal
	SP	351.68	7.00	0.12
VC_{11}	SP	189.83	2.00	0.18
	SP	149.80	3.00	0.12
	SP	123.57	4.00	Metal
VC_{12}	SP	52.25	4.00	0.33
	NSP	-519.30	-	0.25
	SP	52.70	5.83	Metal
VC_i	SP	47.43	2.00	0.19
	SP	162.50	5.00	0.25
	SP	116.06	6.00	Metal
VN_1	SP	70.55	3.00	Metal
	NSP	-6.40	-	0.17
	SP	14.92	3.00	0.18
VN_1	SP	152.11	3.00	0.15
	SP	142.80	4.00	0.14
	SP	117.57	4.95	0.15

Tablo 4.4.14. Grafen şablonda üçgen h-BN adacıklı hibritler için E_f oluşum enerjisi. VB_i (VN_i) ve VB_i (VN_i) üçgen adacıkta ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluklarıdır. VC_{11} (VC_{12}) ara yüzeyde bir B ve iki C (bir N ve iki C) ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan C boşluğudur. VC_i ise grafen şablonda bulunan C boşluğudur. NA bulunmuyor anlamındadır.

Hibrit (Saf)	E_f (eV) VB_i	E_f (eV) VB_i	E_f (eV) VC_{11}	E_f (eV) VC_{12}	E_f (eV) VC_i	E_f (eV) VN_i	E_f (eV) VN_i
$C_{149}B_6N_7$	NA	7.052	7.431	8.870	7.361	7.777	5.692
$C_{140}B_{10}N_{12}$	7.142	6.438	7.391	5.473	7.340	7.508	6.444
$C_{116}B_{21}N_{25}$	7.223	5.721	3.719	5.176	7.218	7.625	6.349
$C_{149}B_7N_6$	8.485	7.454	5.435	7.507	7.695	NA	6.580
$C_{140}B_{12}N_{10}$	8.801	8.084	5.606	7.331	7.235	6.158	6.399
$C_{116}B_{25}N_{21}$	9.502	8.345	5.460	7.622	7.384	6.188	6.468
$C_{146}B_6N_{10}$	NA	5.498	6.947	4.842	7.234	7.231	6.567
$C_{137}B_{10}N_{15}$	6.508	5.735	6.771	4.901	7.156	7.207	6.303
$C_{126}B_{15}N_{21}$	6.894	6.055	6.805	4.966	7.255	7.248	6.315
$C_{146}B_{10}N_6$	8.740	8.122	5.413	7.201	7.681	NA	5.604
$C_{137}B_{15}N_{10}$	9.047	8.409	5.274	6.815	7.316	5.763	5.570
$C_{126}B_{21}N_{15}$	9.256	8.462	5.282	7.439	7.612	5.994	5.776

Tablo 4.4.15. H-BN şablonda üçgen grafen adacıklı hibritler için E_f oluşum enerjisi. VB_i (VN_i) ve VB_i (VN_i) h-BN şablonda ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluklarıdır. VC_{11} (VC_{12}) ara yüzeyde bir B ve iki C (bir N ve iki C) ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan C boşluğudur. VC_i ise grafen adacıkta bulunan C boşluğudur.

Hibrit (Saf)	E_f (eV) VB_i	E_f (eV) VB_i	E_f (eV) VC_{11}	E_f (eV) VC_{12}	E_f (eV) VC_i	E_f (eV) VN_i	E_f (eV) VN_i
$C_{13}B_{74}N_{75}$	8.825	7.187	6.242	5.251	7.233	7.740	7.083
$C_{22}B_{69}N_{71}$	8.158	6.417	6.262	4.609	7.160	7.743	6.626
$C_{46}B_{56}N_{60}$	7.549	6.162	4.995	4.762	6.998	7.729	6.385
$C_{13}B_{75}N_{74}$	9.824	8.504	5.218	5.815	6.245	6.887	6.590
$C_{22}B_{71}N_{69}$	9.795	8.497	5.261	5.632	7.687	6.834	6.608
$C_{46}B_{60}N_{56}$	9.553	8.517	5.217	5.302	6.757	6.402	6.397
$C_{16}B_{71}N_{75}$	7.795	5.497	6.565	4.507	6.299	7.720	6.314
$C_{25}B_{66}N_{71}$	7.810	5.676	6.716	4.764	7.629	7.706	6.440
$C_{36}B_{60}N_{66}$	7.805	5.897	7.025	4.851	7.365	7.688	6.396
$C_{16}B_{75}N_{71}$	20.639	19.079	14.556	18.018	15.30	17.175	16.510
$C_{25}B_{71}N_{66}$	9.877	8.481	4.806	6.919	7.607	6.401	5.853
$C_{36}B_{66}N_{60}$	9.802	8.491	4.934	7.569	7.691	6.396	5.913

Ara yüzeyde sadece C-N bağlarının bulunduğu h-BN şablonda üçgen grafen adalı bir boşluklu GBN hibritleri için elde edilen enerji band grafikleri Şekil 4.4.19da gösterilmiştir. Benzer şekilde sadece C-B bağları ile h-BN şablona bağlanan üçgen grafenli bir boşluklu GBN hibritlerine ait enerji band grafikleri Şekil 4.4.20de verilmiştir. Her iki şekilde Eklerde bulunmaktadır.

4.5 Bir boşluklu (kusurlu) GBN hibritler II

Şekil 4.2.1de taban durum geometrilerini verdiğimiz saf (kusursuz) elmas adacıklı GBN hibritlerinin farklı yerlerinden bir atom çıkartarak bir boşluklu elmas adacıklı GBN hibritleri modelledik. Grafen şablondan bir C atomu çıktığında oluşan boşluğu VC_i ve elmas grafen adacığında çıkan C atomunun bıraktığı boşluğu VC_i olarak gösterdik. H-BN şablonundan çıkartılan bir B (N) atomunun oluşturduğu boşluk VB_i (VN_i) ve h-BN elmas adacığında çıkan bir B (N) atomunun bıraktığı boşluk ise VB_i (VN_i) şeklinde gösterildi. Son olarak grafen ile h-BN bölgelerinin oluşturduğu ara yüzeyde bir B ve iki C (bir N ve iki C) atomuna bağlı olan bir C atomu çıktığında oluşan boşluk VC_{11} (VC_{12}) olarak gösterilmiştir. Bölüm 4.4de olduğu gibi en fazla yedi farklı boşluklu hibrit modellenmiştir. Bir boşluklu elmas adacıklı GBN hibritlerinin spin kutuplu ve spin kutupsuz nümerik hesaplamaları tamamlanmıştır. Grafen şablonda elmas h-BN adacıklı bir boşluklu GBN hibritlerinin taban durum geometrileri Şekil 4.5.1de gösterilmiştir. Geometri optimizasyonu yapılırken sadece atomların değil birim hücre vektörlerinin de relaksasyonuna izin verilmiştir. Optimize edilen toplam kusurlu hibrit sayısı 21dir. Şekil 4.5.1 Ekler bölümünde verilmiştir.

Kusurlu yapıların taban durum spin tercihi, manyetik enerji ΔE , Bohr magneton cinsinden manyetik moment μ ve yasak enerji aralığı E_g Tablo 4.5.1de verilmiştir. Taban durumlar çoğunlukla spin kutuplu çıkmıştır. Saf sistemler manyetik özellik göstermeyen yarı iletken olmasına karşın adacığında VB_i boşluğu olan hibritler için oldukça yüksek manyetik moment değerleri ($2 - 2.2 \mu_B$) elde edilmiştir. Saf $C_{146}B_8N_8$, $C_{132}B_{15}N_{15}$ ve $C_{114}B_{24}N_{24}$ yarı iletken hibritleri VB_i boşluğu içerdiğinde metal gibi davranmaya başlamaktadır. VB_i boşluğuna sahip olunca metal çıkan tek saf hibrit $C_{146}B_8N_8$ olup diğer sistemler yarı iletken bulunmuş ve yasak enerji aralıklarını artırmıştır. VB_i boşluklu hibritler manyetik özellik göstermemiştir. VC_{11} boşluğu içerince manyetik özellik kazanan tek saf sistem $C_{114}B_{24}N_{24}$ olup VC_{11} boşluklu sistemler yarı iletken kalmaya devam etmiştir. Bu tabloda verilen $C_{114}B_{24}N_{24}$ saf hibriti VC_{12} boşluğu içerince manyetik özellik kazanmıştır. Diğerleri saf hallerinde olduğu gibi manyetik bulunmamıştır. Bu boşluğa sahip olunca azalan yasak enerji değeri ile yarı iletken özellik gösteren tek saf hibrit $C_{114}B_{24}N_{24}$ olmuştur. Diğerleri VC_{12} boşluklu hallerinde metale

dönüşmüştür. Grafen şablonda C boşluğu bulunan (VC_i) saf $C_{146}B_8N_8$ ve saf $C_{132}B_{15}N_{15}$ hibritlerinde önemli sayılabilecek manyetik moment değerleri elde edilmiştir. Bu grupta metale dönüşen VC_i boşluklu tek saf hibrit $C_{146}B_8N_8$ olmuştur. Saf $C_{114}B_{24}N_{24}$ yarı iletken sistemi VN_i boşluğuna sahip olunca metale dönüşürken diğer yarı iletken saf hibritler azalan yasak enerji aralığı ile yarı iletken kalmaya devam etmiştir. $C_{146}B_8N_8$ hibritinde VN_i boşluğu bulununca sistemin E_g değeri artarken aynı boşluğu bulunduran $C_{114}B_{24}N_{24}$ hibritinde E_g değeri azalmaktadır. Manyetik özellik kazanan VN_i boşluklu tek saf hibrit $C_{146}B_8N_8$ iken VN_i boşluklu tüm hibrit sistemler saf hallerinde olduğu gibi manyetik bulunmamıştır.

Tablo 4.5.1. Grafen şablonda elmas h-BN adacıktan oluşan bir boşluklu GBN hibritlerinin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ΔE (meV), manyetik moment μ (μ_B) ve yasak enerji aralığı E_g (eV). VB_i (VN_i) ve VB_i (VN_i) adacıkta ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluğuna karşılık geliyor. VC_{i1} (VC_{i2}) ara yüzeyde bir B ve 2 C (bir N ve iki C) atomu ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan boşluk için kullanılmıştır. VC_i ise şablonda bulunan C boşluğudur.

Boşluk Türü	Taban durumun spin tercihi	ΔE (meV) / $C_{146}B_8N_8$ $C_{132}B_{15}N_{15}$ $C_{114}B_{24}N_{24}$	μ (μ_B) / $C_{146}B_8N_8$ $C_{132}B_{15}N_{15}$ $C_{114}B_{24}N_{24}$	E_g (eV) / $C_{146}B_8N_8$ $C_{132}B_{15}N_{15}$ $C_{114}B_{24}N_{24}$
VB_i	SP	231.80	2.15	Metal
	SP	545.20	2.03	Metal
	SP	665.90	2.20	Metal
VB_i	NSP	9.90	-	Metal
	NSP	1.40	-	0.4537 *
	NSP	-1.60	-	0.5070 *
VC_{i1}	NSP	3.20	-	0.26
	SP	29.70	0.00	0.32
	SP	33.60	0.43	0.49
VC_{i2}	SP	42.40	0.01	Metal
	NSP	5.10	-	Metal
	SP	12.90	0.36	0.1097 *
VC_i	SP	300.80	1.65	Metal
	SP	144.80	1.53	0.5 *
	SP	14.50	0.00	0.2284 *
VN_i	SP	29.60	0.99	0.12
	NSP	5.80	-	0.14
	NSP	8	-	Metal
VN_i	NSP	-6.80	-	0.2381 *
	NSP	-9.30	-	Metal
	NSP	3.10	-	0.26

H-BN şablonda elmas grafen adacıklı bir boşluklu GBN hibritlerinin taban durum geometrileri Şekil 4.5.2de verilmiştir. Şekil 4.5.2 ise Ekler bölümünde bulunmaktadır. Genel

olarak geometri optimizasyonu yapılırken atomların ve birim hücre vektörlerinin relaksasyonuna izin verilmiştir. Optimizasyonu yapılan toplam bir boşluklu hibrit sayısı yine 21dir. Kusurlu yapıların taban durum spin tercihi, manyetik enerji ΔE , Bohr magneton cinsinden manyetik moment μ ve yasak enerji aralığı E_g Tablo 4.5.2de verilmiştir. Taban durumların büyük çoğunluğu spin kutuplu hali tercih etmiştir.

VB_1 boşluklu tüm sistemler için oldukça yüksek manyetik moment değerleri ($1 - 3 \mu_B$) bulunmuştur. VB_1 boşluklu saf $C_{30}B_{66}N_{66}$ tabaka yasak enerji aralığını önemli biçimde azaltırken diğer VB_1 boşluklu tabakalar metale dönüşmüştür. VB_1 boşluklu tüm hibrit sistemler metale dönüşürken manyetik moment $0.42 - 1 \mu_B$ arasında değişmektedir. Tüm C boşlukları için geçerli olmak üzere en küçük elmas grafen adacıklı saf hibrit ($C_{16}B_{73}N_{73}$) metal bulunurken diğer hibritlerde adacık boyutu artarken yasak enerji aralığı azalmıştır. Üstelik manyetik özellik kazanan tek saf hibrit $2 \mu_B$ manyetik moment değeri ile VC_{12} boşluğu içeren saf $C_{48}B_{57}N_{57}$ sistemi olmuştur. Ayrıca en küçük elmas grafen adacıklı hibrit VN_1 boşluğu içerince metal çıkarken VN_1 boşluklu diğer sistemlerde yasak enerji aralığı birbirine yakın çıkmıştır. VN_1 ve VN_1 boşluklu tüm hibritler aynı manyetik moment değerine ($1 \mu_B$) sahiptir.

Saf $C_{30}B_{66}N_{66}$ sistemi VN_1 boşluğuna sahip olunca yasak enerji aralığını azaltarak yarı iletken özelliğini korumuştur. VN_1 boşluklu diğer hibrit yapılar ise metale dönüşmüştür. Boşluk türü ne olursa olsun en küçük grafen adacıklı saf yarı iletken hibrit metale dönüşürken, yarı iletken saf $C_{30}B_{66}N_{66}$ sistemi B, N, VC_{12} ve VC_i boşluklarında yasak enerji aralığını azaltmış ve VC_{11} de ise E_g değeri değişmemiştir. B boşlukları ve VN_1 boşluğu $C_{48}B_{57}N_{57}$ sistemini metal yaparken, VC_{12} , VC_i ve VN_1 E_g değerini azaltmış ve VC_{11} ise E_g yi azda olsa artırmıştır. Bu sonuçlar karışık fazlı GBN hibritlerinde boşluk oluşturarak yasak enerji aralığı ve elektronik özelliklerin değiştirilebileceğini göstermesi açısından önemlidir.

Tablo 4.5.2. H-BN şablonda elmas grafen adacıktan oluşan bir boşluklu GBN hibritlerinin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ΔE (meV), manyetik moment μ (μ_B) ve yasak enerji aralığı E_g (eV).

Boşluk Türü	Taban durumun spin tercihi	ΔE (meV) / $C_{16}B_{73}N_{73}$ $C_{30}B_{66}N_{66}$ $C_{48}B_{57}N_{57}$	μ (μ_B) / $C_{16}B_{73}N_{73}$ $C_{30}B_{66}N_{66}$ $C_{48}B_{57}N_{57}$	E_g (eV) / $C_{16}B_{73}N_{73}$ $C_{30}B_{66}N_{66}$ $C_{48}B_{57}N_{57}$
VB ₁	SP	74.80	1.00	Metal
	SP	615.70	3.00	0.13
	SP	549.80	3.00	Metal
VB ₁	SP	294.90	1.00	Metal
	SP	82.40	0.42	Metal
	SP	16.10	1.00	Metal
VC ₁₁	NSP	0.20	-	Metal
	NSP	0.40	-	1.2
	NSP	0.70	-	0.68
VC ₁₂	SP	99.80	0.00	Metal
	SP	45.90	0.00	0.35
	SP	114.80	2.00	0.10
VC _i	SP	249.10	0.00	Metal
	NSP	-194.30	-	0.51
	NSP	9.30	-	0.36
VN ₁	SP	103.20	1.00	Metal
	SP	99.80	1.00	0.22
	SP	43.90	1.00	Metal
VN ₁	SP	260.80	1.00	Metal
	SP	38.10	1.00	0.64
	SP	210.60	1.00	0.63

Grafen şablonda elmas h-BN adacıklı ve bir boşluklu hibritlerde boşluk oluşum enerjileri hesaplanarak bulunan sonuçlar Tablo 4.5.3te bildirilmiştir. Boşluk oluşum enerji hesabı için yine denklem (4.4.1) kullanılmıştır. H-BN elmas adacıkta bulunan B ve N boşluğu ara yüzeyde bulunanlara göre daha yüksek boşluk oluşum enerjisine sahip olduğundan adacıkta B ve N boşluğu oluşturmak daha zordur. Benzer şekilde grafen şablonda bulunan C boşluğu ara yüzeydekilere göre daha yüksek oluşum enerjisine sahip olduğundan bu boşluğu oluşturmak daha zordur. C-B boşluğunu kırarak ara yüzeyde C boşluğu oluşturmak C-N bağını kırarak oluşturmaktan daha kolaydır.

Tablo 4.5.3. Grafen şablonda elmas h-BN adacıklı GBN hibritlerinde bulunan bir boşluk için E_f oluşum enerjisi. VB_i (VN_i) ve VB_i (VN_i) elmas h-BN adacıkta ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluklarına karşılık gelmektedir. VC_{11} (VC_{12}) ara yüzeyde bir B ve iki C (bir N ve iki C) ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan C boşluğudur. VC_i ise grafen şablonda bulunan C boşluğudur. Boşluk oluşum enerjisi E_f eV birimindedir.

Hibrit (Saf)	E_f (eV) VB_i	E_f (eV) VB_i	E_f (eV) VC_{11}	E_f (eV) VC_{12}	E_f (eV) VC_i	E_f (eV) VN_i	E_f (eV) VN_i
$C_{146}B_8N_8$	8.421	7.286	5.670	6.812	7.713	7.502	6.909
$C_{132}B_{15}N_{15}$	8.445	7.330	5.610	6.760	7.671	7.460	6.803
$C_{114}B_{24}N_{24}$	8.953	7.389	5.953	6.835	7.343	7.161	6.826

H-BN şablonda elmas grafen adacıklı ve bir boşluklu hibritlerin boşluk oluşum enerjilerini Tablo 4.5.4de bildirdik. Ara yüzeyde B, N ve C boşlukları daha kolay oluşmaktadır. En büyük adacığa sahip hibrit hariç B boşluğu N boşluğuna göre daha zor oluşmaktadır.

Tablo 4.5.4. H-BN şablonda elmas grafen adacıklı GBN hibritlerinde bulunan bir boşluk için E_f oluşum enerjisi. VB_i (VN_i) ve VB_i (VN_i) h-BN şablonda ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluklarına karşılık gelmektedir. VC_{11} (VC_{12}) ara yüzeyde bir B ve iki C (bir N ve iki C) ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan C boşluğudur. VC_i ise grafen adacıkta bulunan C boşluğudur. Boşluk oluşum enerjisi E_f eV birimindedir.

Hibrit (Saf)	E_f (eV) VB_i	E_f (eV) VB_i	E_f (eV) VC_{11}	E_f (eV) VC_{12}	E_f (eV) VC_i	E_f (eV) VN_i	E_f (eV) VN_i
$C_{16}B_{73}N_{73}$	11.651	8.418	6.133	6.528	7.171	7.741	7.104
$C_{30}B_{66}N_{66}$	9.433	8.599	6.139	6.519	7.760	7.810	7.237
$C_{48}B_{57}N_{57}$	6.428	5.934	6.138	6.142	7.496	7.380	7.008

4.6 Bir boşluklu (kusurlu) GBN hibritler III

Optimizasyonu tamamlanmış düzlemsel saf GBN hetero ve hetero sandviç sistemlerinde VC, VB ve VN boşlukları oluşturuldu. Diğer hibrit sistemlerde olduğu gibi bir hetero sistem için en fazla yedi farklı boşluk tanımlandı. B boşluğu h-BN bölgesinde ise VB_{hBN} , ara yüzeyde ise VB_i olarak gösterildi. Benzer şekilde N boşluğu h-BN bölgesinde ise VB_{hBN} , ara yüzeyde ise VN_i sembolü tercih edildi. Ara yüzeyde bir B ve iki C (bir N ve iki C) ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan boşluk VC_{11} (VC_{12}) kısaltmasıyla gösterildi. Grafen bölgesinde bulunan C boşluğu için VC_G kısaltmasını tercih ettik. Oluşturulan tüm kusurlu hetero hibritlerin spin kutupsuz ve spin kutuplu nümerik hesaplamaları tamamlanmıştır. Geometri optimizasyonu yapılırken birim hücre içinde bulunan atomların relaksasyonuna izin

verilmiştir. Birim hücre vektörleri optimize edilmemiştir. Bir boşluklu G/hBN hetero sistemlerin taban durum geometrileri Şekil 4.6.1de verilmiştir. Optimizasyonu yapılan toplam kusurlu hetero yapı sayısı 7dir. Bir boşluklu G/hBN/G hetero sandviçlerin taban durum geometrileri ise Şekil 4.6.2de verilmiş olup optimize edilen toplam kusurlu düzlem sayısı yine 7dir. Son olarak bir boşluklu toplam 7 tane olan hBN/G/hBN hetero sandviçlerin taban durum geometrileri Şekil 4.6.3te gösterilmiştir. Şekil 4.6.1, Şekil 4.6.2 ve Şekil 4.6.3 Ekler bölümünde verilmiştir.

Bir boşluklu hetero hibritlerin taban durum spin tercihi, manyetik enerji ΔE , Bohr magneton cinsinden manyetik moment μ ve yasak enerji aralığı E_g değerlerini Tablo 4.6.1de verdik. VC_G boşluklu hBN/G/hBN, VC_{I_2} boşluklu G/hBN ve tüm VN_I boşluklu heterolar hariç diğer boşluklu hetero ve hetero sandviçlerin taban durumu spin kutuplu bulunmuştur. VN_I boşluklu tüm hetero sistemler saf (kusursuz) hallerinde olduğu gibi manyetik özellik göstermemiştir. B, VC_{I_1} ile VN_{hBN} boşluklu tüm sistemler nümerik hesaplamalar sonucunda manyetik bulunmuştur. Manyetik özelliği bulunmayan diğer bir boşluklu sistemler VC_G boşluğu olan hBN/G/hBN ve VC_{I_2} boşluklu G/hBN olarak belirlenmiştir. Manyetik momenti en büyük olan sistemler VB_{hBN} boşluklu G/hBN ($3 \mu_B$) ve G/hBN/G (yaklaşık $2.6 \mu_B$) olarak belirlenmiştir. Ayrıca VB_I , VC_{I_1} ve VC_{I_2} boşluklu hBN/G/hBN ve VC_G boşluklu G/hBN/G sistemlerinin manyetik momenti için önemli kabul edilebilecek (yaklaşık $2 \mu_B$) sonuçlar bulunmuştur. Genel olarak B ve C boşluğu ara yüzeyde bulunduğu hBN/G/hBN heterosu diğer heterolara göre daha büyük bir manyetik momente sahip olmaktadır. B boşluğu h-BN bölgesinde ise hBN/G/hBN hetero sandviçi en küçük manyetik momente sahip olan sistemdir. H-BN bölgesinde olan N boşluğu tüm hetero sistemlere aynı manyetik momenti ($1 \mu_B$) kazandırmıştır.

B boşlukları, ara yüzeyde bulunan C boşlukları ve h-BN bölgesinde bulunan N boşluğu hetero sistemleri metal yaparken ara yüzeyde bulunan N boşluğu tüm sistemlerin yarı iletken özelliğini değiştirmemiş ancak yasak enerji aralıklarını önemli miktarda artırmıştır. En geniş yasak enerji aralığı sırası ile VN_I boşluklu hBN/G/hBN, G/hBN ve G/hBN/G sistemleri olmuştur. Grafen bölgesinde C boşluğu (VC_G) olan heterolardan G/hBN ve G/hBN/G metalik özellik gösterirken hBN/G/hBN sistemi yarı iletken kalarak küçükte olsa bir yasak enerji aralığı vermiştir. VC_G içeren hBN/G/hBN sisteminin E_g değeri saf haline göre artmıştır. Bu projede analiz edilen bir boşluklu hetero sistemlerin enerji band grafikleri Ekler bölümünde verilen Şekil 4.6.4te sunulmuştur.

Tablo 4.6.1. Bir boşluklu G/hBN, G/hBN/G ve hBN/G/hBN hetero ve hetero sandviç düzlemsel tabakaların taban durum spin tercihi, manyetik enerji ΔE (meV), manyetik moment μ (μ_B) ve yasak enerji aralığı E_g (eV).

Boşluk Türü	Taban durumun spin tercihi	ΔE (meV) / $C_{48}B_{16}N_{16}$ $C_{96}B_{16}N_{16}$ $C_{32}B_{48}N_{48}$	μ (μ_B) / $C_{48}B_{16}N_{16}$ $C_{96}B_{16}N_{16}$ $C_{32}B_{48}N_{48}$	E_g (eV) / $C_{48}B_{16}N_{16}$ $C_{96}B_{16}N_{16}$ $C_{32}B_{48}N_{48}$
VB_{hBN}	SP	545.50	3.00	Metal
	SP	506.80	2.59	Metal
	SP	369.20	0.71	Metal
VB_I	SP	20.50	1.00	Metal
	SP	29.90	0.78	Metal
	SP	182.90	2.05	Metal
VC_{I1}	SP	193.70	1.87	Metal
	SP	307.20	1.07	Metal
	SP	241.60	2.00	Metal
VC_{I2}	NSP	6.60	-	Metal
	SP	69.20	0.19	Metal
	SP	104.40	1.95	Metal
VC_G	SP	574.30	1.67	Metal
	SP	364.60	1.99	Metal
	NSP	-157.90	-	0.15
VN_{hBN}	SP	45.60	1.00	Metal
	SP	39.60	1.00	Metal
	SP	91.50	1.00	Metal
VN_I	NSP	-1.40	-	0.85
	NSP	3.10	-	0.51
	NSP	-12.90	-	1.05

Bir boşluklu G/hBN, G/hBN/G ve hBN/G/hBN hetero tabakalarda boşluk oluşum enerjileri hesaplanarak bulunan sonuçlar Tablo 4.6.2de bildirilmiştir. Boşluk oluşum enerji hesabı için yine denklem (4.4.1) kullanılmıştır. G/hBN heterosunda ve hBN/G/hBN hetero sandviçinde h-BN bölgesinde B ve N boşlukları ara yüzeye göre daha zor oluşmaktadır. Ayrıca bu iki sistemde C boşluğunu grafen bölgesinde oluşturmak daha zordur. G/hBN/G hetero sandviçinde h-BN bölgesinde B boşluğu ara yüzeye göre daha kolay oluşurken, N boşluğu ara yüzeyde daha küçük oluşum enerjisine sahip olduğundan burada oluşması daha kolaydır. Diğer iki hetero sistemde oluşu gibi grafen bölgesinde C boşluğu ara yüzeye göre daha yüksek oluşum enerjisine sahip olmakta ve bu nedenle oluşması daha zordur. Her üç sistemde C-B bağı kırarak ara yüzeyde C boşluğu oluşturmak daha kolay gözükmemektedir.

Tablo 4.6.2. Grafen ve h-BN birleşiminden oluşan G/h-BN hetero yapılarında ve G/hBN/G ile hBN/G/hBN hetero sandviç yapılarında bulunan bir boşluk için E_f oluşum enerjisi. VB_{hBN} (VN_{hBN}) ve VB_I (VN_I) h-BN bölgesinde ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluklarına karşılık gelmektedir. VC_{I1} (VC_{I2}) ara yüzeyde bir B ve iki C (bir N ve iki C) ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan C boşluğudur. VC_G ise grafen bölgesinde bulunan C boşluğudur. Boşluk oluşum enerjisi eV birimindedir.

Hibrit (Saf)	E_f (eV) VB_{hBN}	E_f (eV) VB_I	E_f (eV) VC_{I1}	E_f (eV) VC_{I2}	E_f (eV) VC_G	E_f (eV) VN_{hBN}	E_f (eV) VN_I
$C_{48}B_{16}N_{16}$	8.566	8.342	5.918	6.251	7.337	7.047	6.366
$C_{96}B_{16}N_{16}$	8.294	8.339	5.709	6.074	7.299	7.032	6.247
$C_{32}B_{48}N_{48}$	9.331	8.597	5.789	6.322	7.457	7.635	6.488

4.7 Çoklu boşluklu GBN hibritler

Bir boşluklu optimizasyonu tamamlanmış hibritlerin farklı bölgelerinden bir atom çıkartarak iki boşluklu hibritler ve iki atom çıkartarak üç boşluklu hibritler modellenmiştir. Grafen şablonunda altıgen h-BN adacıklı, ara yüzeyde C-N ve C-B bağlarının fazla olduğu üçgen h-BN adacıklı ve iki boşluklu hibritlerin spin kutuplu ve spin kutupsuz optimizasyonları tamamlanmış olup iki boşluklu bu hibritlerin taban durum geometrileri Şekil 4.7.1 ve Şekil 4.7.2de verilmiştir. Bu iki şekil Ekler bölümünde verilmiştir. Geometri optimizasyonlarında birim hücre örgü vektörlerini relaks etmeden hücre içindeki atomların relaksasyonu yapılmıştır. Optimizasyonlardan elde edilen bazı nümerik sonuçlar Tablo 4.7.1de özet şeklinde verilmiştir. Bunlar ön analiz sonuçları olup detaylı incelemeler henüz yapılmamıştır.

H-BN şablonunda tanımlanmış bazı üçgen ve altıgen grafen adacıklı sistemlerde iki boşluk oluşturulmuş ve nümerik hesaplamalardan bulunan taban durum geometrileri Şekil 4.7.3te verilmiştir. Bu şekil Ekler bölümünde bulunmaktadır. Ön analizden elde edilen bazı sonuçları Tablo 4.7.2de özetlemiş bulunmaktayız.

Grafen şablonunda altıgen h-BN adacık olarak tanımlanmış hibritlerden üç atom çıkartarak üç boşluklu hibrit sistemler modellendi ve bu sistemlerin taban durum geometrileri Şekil 4.7.4te verilmiştir. Bu şekil Ekler bölümünde bulunmaktadır. Bu sistemlere ait bazı nümerik sonuçlar ise Tablo 4.7.3de verilmiştir.

Tablo 4.7.1. Grafen şablonda üçgen ve altıgen h-BN adacıklı GBN hibritlerinde çift boşluklar. Taban durumun spin tercihi, manyetik enerji ΔE (meV), manyetik moment μ (μ_B) ve yasak enerji aralığı E_g (eV) verilmiştir.

Hibrit	Boşluk	Taban durumun spin tercihi	ΔE (meV)	μ (μ_B)	E_g (eV)
$C_{156}B_2N_2$	VNB_{-i}	NSP	5.6	-	0.15
$C_{148}B_7N_5$	VCN_{-i}	NSP	-0.8	-	Metal
$C_{149}B_5N_6$	VB_iN_i	SP	167.2	1.00	0.14
$C_{148}B_6N_6$	VCN_{-i}	NSP	-0.8	-	
$C_{140}B_{11}N_9$	VB_iN_i	NSP	0	-	Metal
$C_{140}B_{11}N_9$	VN_iB_i	NSP	-1.6	-	Metal
$C_{140}B_9N_{11}$	VBN_{-i}	NSP	7.50	-	Metal
$C_{138}B_{10}N_{12}$	VCC_{-i}	SP	124.40	1.68	Metal
$C_{138}B_{11}N_{11}$	VBN_{-i}	NSP	-213.20	-	0.45
$C_{138}B_{11}N_{11}$	VBN_{-i}	NSP	-5	-	0.38
$C_{116}B_{23}N_{21}$	VB_iB_i	NSP	6.20	-	Metal
$C_{116}B_{24}N_{20}$	VBN_{-i}	NSP	-3.30	-	Metal
$C_{115}B_{25}N_{20}$	VCN_{-i}	SP	11.20	1.00	Metal
$C_{114}B_{21}N_{25}$	VCC_{-i}	SP	110.50	1.38	Metal
$C_{116}B_{20}N_{24}$	VNB_{-i}	SP	117.70	1.00	Metal
$C_{108}B_{26}N_{26}$	VBN_{-i}	NSP	0.90	-	0.80
$C_{106}B_{27}N_{27}$	VCC_{-i}	NSP	0.50	-	0.18
$C_{108}B_{26}N_{26}$	VBN_{-i}	NSP	0.30	-	0.77

Tablo 4.7.2. H-BN şablonda üçgen ve altıgen grafen adacıklı GBN hibritlerinde çift boşluklar. Taban durumun spin tercihi, manyetik enerji ΔE (meV), manyetik moment μ (μ_B) ve yasak enerji aralığı E_g (eV) verilmiştir.

Hibrit	Boşluk	Taban durumun spin tercihi	ΔE (meV)	μ (μ_B)	E_g (eV)
$C_6B_{77}N_{77}$	VBN_i	NSP	-0.5	-	2.92
$C_6B_{77}N_{77}$	VNB_i	NSP	0.10	-	
$C_{13}B_{73}N_{74}$	VBB_i	SP	73.60	1.00	2.40
$C_{13}B_{74}N_{73}$	VBN_i	SP	74.50	1.00	1.92
$C_{11}B_{75}N_{74}$	VCC_i	NSP	-1559.70	-	1.58
$C_{11}B_{75}N_{74}$	VCC_i	SP	70	1.00	0.45
$C_{24}B_{68}N_{68}$	VBN_i	NSP	0.70	-	2.28
$C_{24}B_{68}N_{68}$	VNB_i	SP	225	2.00	0.06
$C_{54}B_{53}N_{53}$	VBN_i	NSP	1.30	-	1.61
$C_{54}B_{53}N_{53}$	VNB_i	NSP	-227.10	-	0.15

Tablo 4.7.3. Grafen şablonda üçgen ve altıgen h-BN adacıklı GBN hibritlerinde üçlü boşluklar. Taban durumun spin tercihi, manyetik enerji ΔE (meV), manyetik moment μ (μ_B) ve yasak enerji aralığı E_g (eV) verilmiştir.

Hibrit	Boşluk	Taban durumun spin tercihi	ΔE (meV)	μ (μ_B)	E_g (eV)
$C_{155}B_2N_2$	VNBC ₋₁	NSP	-0.30	-	Metal
$C_{138}B_{11}N_{10}$	VBNN _{-i}	NSP	6.30	-	0.42
$C_{138}B_{11}N_{10}$	VBN _{-i} N _i	NSP	9.50	-	0.18
$C_{108}B_{26}N_{25}$	VBNN _{-i}	SP	24.30	0.48	0.81
$C_{108}B_{26}N_{25}$	VBNN ₋₁	SP	462.70	1.00	0.76
$C_{105}B_{27}N_{27}$	VCCC ₋₁	SP	633.80	2.00	Metal

H-BN şablonda altıgen ve üçgen grafen adacıklı hibritlerden üç atom çıkartılarak üç boşluklu hibritler modellenmiş ve optimizasyonlardan elde edilen üç boşluklu hibritlerin taban durum geometrileri Şekil 4.7.5te verilmiştir. Bu şekil yine Ekler bölümünde verilmiştir. Sayısal hesaplamalardan bulunan bazı ön analiz sonuçlar ise Tablo 4.7.4te sunulmuştur.

Tablo 4.7.4. H-BN şablonda üçgen ve altıgen grafen adacıklı GBN hibritlerinde üçlü boşluklar. Taban durumun spin tercihi, manyetik enerji ΔE (meV), manyetik moment μ (μ_B) ve yasak enerji aralığı E_g (eV) verilmiştir.

Hibrit	Boşluk	Taban durumun spin tercihi	ΔE (meV)	μ (μ_B)	E_g (eV)
$C_6B_{77}N_{76}$	VBNN ₁	SP	334.90	1.00	3.07
$C_6B_{76}N_{77}$	VNBB ₁	SP	212.80	1.00	0.93
$C_{13}B_{73}N_{73}$	VBNB ₁	NSP	-148.60	-	0.30
$C_{10}B_{75}N_{74}$	VCCC ₁	NSP	-2991.20	-	0.82
$C_{24}B_{68}N_{67}$	VBNN ₁	SP	235.60	1.00	0.93
$C_{24}B_{68}N_{67}$	VNNB ₁	SP	148.10	1.00	1.98
$C_{54}B_{53}N_{52}$	VBNN ₁	SP	136	1.00	0.40
$C_{54}B_{53}N_{52}$	VNNB ₁	SP	55.30	1.00	1.39

Üç boşluklu bu sistemlerde boşluk oluşum enerjisi henüz hesaplanmamıştır. İki veya üç boşluklu elmas adacıklı GBN hibritlerinin nümerik hesaplaması henüz yapılmamıştır. Bu bölümü doktora bursiyeri tamamlayacaktır. İki veya üç boşluklu G/hBN, G/hBN/G ve hBN/G/hBN hetero sistem hibritlerinin nümerik hesaplaması henüz yapılmamıştır. Bu bölümü yine doktora bursiyeri tamamlayacaktır.

4.8 Öneriler

Yapılan çalışmalarda grafen tabakasında boşluk oluşturarak (Ugeda, 2010) grafene manyetik özellik kazandırılmış ancak grafende manyetik etkileşimlerin zayıf olması sebebiyle boşluklu grafenin spintronik uygulamalarda kullanılamayacağı ileri sürülmüştür. Başka bir çalışmada (Brar, 2010) ise grafenin geçiş metali (TM) atomu ile aşılınca manyetik özellik kazanacağı fakat böyle sistemlerde TM 3d orbitallerin enerjisi valans band yada iletim bandında çıkacağı için yükün ve manyetik durumların çok zor kontrol edilebildiği ortaya çıkartılmıştır. Bir başka sorun ise TM atomunun saf grafen (Zan, 2011) tabakasına bağlanma enerjisi düşük olduğundan TM aşılı bu yapılar oda sıcaklığında kararlı bulunmamıştır. Bir manyetik sistemin spintronik uygulamalarda ve kuantum bilişim aygıtı olarak kullanılabilmesi için bu sistemlerde yükün ve manyetik durumların kontrol edilebiliyor olması gerekmektedir. Bor Nitrit (BN) gibi yalıtkan bir tabaka TM atomu ile aşılınca TM 3d orbitallerin enerjisi yasak enerji aralığı içinde çıktığından bu orbitallerin kolayca kontrol edilebileceği ileri sürülmüştür. Ancak, grafende olduğu gibi TM atomunun saf BN tabakasına (Ataca, 2010) bağlanma enerjisi düşük bulunmuş ve bu nedenle TM aşılı bu yapıların da oda sıcaklığında kararlı olmadığı anlaşılmıştır.

2D tabakalar sentezlenirken ortaya çıkan boşluk kusurları TM aşılı tabakaların kararlılığını artırmada etkili olmaktadır. BN tabakada bir veya iki boşluğa bağlanan TM atomunun bağlanma enerjisinin önemli derecede arttığı ve yük transferi ve manyetik durumların etkin bir şekilde kontrol edilebildiği görülmüştür (Huang, 2012). Yük transferinin en fazla olduğu durum ve bundan kaynaklı bağlanma enerjisinin en büyük olduğu durum TM atomu B boşluğuna bağlandığında gerçekleşmektedir. Bor ve nitrojen eksikliği ile oluşan iki boşluk durumunda ise TM atomunun iki elektronu bu boşluğa transfer olmaktadır. N boşluğunun ve TM atomunun yasak enerji aralığı içindeki enerji seviyeleri birbiriyle kıyaslanabilir olduğundan bunlar arasında kovalent hibritleşme olmakta ve manyetik durumlar böylece kontrol edilebilmektedir. Sadece boşluklarla değil dışarıdan uygulanan bir elektrik alanla yük ve manyetik durumların kolayca kontrol edilebileceği bu çalışmada tartışılmıştır.

Biz bu projede grafen (h-BN) şablonda altıgen, üçgen veya elmas h-BN (grafen) adacıktan oluşan GBN saf düzlemsel hibritlerini sistematik olarak analiz ettik. Saf hibritlerin (altıgen ve üçgen adacık içerenler) sistematik tartışıldığı bir uluslararası yayın bu projenin çıktılarından biri olmuştur. Ayrıca grafen ve h-BN malzemelerinden saf hetero ve hetero sandviç düzlemleri oluşturup analizlerini tamamladık. Hetero sandviçlerde malzeme sıralaması, G/hBN/G ve hBN/G/hBN şeklinde, dikkate alınmıştır. Saf GBN hibritlerden bazıları önemli

sayılabilecek bir manyetik moment değeri vermiştir. Grafen (h-BN) şablonda veya grafen (h-BN) adacıkta C boşluğu (B ve N) oluşturup boşluğun hibritin manyetik özelliğini nasıl değiştirdiğini inceledik. Benzer şekilde grafen ile h-BN ara yüzeyinde C, B veya N boşlukları oluşturup manyetizmadaki değişimleri ortaya çıkardık. Aynı şeyleri hetero sistemler içinde tekrar ettik. Buraya kadar bahsettiğimiz sistemlerin tüm nümerik hesaplama ve ön analizi tamamlanmıştır. Bir boşluklu altıgen adacıklı hibritler için bulunan sonuçların yayına dönüşme aşaması başlamış olup bu yayını 2018 senesi içinde uygun bir dergide yayımlatmayı hedefliyoruz. Bazı hibritlerde iki ve üç boşluk oluşturduk ve ilgili nümerik hesaplamaları ve ön analizleri tamamladık. Bir, iki ve üç boşluklu hibritlerimizin tüm spin kutuplu ve spin kutupsuz nümerik hesaplamaları tamamlanmış olduğundan boşluklu bu hibritleri (karışık fazlı (GBN) ve hetero yapılar) TM atomu ile aşılıp tüm sistemin manyetik özelliğindeki değişime bakmayı öneri olarak sunuyoruz. TM atomu bir boşluklu hibritlerde sırasıyla hibritteki B, N ve C boşluğuna bağlanıp TM atomunun bağlanma enerjisi, tüm sistemin kararlılığı, TM atomundan boşluğa olacak yük transferi ve hibritin manyetik momenti ortaya çıkartılabilir. Hangi boşluğun ve TM atomunun bir boşluklu hibritin manyetik momentini daha çok artırdığı ve yük transferinin hangi durumda daha fazla olduğu belirlenebilir. Aynı hesaplamalar iki ve üç boşluklu hibritler içinde tekrar edilebilir. Bu öneri gerçekleştirilirse manyetik özellik göstermeyen boşluklu hibritlerde önemli sayılabilecek bir manyetik moment ve yük transferi beklenebilir. Manyetik özellik gösteren boşluklu hibritlerin boşluklarına TM atomu bağlayarak spintronik uygulamalarda kullanmak üzere daha büyük bir manyetik moment elde etmek mümkün olabilir. Bu bölümde sunduğumuz bu öneriler bir başka projenin konusunu oluşturabilir.

KAYNAKÇA

- [1] Lindsay, S. M. 2010. Introduction to Nanoscience (8th edition) New York: Oxford University Press Inc.
- [2] Brandes, T. 2000. Low-Dimensional Systems (1st Edition) Berlin: Springer-Verlag BerlinHeidelberg
- [3] Hohenberg, P., Kohn, W. 1964. "Inhomogeneous Electron Gas", Phys. Rev., 136, B864.
- [4] Kohn, W., Sham, L. J. 1965. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", Phys. Rev., 140, A1133-A1138.
- [5] Perdew, J. P., Wang, Y. 1986. "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation", Phys. Rev. B, 33, 8800(R).
- [6] Perdew, J. P. 1986. "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas", Phys. Rev. B, 33, 8822(R) (Erratum Phys. Rev. B 34, 7406 (1986)).
- [7] Becke, A. D. 1988. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", Phys. Rev. A, 38, 3098.
- [8] Lee, C., v.d. 1988. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", Phys. Rev. B, 37, 785.
- [9] Perdew, J. P., Wang, Y. 1992. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", Phys. Rev. B, 45, 13244-6.
- [10] Perdew, J. P., v.d. 1992. "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", Physical Review B, 46, 6671.
- [11] Perdew, J. P., Burke, K. 1996. "Comparison Shopping for a Gradient-Corrected Density Functional", International Journal of Quantum Chemistry, 57, 309-319.
- [12] Novoselov, K. S., v.d. 2004. "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", Science, 306, 666-4.



- [13] Castellanos-Gomez, A., v.d. 2012. "Laser-Thinning of MoS₂: On Demand Generation of a Single-Layer Semiconductor", *Nano Lett.*, 12, 3187-6.
- [14] Lin, Y., Connel, W. J. 2012. "Advances in 2D boron nitride nanostructures: nanosheets, nanoribbons, nanomeshes, and hybrids with graphene, *Nanoscale*, 4, 6908-31.
- [15] Zhang, H. J., v.d. 2009. "Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface", *Nat. Phys.*, 5, 438-5.
- [16] Decker, R., v.d. 2011. "Local Electronic Properties of Graphene on a BN Substrate via Scanning Tunneling Microscopy", *Nano Lett.*, 11, 2291-5.
- [17] Ci, L., v.d. 2010. "Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains", *Nat. Mater.*, 9, 430-6.
- [18] Liu, Z., v.d. 2013. "In-plane heterostructures of graphene and hexagonal boron nitride with controlled domain sizes", *Nature Nanotechnology*, 8, 119-6.
- [19] Meyer, J. C., v.d. 2007. "The structure of suspended graphene sheets", *Nature*, 446, 60-63.
- [20] Coleman, J. N., v.d. 2011. "Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials", *Science*, 331, 568-4.
- [21] Kim, K. S., v.d. 2009. "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes", *Nature*, 457, 706-5.
- [22] Kim, K. K., v.d. 2012. "Synthesis of Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Cu Foil Using Chemical Vapor Deposition", *Nano Letters*, 12, 161-166.
- [23] Levendorf, M. P., v.d. 2012. "Graphene and boron nitride lateral heterostructures for atomically thin circuitry", *Nature*, 488, 627-6.
- [24] Wei, X., v.d. 2011. "Electron-Beam-Induced Substitutional Carbon Doping of Boron Nitride Nanosheets, Nanoribbons, and Nanotubes", *ACS Nano*, 5, 2916-2922.



- [25] Han, W-Q., v.d. 2011. "Convert graphene sheets to boron nitride and boron nitride–carbon sheets via a carbon-substitution reaction", *Appl. Phys. Lett.*, 98, 203112-3.
- [26] Peng, Q., De, S. 2012. "Tunable band gaps of mono-layer hexagonal BNC heterostructures", *Physica E*, 44, 1662-5.
- [27] Manna, A. K., Pati, S. K. 2011. "Tunable Electronic and Magnetic Properties in BxNyCz Nano hybrids: Effect of Domain Segregation", *J. Phys. Chem. C*, 115, 10842-9.
- [28] Kaloni, T. P., v.d. 2014. "Band gap tuning in BN-doped graphene systems with high carrier mobility", *Appl. Phys. Lett.*, 104, 073116-11.
- [29] Xu, B., v.d. 2010. "Density functional theory study of BN-doped graphene superlattice: Role of geometrical shape and size", *J. Appl. Phys.*, 108, 073711-7.
- [30] Zhao, R., v.d. 2012. "BN-Embedded Graphene with a Ubiquitous Gap Opening", *J. Phys. Chem. C*, 116, 21098-6.
- [31] Yamijala, S. SRKC., v.d. 2013. "Structural Stability, Electronic, Magnetic, and Optical Properties of Rectangular Graphene and Boron Nitride Quantum Dots: Effects of Size, Substitution, and Electric Field", *J. Phys. Chem. C*, 117, 23295-10.
- [32] Gao, Y., v.d. 2013. "Toward Single-Layer Uniform Hexagonal Boron Nitride–Graphene Patchworks with Zigzag Linking Edges", *Nano Lett.*, 13, 3439-5.
- [33] Akman, N., Özdoğan C. 2018. "Island shape, size and interface dependency on electronic and magnetic properties of graphene hexagonal-boron nitride (h-BN) in-plane hybrids", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 115, 187-198.
- [34] Wang, V., v.d. 2012. "First-principles study of intrinsic defect properties in hexagonal BN bilayer and monolayer", *Solid State Communications*, 152, 816-5.
- [35] Du, A., v.d. 2009. "Dots versus Antidots: Computational Exploration of Structure, Magnetism, and Half-Metallicity in Boron–Nitride Nanostructures", *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 17354-6.
- [36] Song, L., v.d. 2010. "Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers", *Nano Lett.*, 10, 3209-7.

- [37] Li, C., v.d. 2009. "Thickness-dependent bending modulus of hexagonal boron nitride nanosheets", *Nanotechnology*, 20, 385707-6.
- [38] Caretti, I., Jimenez, I. 2011. "Point defects in hexagonal BN, BC₃ and BC_xN compounds studied by x-ray absorption near-edge structure", *J. Appl. Phys.*, 110, 023511-9.
- [39] Orellana, W., Chacham, H. 2001. "Stability of native defects in hexagonal and cubic boron nitride", *Phys. Rev. B*, 63, 125205-7.
- [40] Azevedo, S., v.d. 2007. "Corrigendum: Theoretical investigation of native defects in a boron nitride monolayer", *Nanotechnology*, 18, 495707-5.
- [41] Jin, C. H., v.d. 2009. "Fabrication of a Freestanding Boron Nitride Single Layer and Its Defect Assignments", *Phys. Rev. Lett.*, 102, 195505-4.
- [42] Meyer, J. C., v.d. 2009. "Selective Sputtering and Atomic Resolution Imaging of Atomically Thin Boron Nitride Membranes", *Nano Lett.* 9, 2683-7.
- [43] Krivanek, O. L., v.d. 2010. "Atom-by-atom structural and chemical analysis by annular dark-field electron microscopy", *Nature*, 464, 571-4.
- [44] Alem, N., v.d. 2009. "Atomically thin hexagonal boron nitride probed by ultrahigh-resolution transmission electron microscopy", *Phys. Rev. B*, 80, 155425-7.
- [45] Ma, J., v.d. 2009. "Stone-Wales defects in graphene and other planar sp²-bonded materials", *Phys. Rev. B*, 80, 033407-4.
- [46] Kökten, H., Erkoç, Ş. 2011. "Energetics and structural properties of carbon and oxygen doped hexagonal boron nitride sheets", *Physica E*, 44, 215-3.
- [47] Yang, J., v.d. 2010. "Magnetism in boron nitride monolayer: Adatom and vacancy defect", *Surf. Sci.*, 604, 1603-5.
- [48] Lin, Y., Connell, John W. 2012. "Advances in 2D boron nitride nanostructures: nanosheets, nanoribbons, nanomeshes, and hybrids with graphene", *Nanoscale*, 4, 6908-32.

- [49] Xu, M., v.d. 2013. "Graphene-Like Two-Dimensional Materials", *Chemical Reviews*, 113 (5), 3766–3798.
- [50] Banhart, F., v.d. 2011. "Structural Defects in Graphene", *ACS Nano*, 5, 26-41.
- [51] Zhang, Y., v.d. 2016. "Scanning Tunneling Microscopy of the π Magnetism of a Single Carbon Vacancy in Graphene", *Phys. Rev. Lett.*, 117, 166801-4.
- [52] Valencia, A. M., Caldas, M. J. 2017. "Single vacancy defect in graphene: Insights into its magnetic properties from theoretical modeling", *Phys. Rev. B*, 96, 125431-12.
- [53] Ugeda, M. M., v.d. 2011. "Point Defects on Graphene on Metals", *Phys. Rev. Lett.*, 107, 116803-4.
- [54] Yu, D., v.d. 2010. "Metal-Free Carbon Nanomaterials Become More Active than Metal Catalysts and Last Longer", *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 2165-2173.
- [55] Ouyang, B., v.d. 2014. "Energetics and kinetics of vacancies in monolayer graphene boron nitride heterostructures", *2D Materials*, 1, 035007-7.
- [56] Srivastava, P., Sen, P. 2013. "Density functional study of structural defects in h-BNC2 sheets", *J. Phys.: Condens. Matter*, 25, 025304-9.
- [57] Park, S., v.d. 2014. "Interlayer coupling enhancement in graphene/hexagonal boron nitride heterostructures by intercalated defects or vacancies", *The Journal of Chemical Physics*, 140, 134706-1.
- [58] Chanana, A., v.d. 2014. "Performance analysis of boron nitride embedded armchair graphene nanoribbon metal–oxide–semiconductor field effect transistor with Stone Wales defects ", *J. Appl.Phys.*, 115, 034501-7.
- [59] Barbosa, R. C., v.d. 2010. "First principles study of native defects in a graphitic BC₂N monolayer", *Thin Solid Films*, 518, 4356-4362.
- [60] Pruneda, J. M. 2012. "Native defects in hybrid C/BN nanostructures by density functional theory calculations", *Phys. Rev. B*, 85, 045422-1.
- [61]Kresse, G., Furthmuller, J. 1996a ve b. "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wavebasis set", *Computational Materials Science*,



6, 15–50 ve "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set", *Physical Review B*, 54, 11169–11186.

[62] Blochl, P. E., v.d. 1994. "Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations", *Physical Review B*, 49, 16223–16233.

[63] Kresse, G., Joubert, D. 1999. "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method", *Physical Review B*, 59, 1758–1775.

[64] Methfessel, M., Paxton, A. T. 1989. "High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals", *Physical Review B*, 40, 3616–3621.

[65] Ugeda, M. M., v.d. 2010. "Missing Atom as a Source of Carbon Magnetism", *Physical Review Letters*, 104, 096804-4.

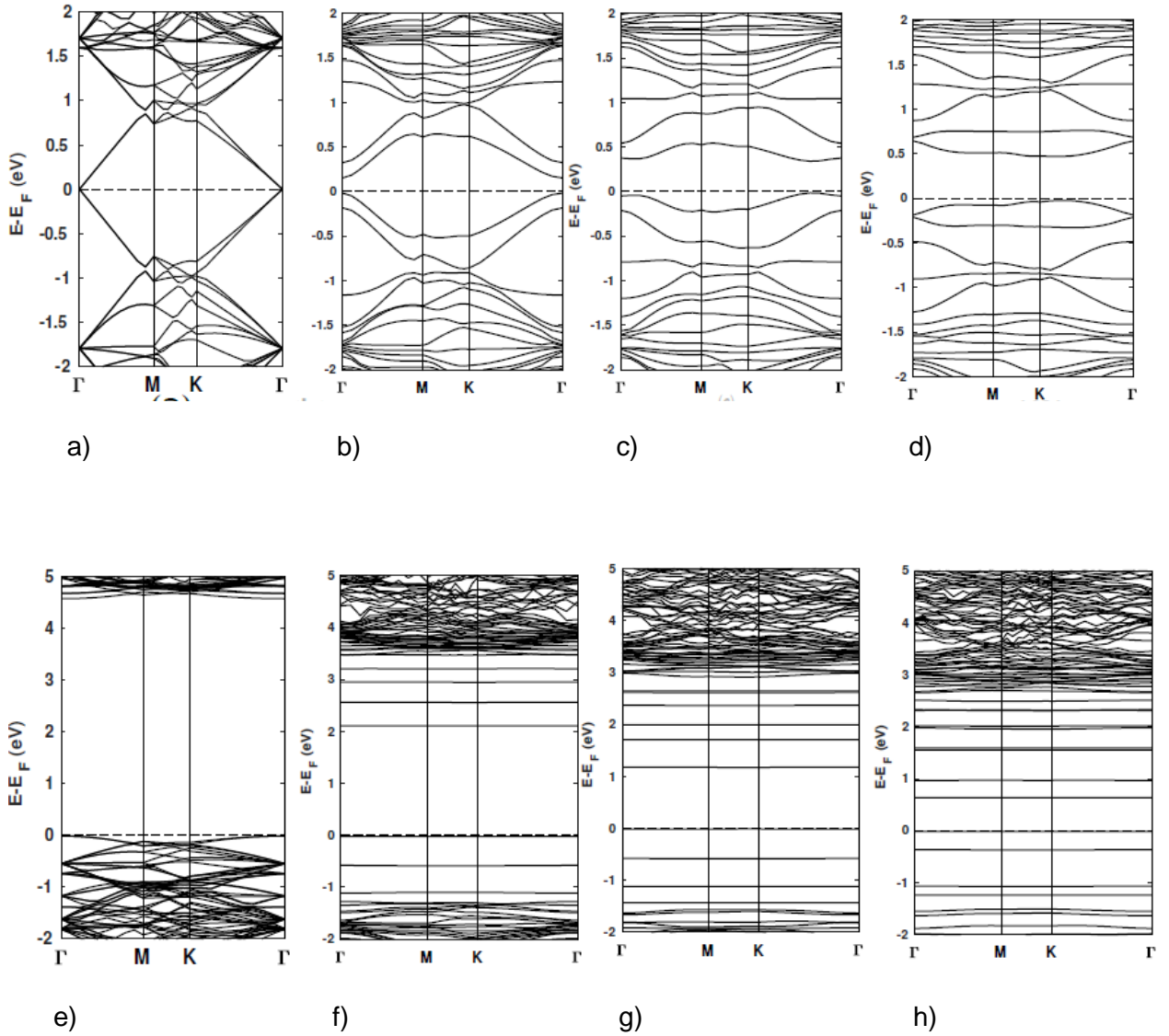
[66] Brar, V. W., v.d. 2010. "Gate-controlled ionization and screening of cobalt adatoms on a graphene surface", *Nature Phys.* 7, 43-47.

[67] Zan, R. v.d. 2011. "Metal-Graphene Interaction Studied via Atomic Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy", *Nano Letters*, 11, 1087-1092.

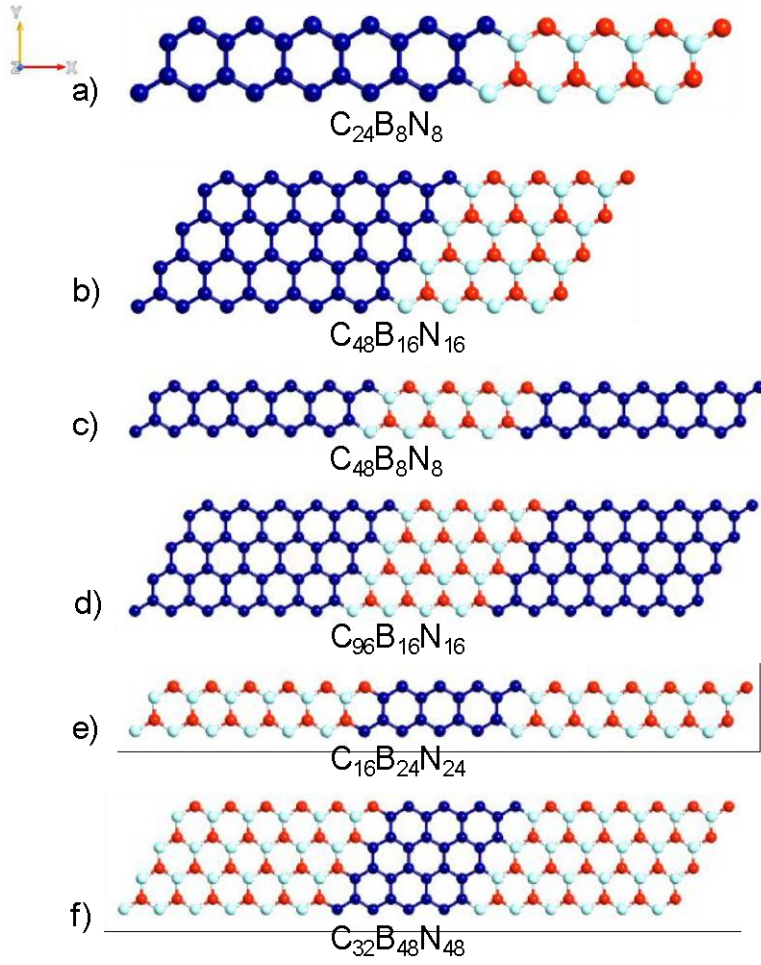
[68] Ataca, C., Ciraci, S. 2010. "Functionalization of BN Honeycomb structure by Adsorption and Substitution of Foreign atoms", *Physical Review B*, 82, 165402-165411.

[69] Huang, B., v.d. 2012. "Effective Control of the Charge and Magnetic States of Transition-Metal Atoms on Single-Layer Boron Nitride", *Physical Review Letters*, 108, 206802-206806.

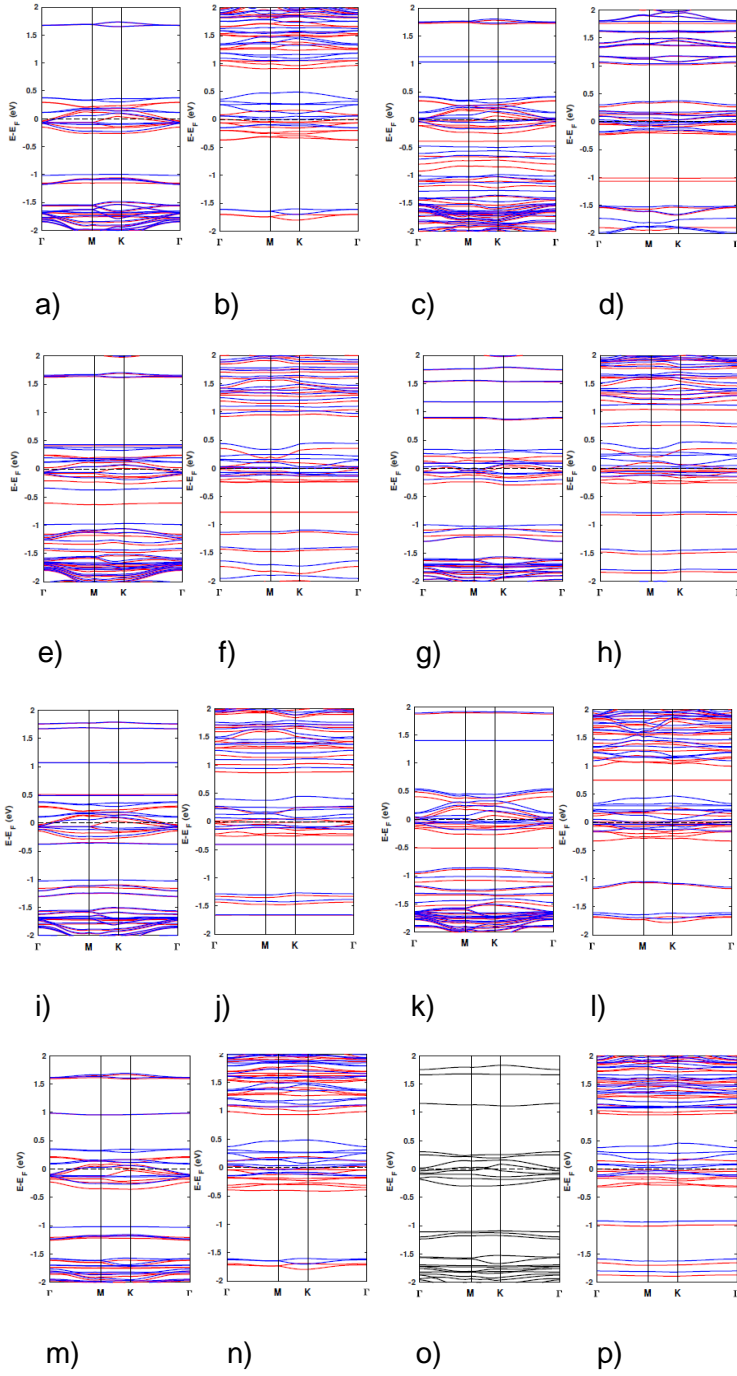
Ekler



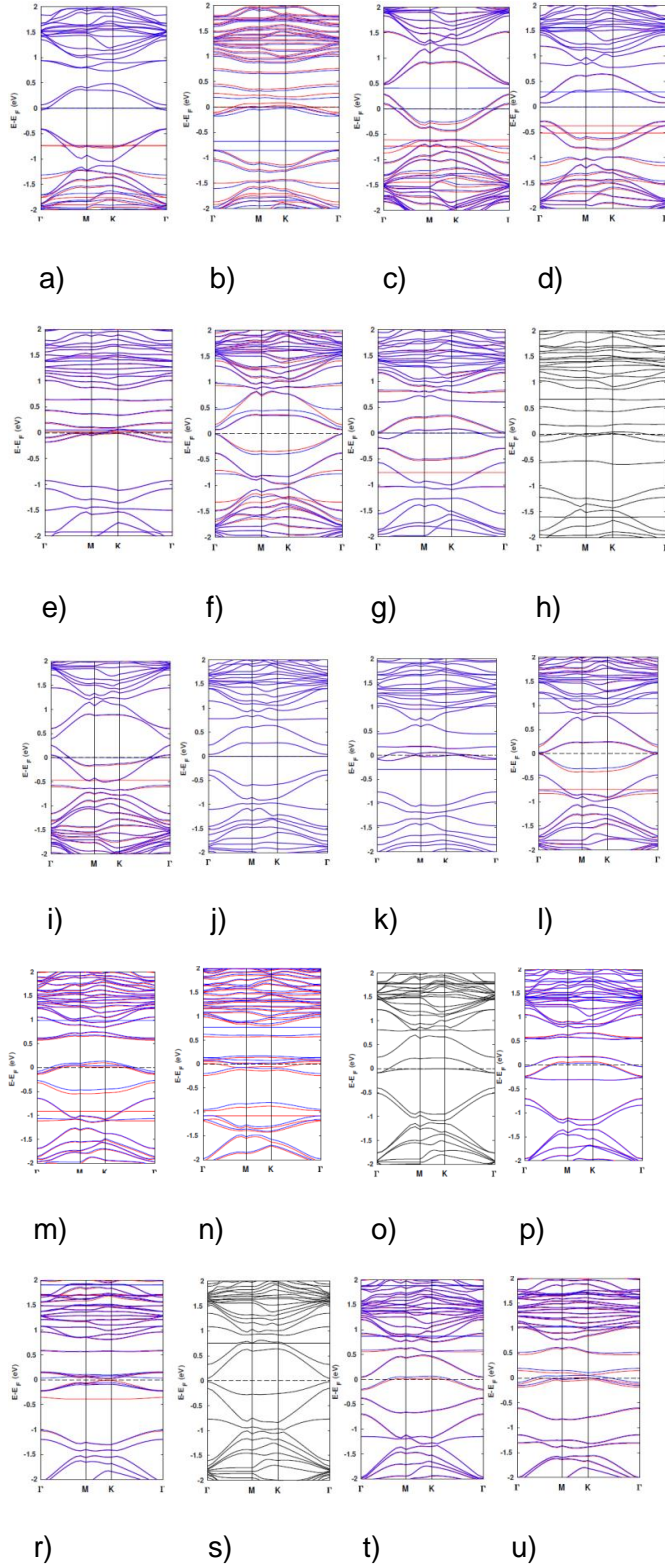
Şekil 4.2.5. Saf grafen, h-BN ve elmas adacıklı hibritlerin enerji bandları. a) Grafen, b) $C_{146}B_8N_8$, c) $C_{132}B_{15}N_{15}$, d) $C_{114}B_{24}N_{24}$, e) h-BN, f) $C_{16}B_{73}N_{73}$, g) $C_{30}B_{66}N_{66}$, h) $C_{48}B_{57}N_{57}$ saf sistemler için enerji band grafiği. Sıfır noktasından geçen kesikli yatay çizgi Fermi enerjisidir.



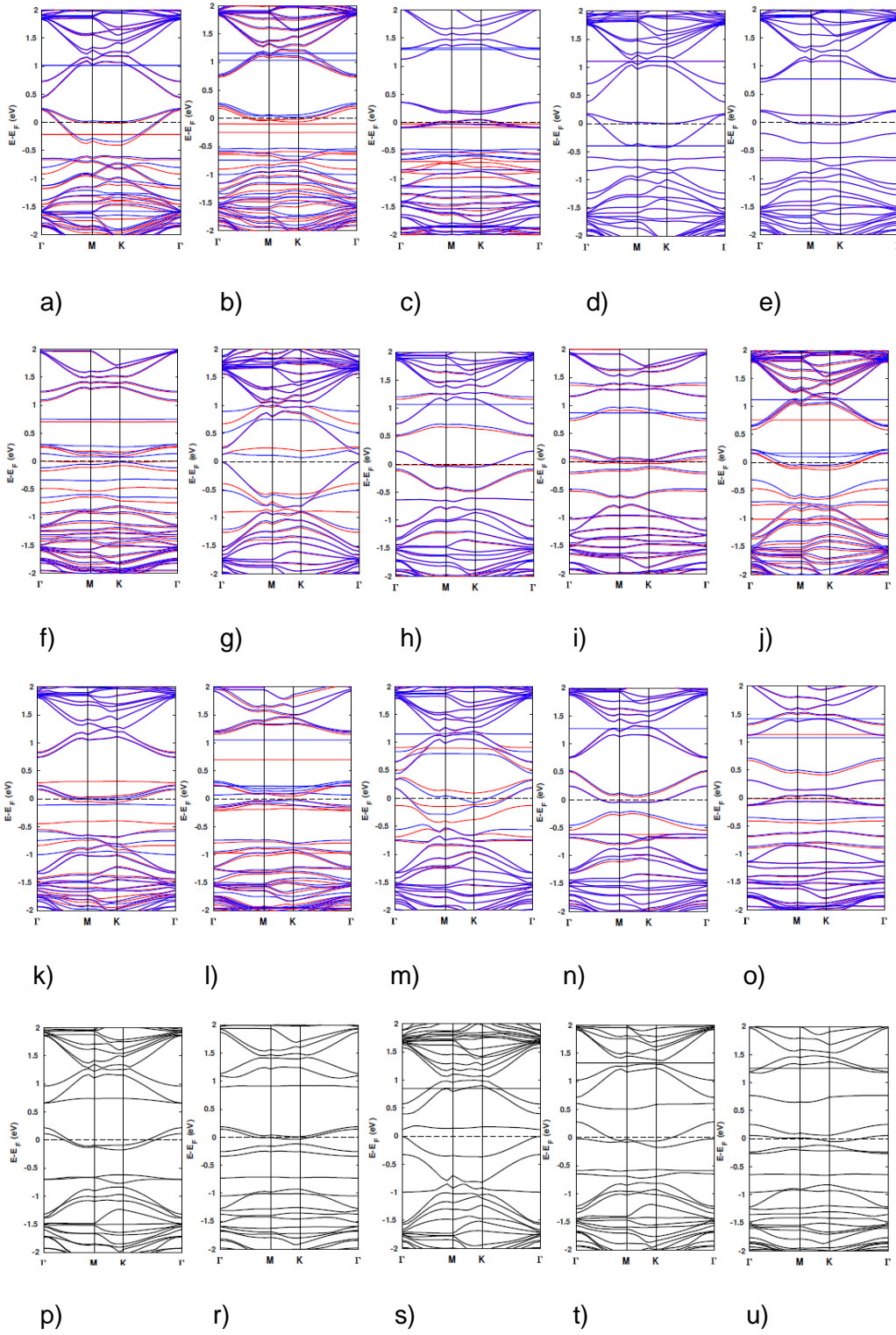
Şekil 4.3.1. Grafen ve h-BN den oluşan saf (kusursuz) heterolar. a) ve b) saf G/h-BN hetero yapılar. c) ve d) grafen-hBN-grafen sıralı (G/h-BN/G) saf hetero sandviç yapılar. e) ve f) hBN-grafen-hBN sıralı (h-BN/G/h-BN) saf hetero sandviç yapılar. Kartezyen koordinat sistemi en üst solda verilmiştir. Koyu mavi, açık mavi ve kırmızı renkler sırasıyla C, B ve N atomlarını gösteriyor.



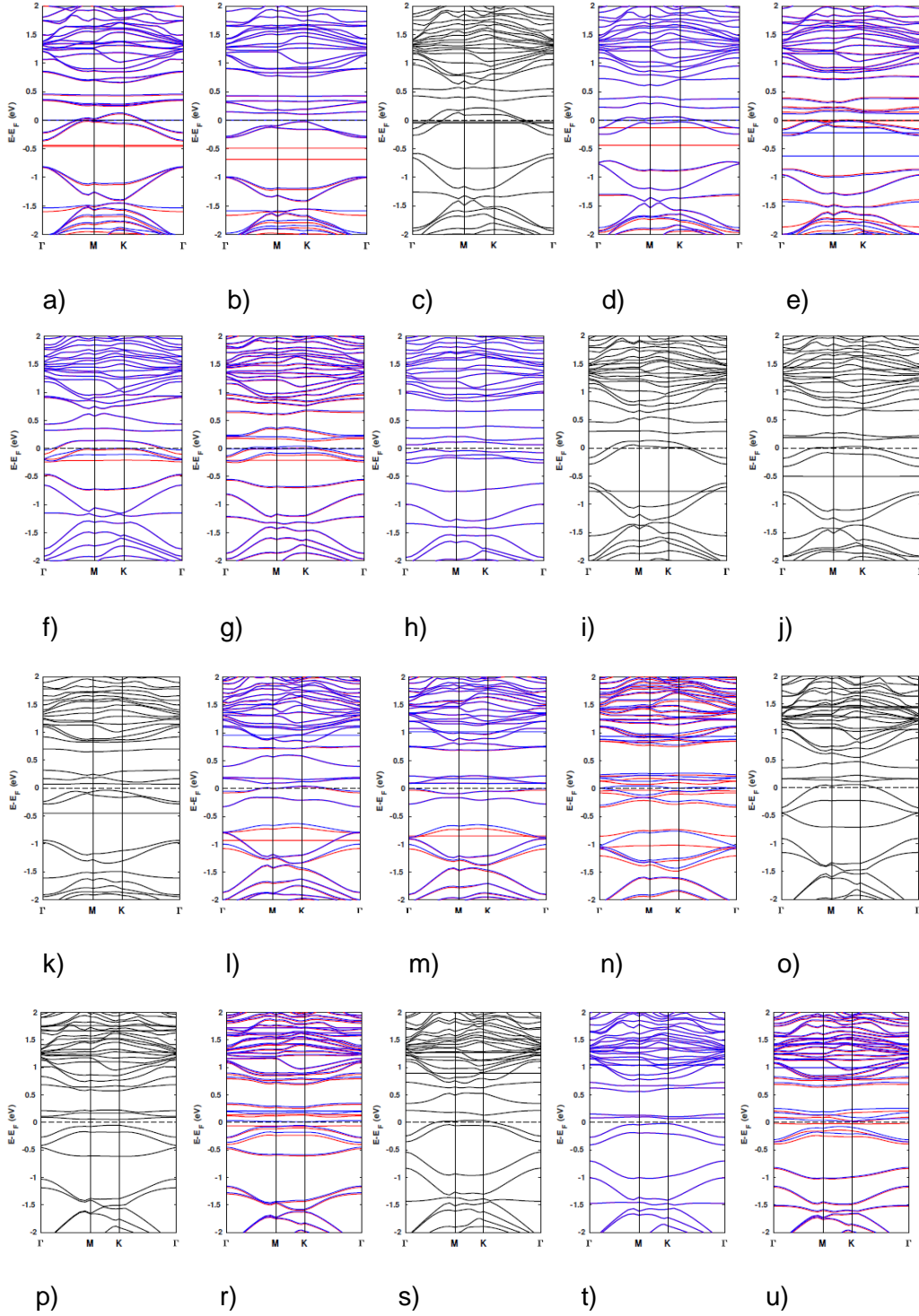
Şekil 4.4.2. Üçgen grafen ve üçgen h-BN den oluşan saf ve boşluklu hibritler. Sırası ile a)- b) Saf $C_{81}B_{45}N_{36}$ ve $C_{81}B_{36}N_{45}$, c)- d) VB_{hBN} boşluklu $C_{81}B_{44}N_{36}$ ve $C_{81}B_{35}N_{45}$, e)- f) VB_I boşluklu $C_{81}B_{44}N_{36}$ ve $C_{81}B_{35}N_{45}$, g)- h) VC_{I1} boşluklu $C_{80}B_{45}N_{36}$ ve $C_{80}B_{36}N_{45}$, i)- j) VC_{I2} boşluklu $C_{80}B_{45}N_{36}$ ve $C_{80}B_{36}N_{45}$, k)- l) VC_G boşluklu $C_{80}B_{45}N_{36}$ ve $V_{80}B_{36}N_{45}$, m)- n) VN_{hBN} boşluklu $C_{81}B_{45}N_{35}$ ve $C_{81}B_{36}N_{44}$, o)- p) VN_I boşluklu $C_{81}B_{45}N_{35}$ ve $C_{81}B_{36}N_{44}$ için enerji band grafikleri.



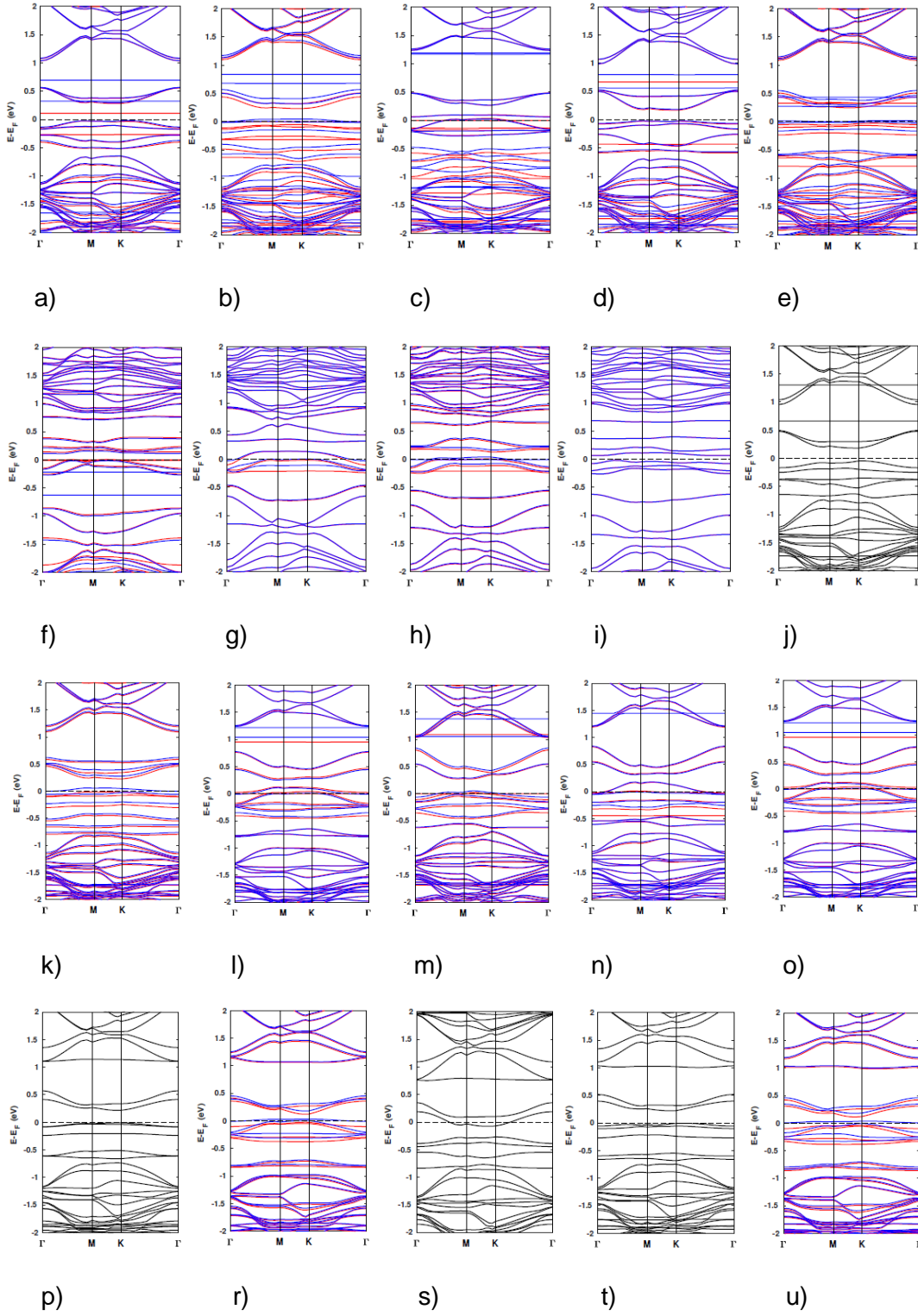
Şekil 4.4.5. a)-b) VB_i , c)-e) VB_l , f)-h) VC_{11} , i)-k) VC_{12} , l)-n) VC_l , o)-r) VN_i , s)-u) VN_l boşluklu hibritlerin enerji band grafiği. Herbir aralık için soldan sağa gidildikçe üçgen h-BN adanın boyutu büyümektedir. Ara yüzeyde ağırlıklı olarak C-N bağları bulunmaktadır.



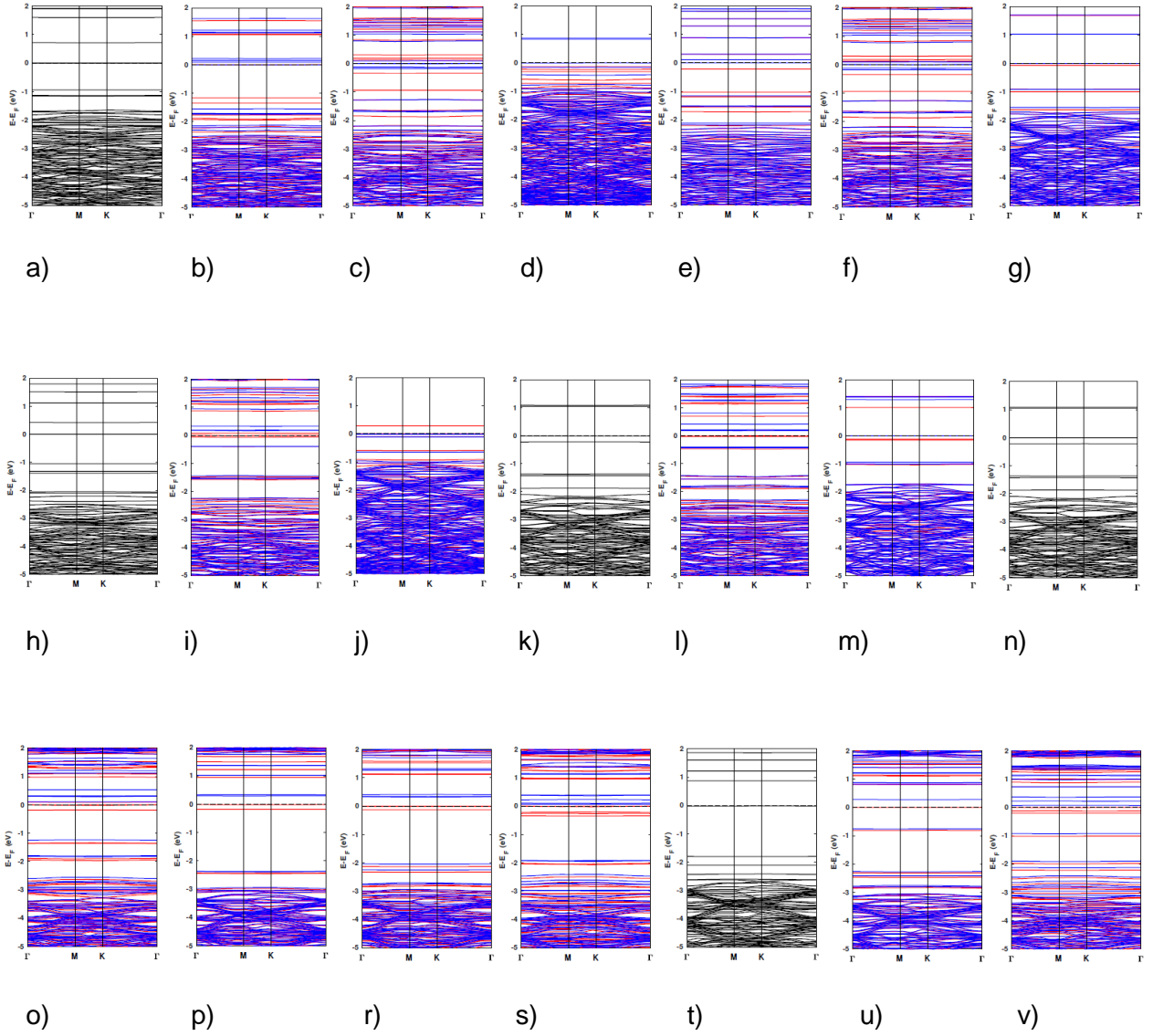
Şekil 4.4.7. a)-c) VB_i , d)-f) VB_i , g)-i) VC_{11} , j)-l) VC_{12} , m)-o) VC_i , p)-r) VN_i , s)-u) VN_i boşluklu hibritlerin enerji band grafiği. Herbir aralık için soldan sağa gidildikçe üçgen h-BN adanın boyutu büyümektedir. Ara yüzeyde ağırlıklı olarak C-B bağları bulunmaktadır.



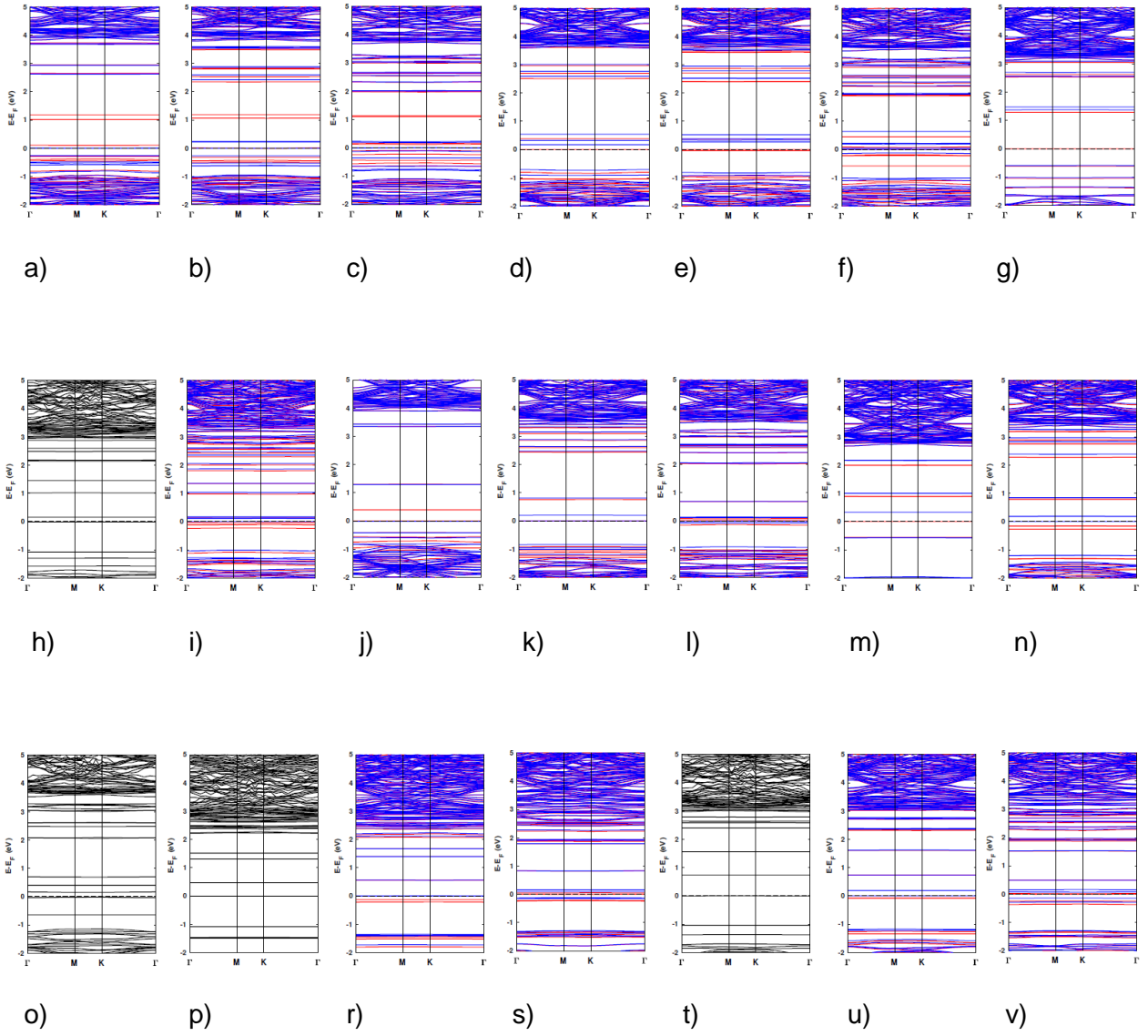
Şekil 4.4.10. a)-b) VB_i , c)-e) VB_i , f)-h) VC_{11} , i)-k) VC_{12} , l)-n) VC_{12} , o)-r) VN_i , s)-u) VN_i boşluklu hibritlerin enerji band grafiği. Herbir aralık için soldan sağa gidildikçe üçgen h-BN adanın boyutu büyümektedir. Ara yüzeyde sadece C-N bağları bulunmaktadır.



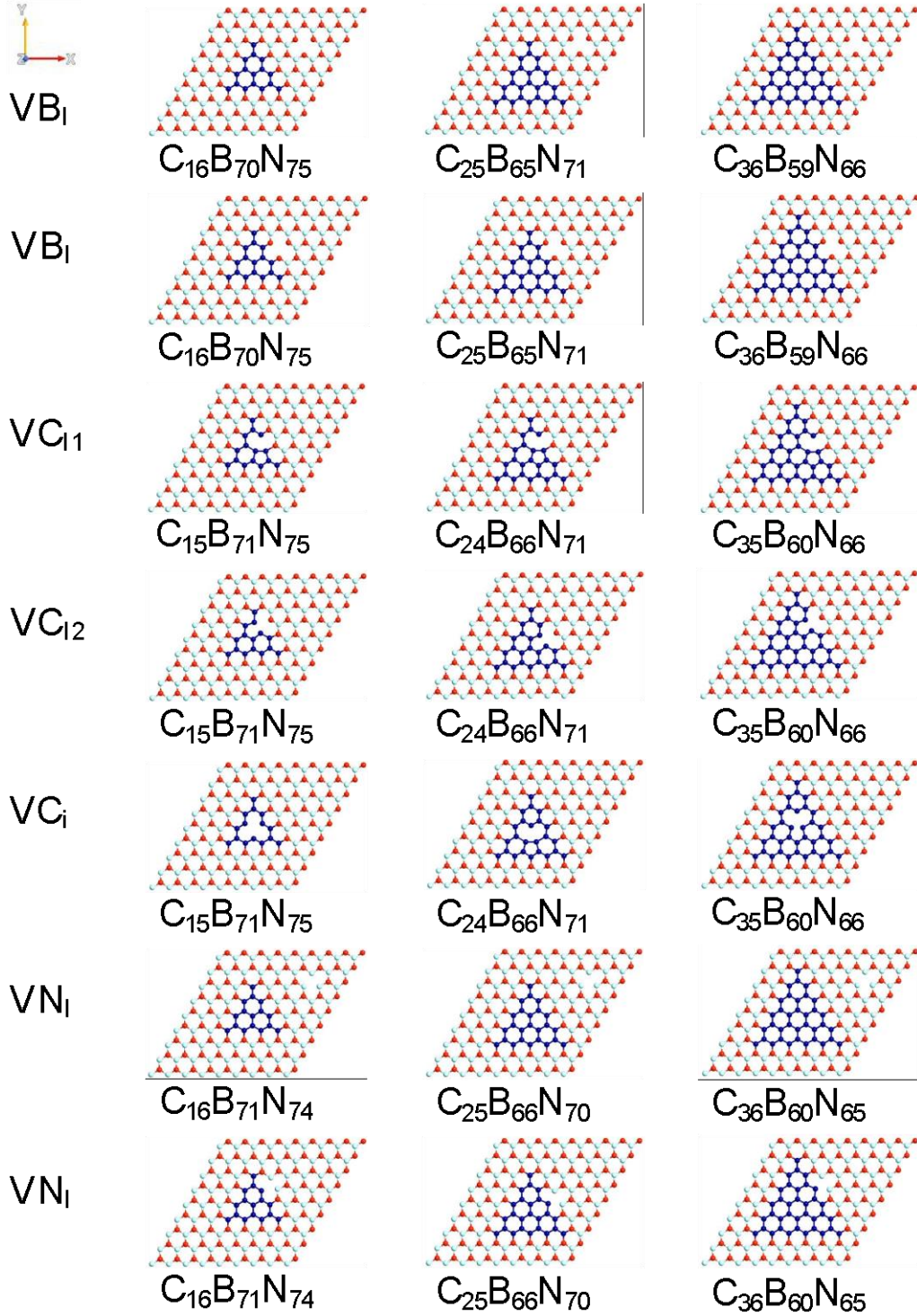
Şekil 4.4.11. a)-c) VB_1 , d)-f) VB_1 , g)-i) VC_{11} , j)-l) VC_{12} , m)-o) VC_1 , p)-r) VN_1 , s)-u) VN_1 boşluklu hibritlerin enerji band grafiği. Herbir aralık için soldan sağa gidildikçe üçgen h-BN adanın boyutu büyümektedir. Ara yüzeyde sadece C-B bağları bulunmaktadır.



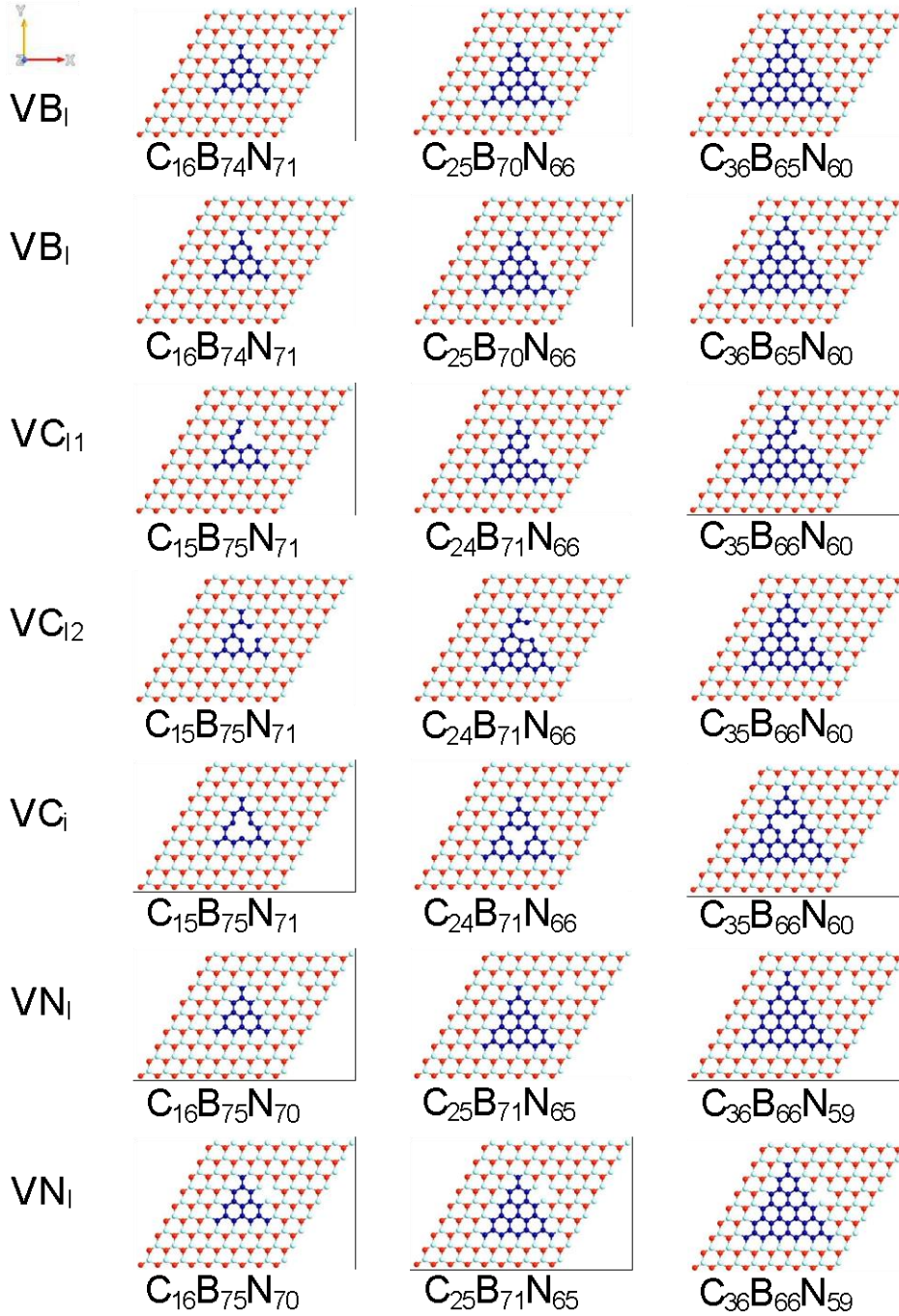
Şekil 4.4.15. a)-c) VB_1 , d)-f) VB_2 , g)-i) VC_{11} , j)-l) VC_{12} , m)-o) VC_i , p)-s) VN_1 , t)-v) VN_2 boşluklu hibritlerin enerji band grafiği. Herbir aralık için soldan sağa gidildikçe üçgen grafen adanın boyutu büyümektedir. Ara yüzeyde ağırlıklı olarak C-N bağları bulunmaktadır.



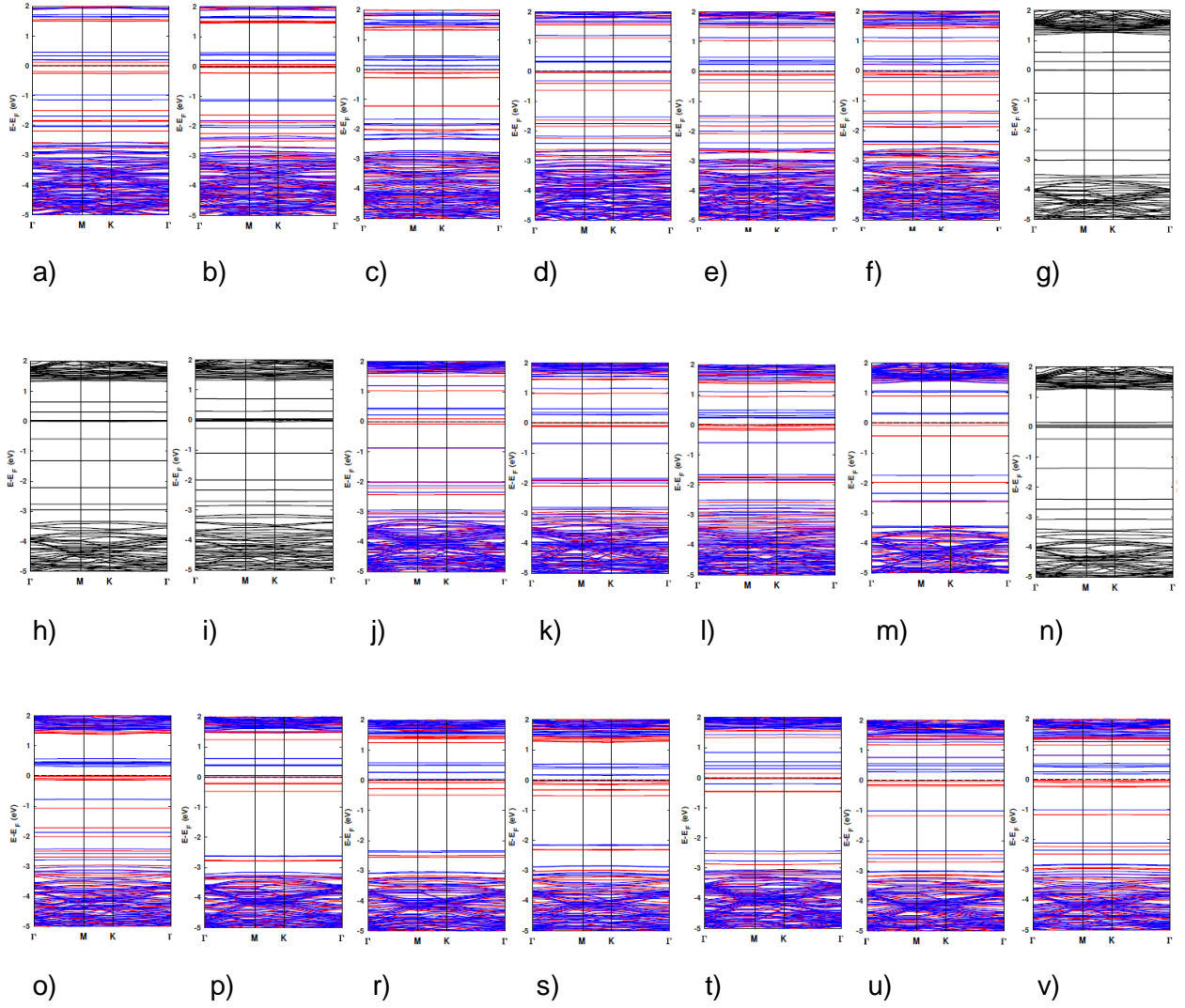
Şekil 4.4.16. a)-c) VB_1 , d)-f) VB_1 , g)-i) VC_{11} , j)-l) VC_{12} , m)-o) VC_1 , p)-s) VN_1 , t)-v) VN_1 boşluklu hibritlerin enerji band grafiği. Herbir aralık için soldan sağa gidildikçe üçgen grafen adanın boyutu büyümektedir. Ara yüzeyde ağırlıklı olarak C-B bağları bulunmaktadır.



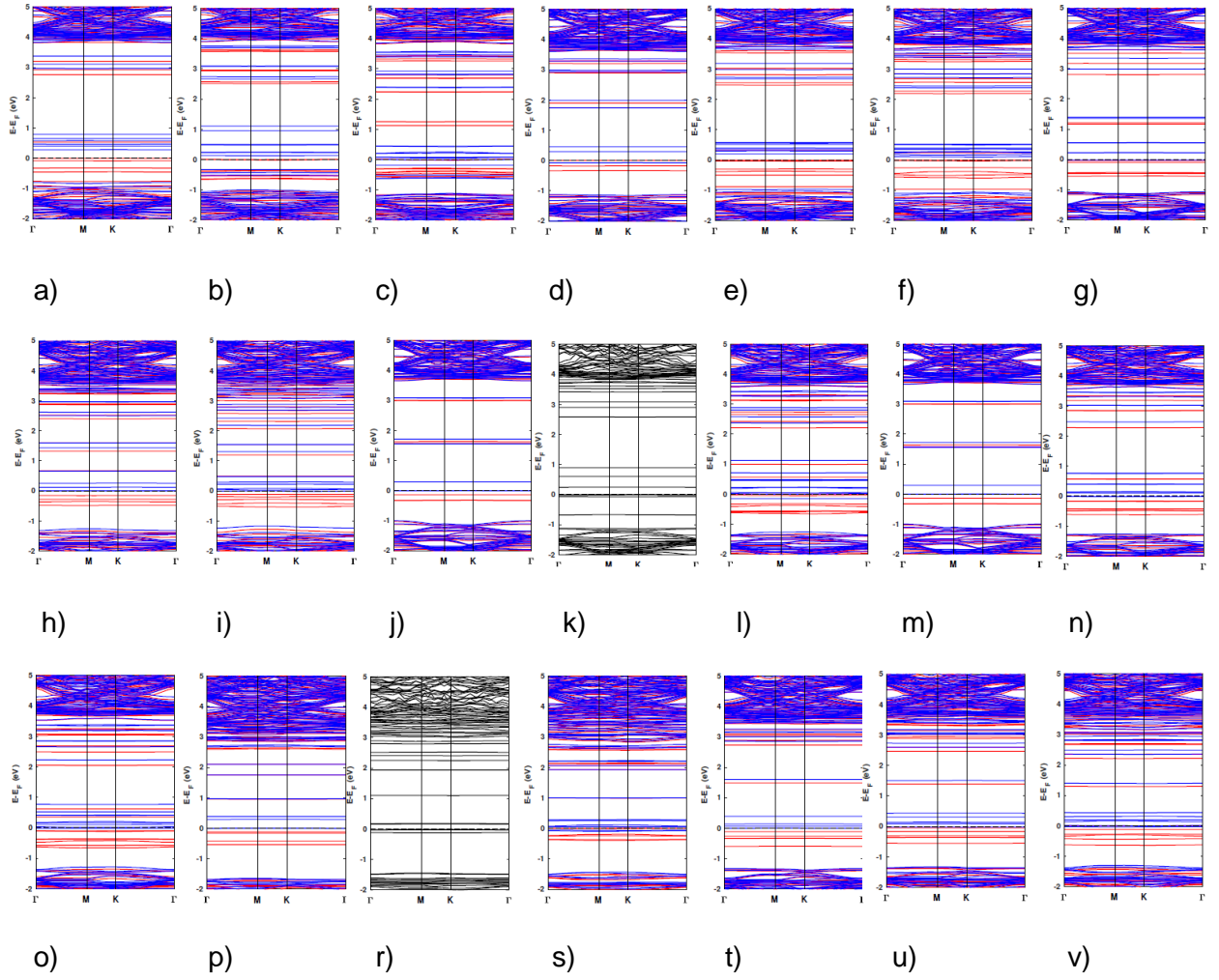
Şekil 4.4.17. H-BN şablonda üçgen grafen adacıklı bir boşluklu hibritler. VB_i (VN_i) ve VB_i (VN_i) şablonda ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluklarına karşılık gelmektedir. VC_{i1} (VC_{i2}) ara yüzeyde bir B ve iki C (bir N ve iki C) ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan C boşluğudur. VC_i ise adacıkta bulunan C boşluğudur. Ara yüzeyde sadece C-N bağı bulunuyor.



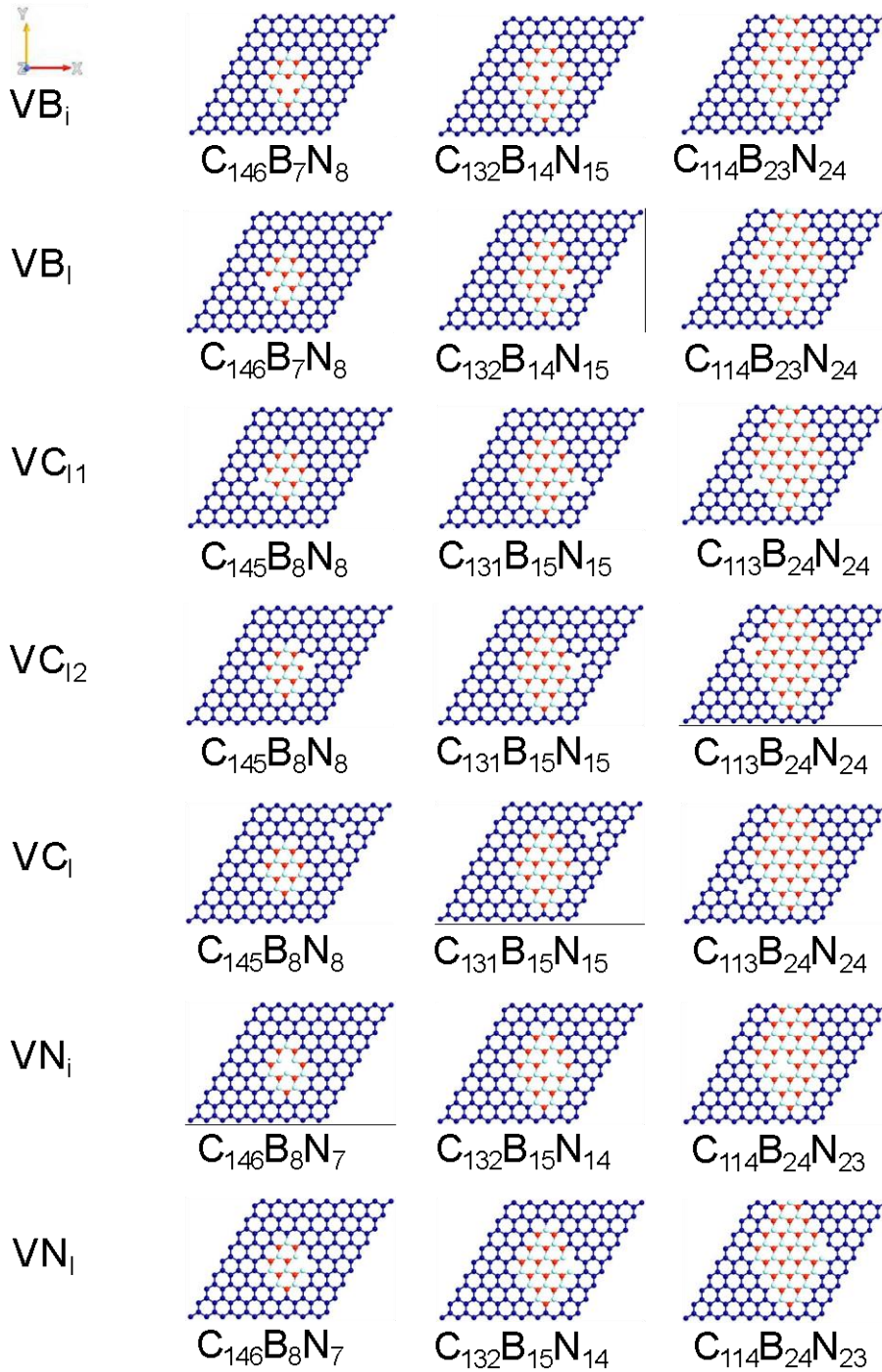
Şekil 4.4.18. H-BN şablonda üçgen grafen adacıklı bir boşluklu hibritler. VB_1 (VN_1) ve VB_1 (VN_1) şablonda ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluklarına karşılık gelmektedir. VC_{11} (VC_{12}) ara yüzeyde bir B ve iki C (bir N ve iki C) ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan C boşluğudur. VC_i ise adacıkta bulunan C boşluğudur. Ara yüzeyde sadece C-B bağı bulunuyor.



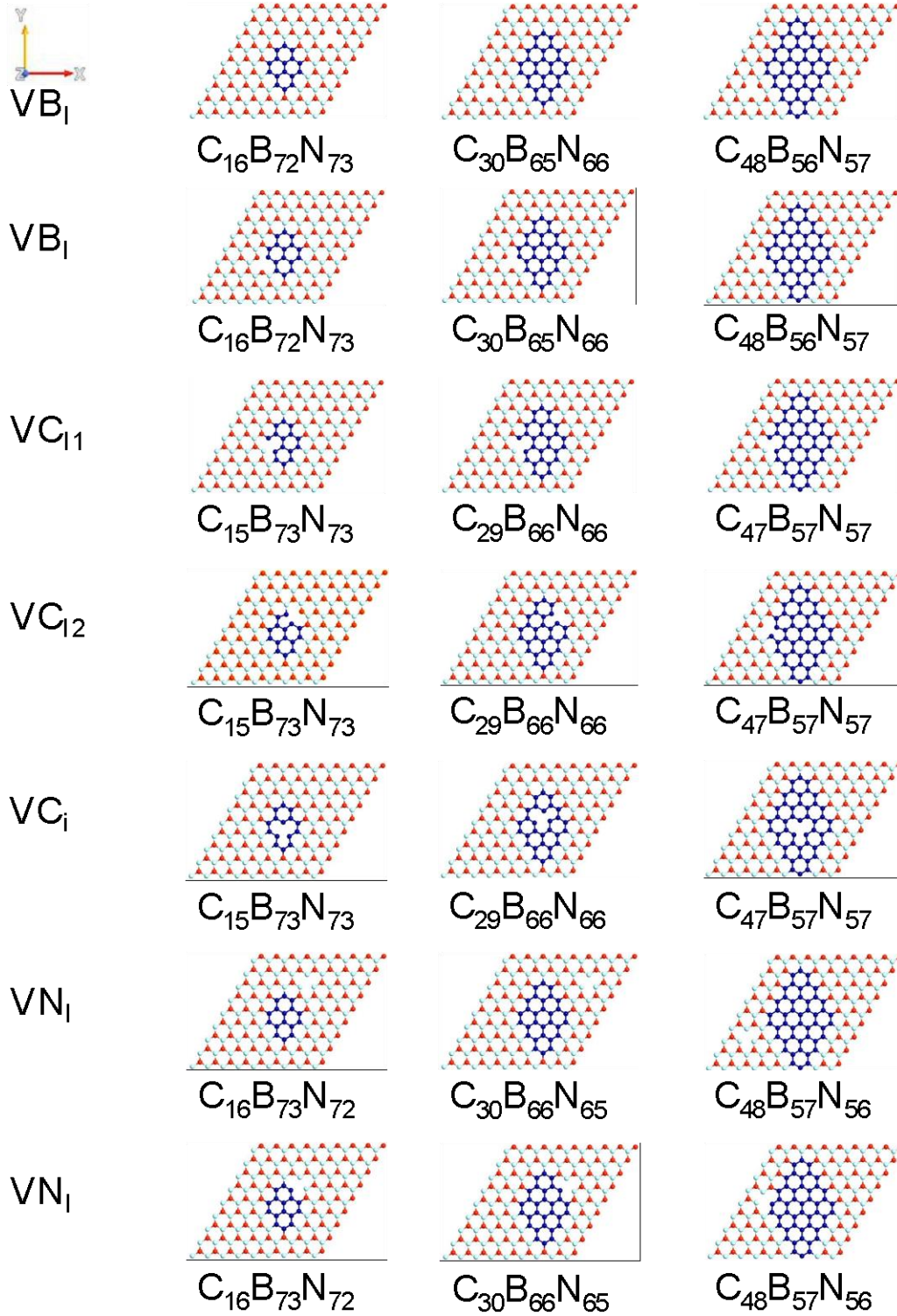
Şekil 4.4.19. a)-c) VB_i , d)-f) VB_i , g)-i) VC_{11} , j)-l) VC_{12} , m)-o) VC_i , p)-s) VN_i , t)-v) VN_i boşluklu hibritlerin enerji band grafiği. Herbir aralık için soldan sağa gidildikçe üçgen grafen adanın boyutu büyümektedir. Ara yüzeyde sadece C-N bağları bulunmaktadır.



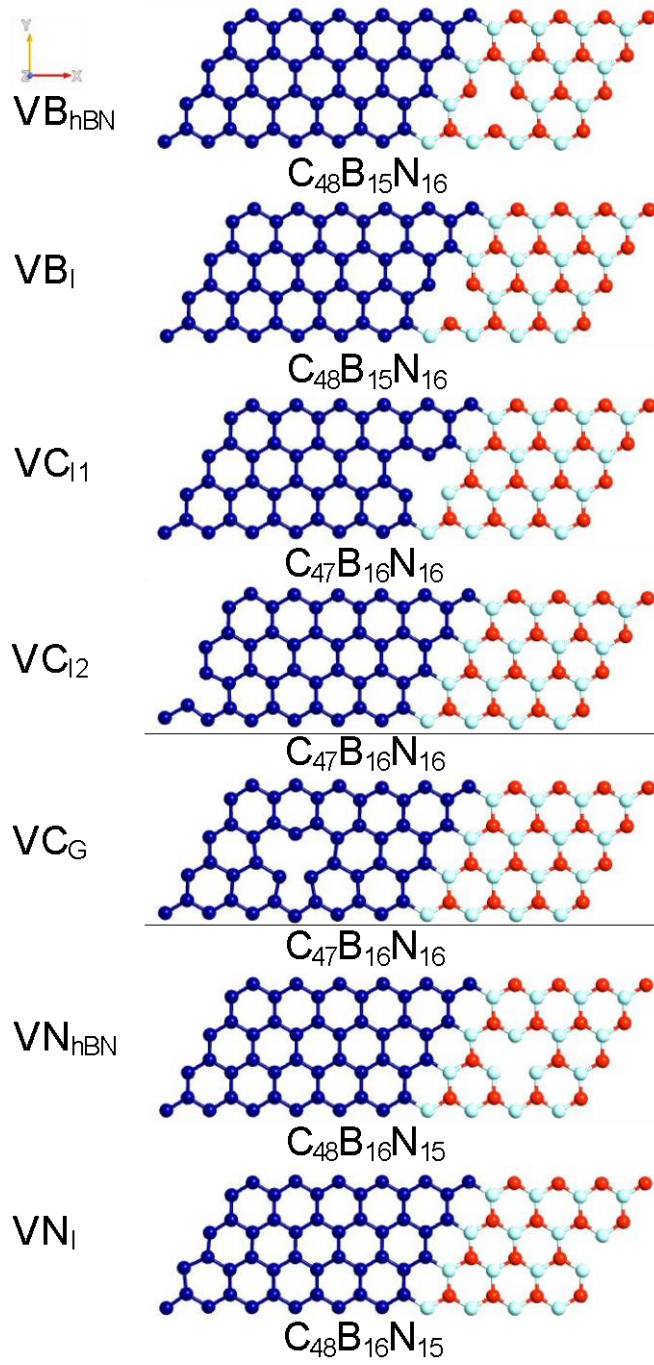
Şekil 4.4.20. a)-c) VB_1 , d)-f) VB_1 , g)-i) VC_{11} , j)-l) VC_{12} , m)-o) VC_i , p)-s) VN_1 , t)-v) VN_1 boşluklu hibritlerin enerji band grafiği. Herbir aralık için soldan sağa gidildikçe üçgen grafen adanın boyutu büyümektedir. Ara yüzeyde sadece C-B bağları bulunmaktadır.



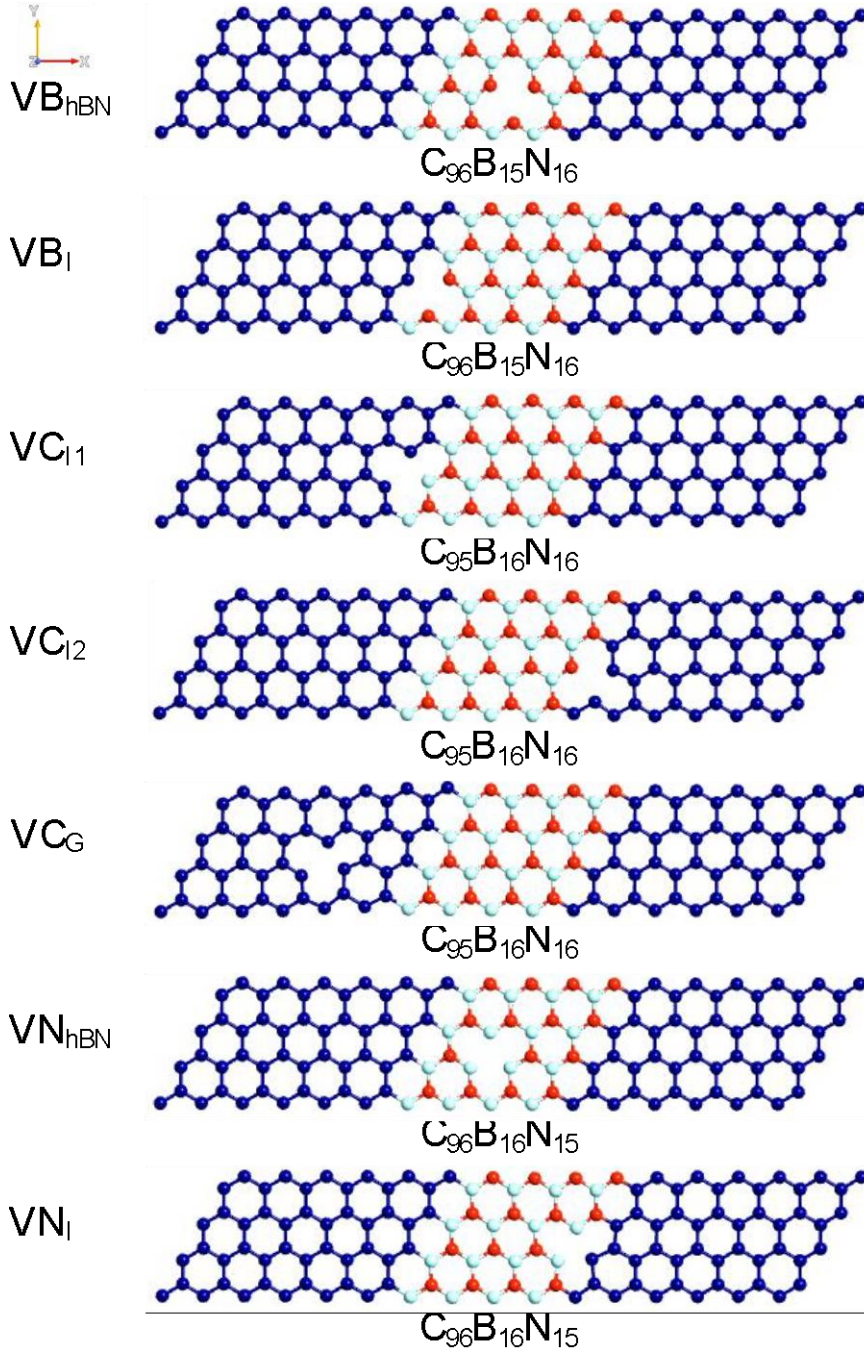
Şekil 4.5.1. Grafen şablonda elmas h-BN adacıklı bir boşluklu hibritler. VB_i (VN_i) ve VB_i (VN_i) adacıkta ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluklarına karşılık gelmektedir. VC_{11} (VC_{12}) ara yüzeyde bir B ve iki C (bir N ve iki C) ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan C boşluğudur. VC_i ise şablonda bulunan C boşluğudur.



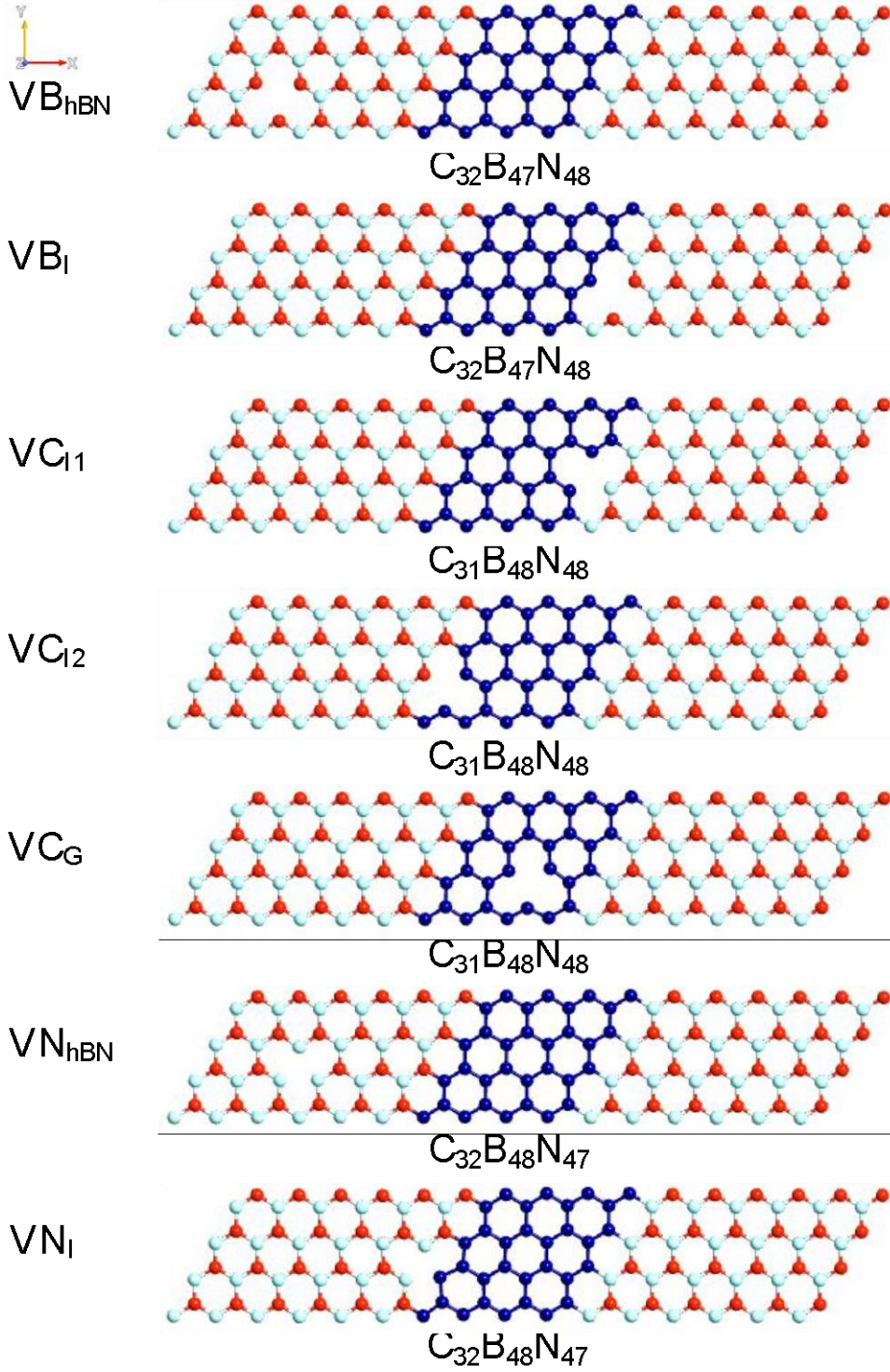
Şekil 4.5.2. H-BN şablonunda elmas grafen adacıklı bir boşluklu hibritler. VB₁ (VN₁) ve VB₁ (VN₁) şablonunda ve ara yüzeyde bulunan B (N) boşluklarına karşılık gelmektedir. VC₁₁ (VC₁₂) ara yüzeyde bir B ve iki C (bir N ve iki C) ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan C boşluğudur. VC_i ise adacıkta bulunan C boşluğudur.



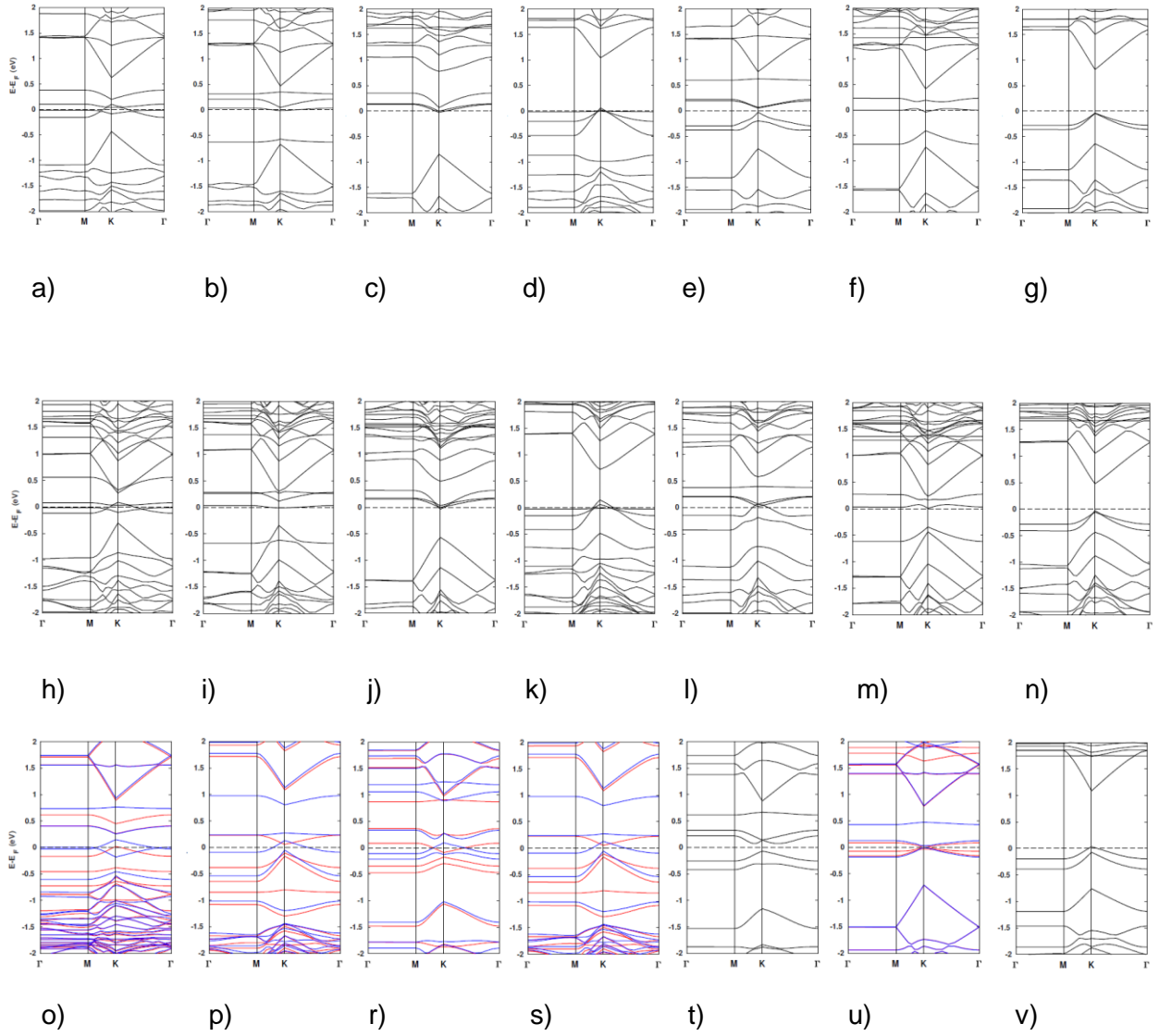
Şekil 4.6.1. Bir boşluklu G/hBN hetero sistemler. VB_{hBN} (VN_{hBN}) ve VB_I (VN_I) h-BN bölgesi ve ara yüzeydeki B (N) boşluklarına karşılık gelmektedir. VC_{I1} (VC_{I2}) ara yüzeyde bir B ve iki C (bir N ve iki C) ile bağ yapan C atomunun çıkartılmasıyla oluşan C boşluğudur. VC_G ise grafen bölgesinde bulunan C boşluğudur.



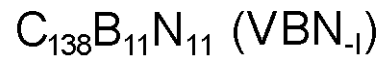
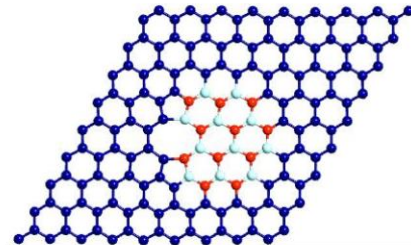
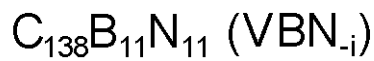
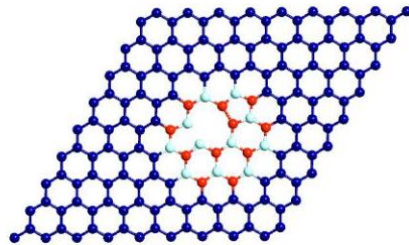
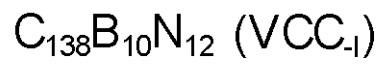
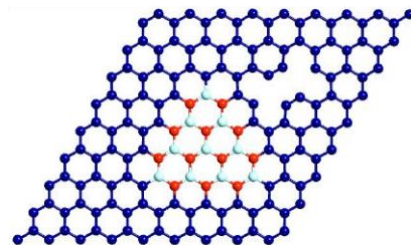
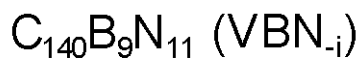
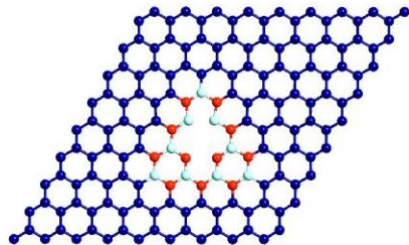
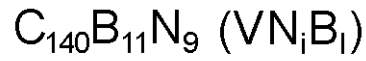
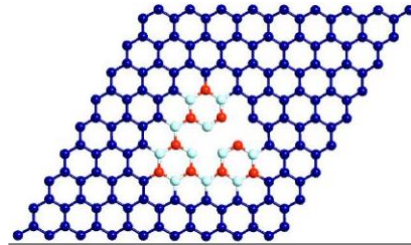
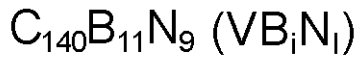
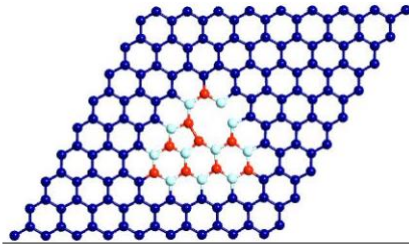
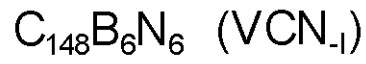
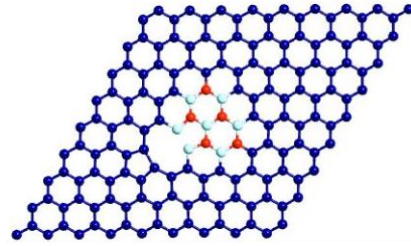
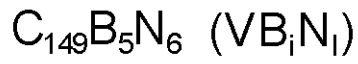
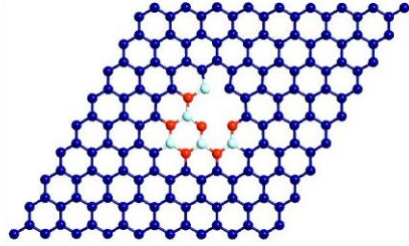
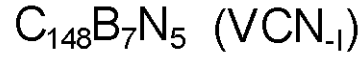
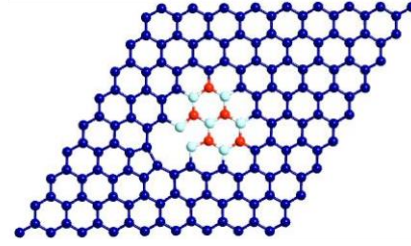
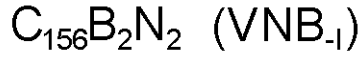
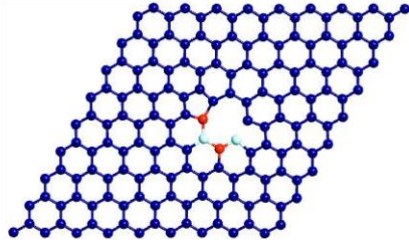
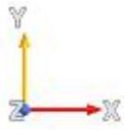
Şekil 4.6.2. Bir boşluklu G/hBN/G hetero sandviç sistemler. Boşluklar için Şekil 4.6.1deki kısaltmalar kullanılmıştır.



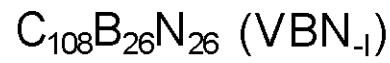
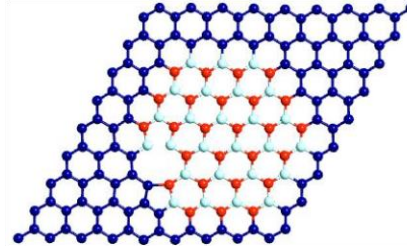
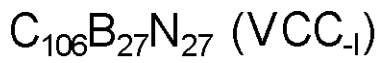
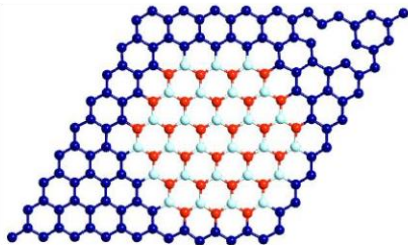
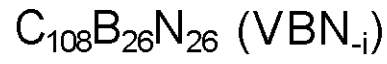
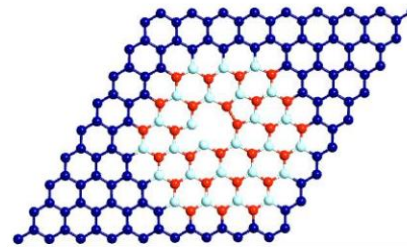
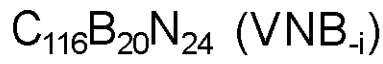
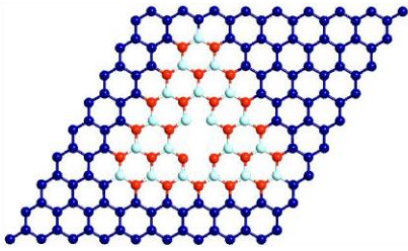
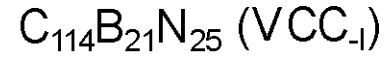
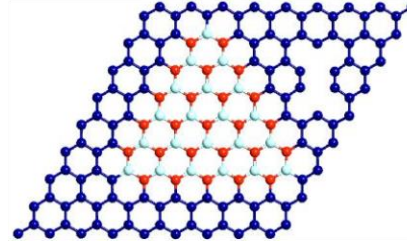
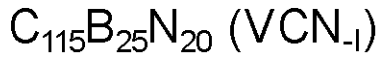
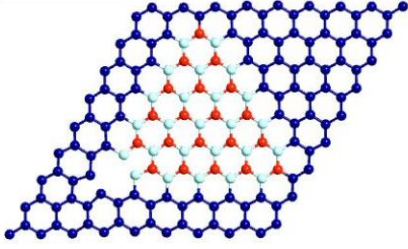
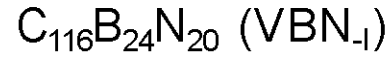
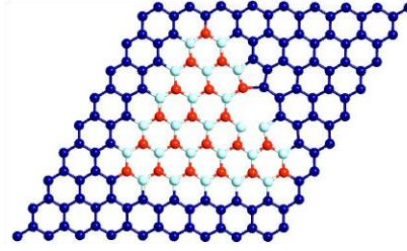
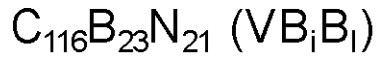
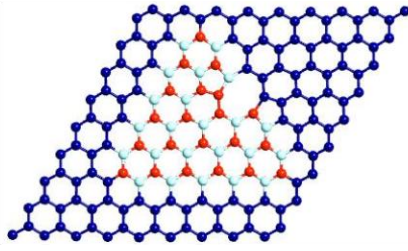
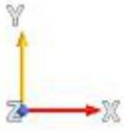
Şekil 4.6.3. Bir boşluklu hBN/G/hBN hetero sandviç sistemler. Boşluklar için Şekil 4.6.1deki kısaltmalar kullanılmıştır.



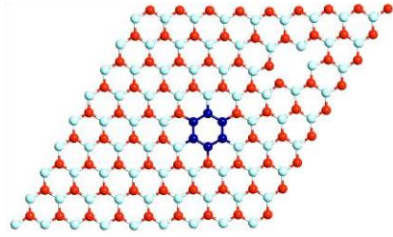
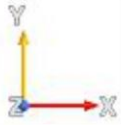
Şekil 4.6.4. B, C ve N boşluklu hetero sistemlerin enerji bandları. Sırası ile VB_{hBN} , VB_I , VC_{I1} , VC_{I2} , VC_G , VN_{hBN} ve VN_I boşluklu a)- g) G/hBN hetero, h)- n) G/hBN/G hetero sandviç, o)- v) hBN/G/hBN hetero sandviç sistemlerin enerji band grafikleri.



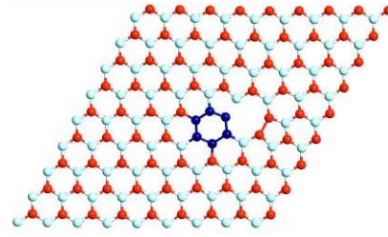
Şekil 4.7.1. Grafen şablonda üçgen ve altıgen h-BN adacıktan oluşan GBN hibritlerinde çift boşluklar I. Alt indisler i adacık, I ara yüzey ve I şablon anlamında kullanılmıştır.



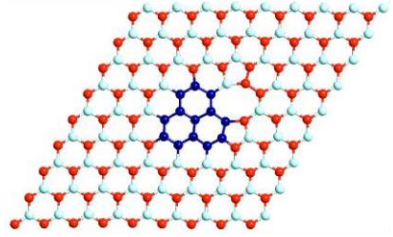
Şekil 4.7.2. Grafen şablonda üçgen ve altıgen h-BN adacıktan oluşan GBN hibritlerindeki çift boşluklar II.



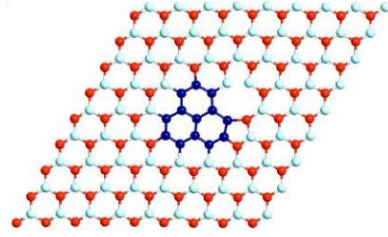
$C_6B_{77}N_{77}$ (VBN_I)



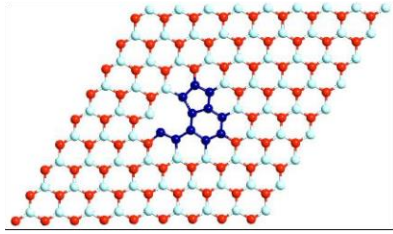
$C_6B_{77}N_{77}$ (VNB_I)



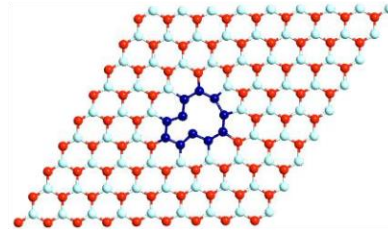
$C_{13}B_{73}N_{74}$ (VBB_I)



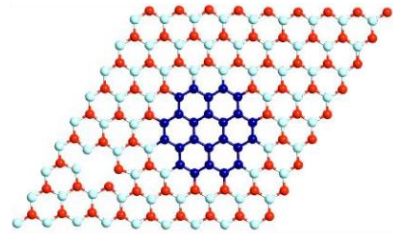
$C_{13}B_{74}N_{73}$ (VBN_I)



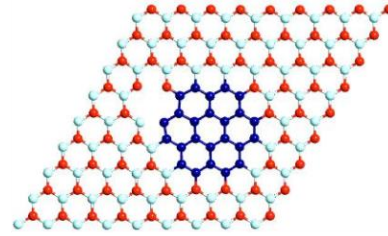
$C_{11}B_{75}N_{74}$ (VCC_I)



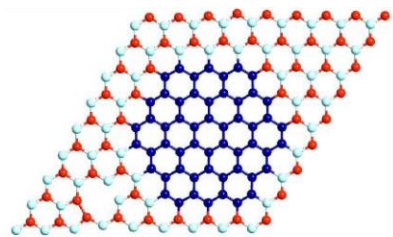
$C_{11}B_{75}N_{74}$ (VCC_i)



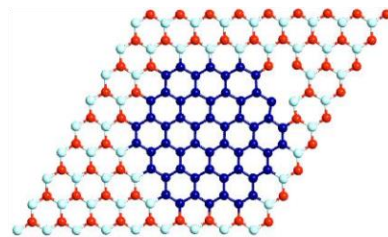
$C_{24}B_{68}N_{68}$ (VBN_I)



$C_{24}B_{68}N_{68}$ (VNB_I)

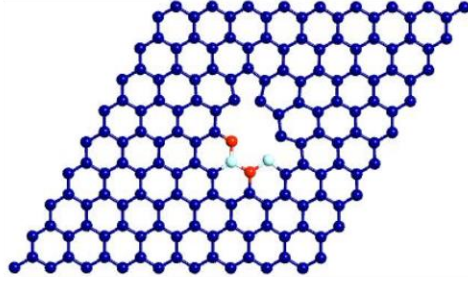
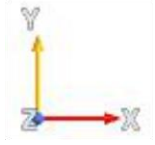


$C_{54}B_{53}N_{53}$ (VBN_I)

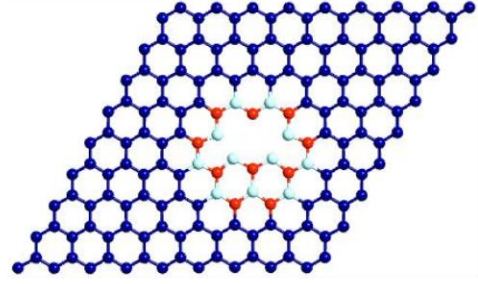


$C_{54}B_{53}N_{53}$ (VNB_I)

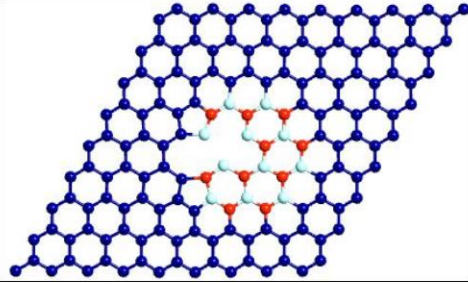
Şekil 4.7.3. H-BN şablonda üçgen ve altıgen grafen adacıktan oluşan GBN hibritlerindeki çift boşluklar.



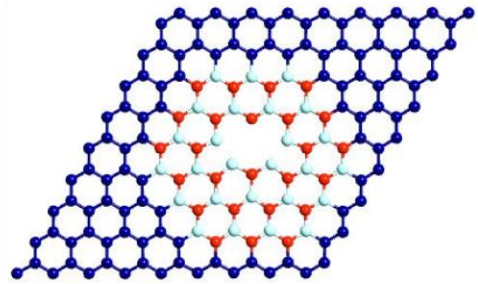
$C_{155}B_2N_2$ VNBC₋₁



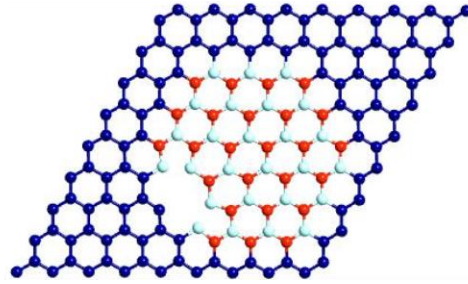
$C_{138}B_{11}N_{10}$ VBNN_{-i}



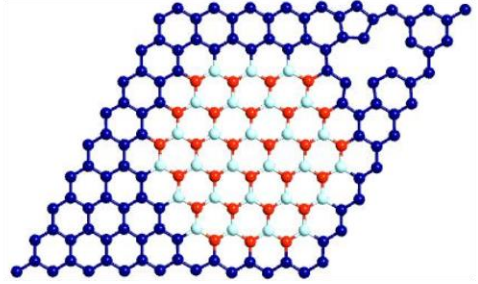
$C_{138}B_{11}N_{10}$ VBN_{-i}N_i



$C_{108}B_{26}N_{25}$ VBNN_{-i}

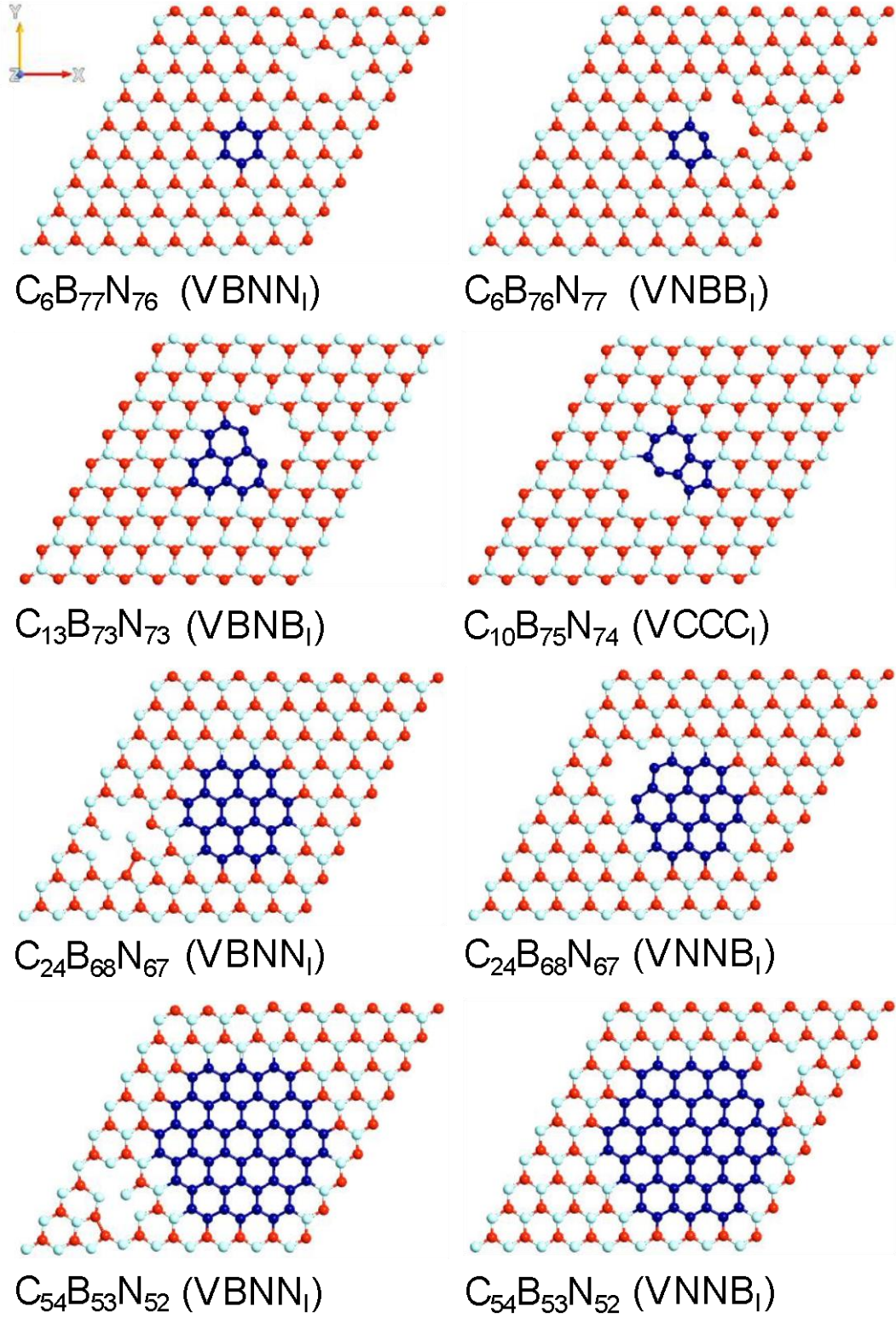


$C_{108}B_{26}N_{25}$ VBNN_{-i}



$C_{105}B_{27}N_{27}$ VCCC_{-i}

Şekil 4.7.4. Grafen şablonda altıgen h-BN adacıktan oluşan hibritlerde üçlü boşluklar.



Şekil 4.7.5. H-BN şablonda üçgen ve altıgen grafen adacıktan oluşan GBN hibritlerindeki üçlü boşluklar.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. NURTEN AKMAN
Proje No:	114F426
Proje Başlığı:	Altıgen Bor Nitrit/Grafen (H-BN/G) Düzlemsel Hibrit Ve Heteroyapılarının Yapısal, Elektronik Ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi Ve Kusurlar İle Fonksiyonelleştirilmiş Nanosistemler Tasarlanması
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	CEM ÖZDOĞAN
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	MERSİN Ü. FEN-EDEBİYAT F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/04/2015 - 15/04/2018
Onaylanan Bütçe:	236840.0
Harcanan Bütçe:	121581.92
Öz:	<p>Grafen (G) ve altıgen bor nitrit (h-BN) malzemelerinden oluşan GBN hibrit tabakaların elektronik ve manyetik özellikleri sistematik biçimde analiz edilmiştir. Modellediğimiz hibrit sistemlerden biri grafen ve h-BN fazlarının karışmasından oluşurken diğeri düzlemsel hetero yapı biçimindedir. Karışık fazlı hibrit h-BN (grafen) şablonuna yerleştirilmiş altıgen veya üçgen grafen (h-BN) adacığında oluşmaktadır. Nümerik hesaplamalar yoğunluk fonksiyoneli teoremi (DFT) içinde ilk prensipler hesaplamaları kullanılarak yapılmıştır. Değiş tokuş-korelasyon potansiyeli için genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı ve Perdew Wang 91 (PW91) fonksiyoneli benimsenmiştir. Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP, versiyon 5.3) yazılımı ve potansiyel olarak izdüşümlü artırılmış dalga kullanılmıştır. Çıplak hibritler optimize edildikten sonra ara yüzeyde veya şablon bölgesinde C, B veya N olmak üzere bir boşluk oluşturuldu ve kusurlu hibrit tekrar optimize edildi. Ayrıca çok boşluklu kusurlu hibritlerin optimizasyonları da gerçekleştirilmiştir. Altıgen adacığı olan çıplak hibritler manyetik bulunmazken, bir boşluklu bazı hibritler manyetik özellik kazanmakta ve yasak enerji aralıkları azalmaktadır. Ara yüzeyinde veya şablon bölgesinde bir boşluğu olan üçgen adacıklı bazı hibritler de benzer davranışlar sergilemiştir.</p>
Anahtar Kelimeler:	altıgen bor nitrit, grafen, hibrit nanotabakalar, band aralığı mühendisliği, DFT, boşluk
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Island shape, size and interface dependency on electronic and magnetic properties of graphene hexagonal-boron nitride (h-BN) in-plane hybrids (Makale - İndeksli Makale),