BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEMENT YÜKLENMİŞ GRAFEN YAPILARININ ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT) İLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nazmiye SERİNÇAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans

OCAK 2021

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEMENT YÜKLENMİŞ GRAFEN YAPILARININ ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT) İLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nazmiye SERİNÇAY
(181233483003)
ORCID: 0000-0002-5250-3959

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet Ferdi FELLAH
ORCID: 0000-0001-6314-3365

OCAK 2021

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 181233483003 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Nazmiye SERİNÇAY, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "ELEMENT YÜKLENMİŞ GRAFEN YAPILARININ ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT) İLE İNCELENMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Mehmet Ferdi FELLAH** .....
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Dr. Öğr. Üyesi Seçgin KARAGÖZ** .....
Bursa Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Murat Oluş ÖZBEK .....
Gebze Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 04 Ocak 2021
Savunma Tarihi : 28 Ocak 2021

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Nazmiye SERİNÇAY

İmzası :

Değerlilerime,

ÖNSÖZ

Lisanüstü eğitimim boyunca bilgisini ve desteğini esirgemeyen, akademik çalışmaları ve prensipleriyle mesleki hayatıma yol gösteren, çalışmalarımı devam ettirirken hoşgörü ve sabır gösteren, tecrübeleri ve çalışmalarıyla her gün yeni bir şeyler öğrendiğim, ahlaki ve insani değerlerini örnek aldığım, birlikte çalışmaktan onur duyduğum saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Mehmet Ferdi FELLAH'a, tez çalışmalarım boyunca hesaplamalarımı, araştırmalarımı yaptığım kaynaklar ve yazımlımlar için, TÜBİTAK ULAKBİM Yüksek Başarımlı ve Grid Hesaplama Merkezi'ne ve Bursa Teknik Üniversitesi'ne, lisanüstü eğitimime başlamama vesile olan, desteğini hiç esirgemeyen, yirmi bir yıllık dostum Selin DEMİR'e, tüm hayatım boyunca sevgilerini, desteklerini esirgemeyen, iş hayatı ve okul hayatımın yükümlülüklerini hafifleten kıymetli annem Özlem SERİNÇAY, değerli babam Necati SERİNÇAY başta olmak üzere yanımda olan ve bugünlere gelmemde pay sahibi olan tüm değerlilerime sonsuz sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2021 Nazmiye SERİNÇAY

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ…..v
İÇİNDEKİLER.....vi
KISALTMALAR..... viii
SEMBOLLER.....ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....x
ŞEKİL LİSTESİ.....xii
ÖZET……..xiv
SUMMARY.....xvi
1. GİRİŞ….....1
2. GENEL BİLGİLER.....3
2.1 Grafen.....3
2.1.1 Karbon ve benzeri yapılar..... 3
2.1.2 Grafen hakkında..... 8
2.1.2.1 Grafenin keşfi……..…….....8
2.1.2.2 Grafen kristal yapısı…….....….10
2.1.2.3 Grafenin özellikleri……..……..……..……..…11
2.1.2.4. Grafenin üretim yöntemleri ……...……...…...14
2.1.2.5. Grafenin uygulama alanları……...……..…....23
2.1.2.6 Grafen yapısına element yüklenmesi.....32
2.2 Literatür Araştırması.....33
2.3 Hesaplamalı Kimya.....39
2.3.1 Moleküler mekanik yöntem.....41
2.3.2 Moleküler dinamik yöntemler.....42
2.3.4 Kuantum mekaniği.....43
2.3.4.1 Ab-İnitio yöntemler.....43
2.3.4.2 Yarı deneysel yöntemler.....44
2.3.4.3 Yoğunluk fonksiyoneli teorisi.....44
3. YÜZEY MODELİ VE YÖNTEM 47
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....53
4.1 Tek Tip Atom Yüklü Grafen.....56
4.1.1 Ga-Ga-Ga üçlü yüklenmiş grafen.....57
4.1.2 Ge-Ge-Ge üçlü yüklenmiş grafen.....59
4.1.3 P-P-P üçlü yüklenmiş grafen.....61
4.1.4 Si-Si-Si üçlü yüklenmiş grafen.....63
4.1.5 Al-Al-Al üçlü yüklenmiş grafen.....65
4.2 İki Tip Atom Yüklü Grafen.....67
4.2.1 Ga-Ga-Ge üçlü yüklenmiş grafen.....68
4.2.2 Ga-P-Ga üçlü yüklenmiş grafen.....70
4.2.3 Ga-Ga-Si üçlü yüklenmiş grafen.....72

4.2.4 Ga-Al-Ga üçlü yüklenmiş grafen....74
4.2.5 Ge-Ga-Ge üçlü yüklenmiş grafen....76
4.2.6 Ge-P-Ge üçlü yüklenmiş grafen....78
4.2.7 Ge-Ge-Si üçlü yüklenmiş grafen....80
4.2.8 Ge-Ge-Al üçlü yüklenmiş grafen....82
4.2.9 P-P-Ga üçlü yüklenmiş grafen....84
4.2.10 P-P-Ge üçlü yüklenmiş grafen....86
4.2.11 P-P-Si üçlü yüklenmiş grafen....88
4.2.12 P-P-Al üçlü yüklenmiş grafen....90
4.2.13 Si-Si-Ga üçlü yüklenmiş grafen....92
4.2.14 Si-Ge-Si üçlü yüklenmiş grafen....94
4.2.15 Si-P-Si üçlü yüklenmiş grafen....96
4.2.16 Si-Si-Al üçlü yüklenmiş grafen....98
4.2.17 Al-Al-Ga üçlü yüklenmiş grafen....100
4.2.18 Al-Al-Ge üçlü yüklenmiş grafen....102
4.2.19 Al-Al-P üçlü yüklenmiş grafen....104
4.2.20 Al-Al-Si üçlü yüklenmiş grafen....106
4.3 Üç Tip Atom Yüklü Grafen....108
4.3.1 Ga-P-Ge üçlü yüklenmiş grafen....109
4.3.2 Ga-Ge-Si üçlü yüklenmiş grafen....111
4.3.3 Ge-Ga-Al üçlü yüklenmiş grafen....113
4.3.4 Ga-P-Si üçlü yüklenmiş grafen....115
4.3.5 P-Ga-Al üçlü yüklenmiş grafen....117
4.3.6 Ga-Al-Si üçlü yüklenmiş grafen....119
4.3.7 Ge-P-Si üçlü yüklenmiş grafen....121
4.3.8 Ge-P-Al üçlü yüklenmiş grafen....123
4.3.9 Si-Ge-Al üçlü yüklenmiş grafen....125
4.3.10 Si-P-Al üçlü yüklenmiş grafen....127
5. SONUÇ VE ÖNERİLER....129
5.1 Sonuçlar....129
5.2 Öneriler....134
KAYNAKLAR....135
EKLER……....142
ÖZGEÇMİŞ....153

KISALTMALAR

CC	**:**	Yığın teorisi
CI	**:**	Konfigürasyon etkileşimi
CVD	**:**	Kimyasal buhar biriktirme
DFT	**:**	Density functional theory
DOS	**:**	Density of states-durum yoğunluğu
EG	**:**	Equilibrium geometry
ESP	**:**	Elektrostatik potansiyel
Freq	**:**	Frekans anahtar kelimesi
HF	**:**	Hartree-Fock
HLG	**:**	HOMO ile LUMO arasındaki enerji boşluğu
MP	**:**	Møller-Plesset Perturbation Theory
NBO	**:**	Natural Bond Orbital
SM	**:**	Spin Multiplicity
SPE	**:**	Single point energy
STEM	**:**	Taramalı-geçirimli elektron mikroskobu
TEM	**:**	Geçirimli elektron mikroskobu
ZPE	**:**	Zero Point Energy Correction

SEMBOLLER

$\dot{\eta}$	**:**	Kimyasal sertlik
A	**:**	Elektron ilgisi
S	**:**	Kimyasal yumuşaklık
Y	**:**	Young modülü
ΔG	**:**	Relatif gibbs serbest enerji
ΔE	**:**	Relatif enerji
ΔH	**:**	Relatif entalpi
η	**:**	Kimyasal sertlik
μ	**:**	Kimyasal potansiyel
χ	**:**	Elektronegatiflik
ω	**:**	Elektrofiliklik
I	**:**	İyonizasyon potansiyeli
Χ	**:**	Elektronegatiflik

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Karbon elementinin en bilinen allotroplarının fiziksel ve kimyasal özellikleri..... **7**
Çizelge 2.2 : Grafen üretim yöntemlerinin karşılaştırılması..... **22**
Çizelge 2.3 : Grafenin özelliklerinin grafen uygulamaları için önemi..... **31**
Çizelge 2.4 : Grafen yapısına element yükleyerek yapılmış teorik ve deneysel çalışmalar..... **38**
Çizelge 3.1 : Elementlerin yükleme olasılıkları..... **49**
Çizelge 4.1 : Saf grafen yapısı için *** **55**
Çizelge 4.2 : Ga-Ga-Ga yüklü grafen yapısı için *** **58**
Çizelge 4.3 : Ge-Ge-Ge yüklü grafen yapısı için *** **60**
Çizelge 4.4 : P-P-P yüklü grafen yapısı için *** **62**
Çizelge 4.5 : Si-Si-Si yüklü grafen yapısı için *** **64**
Çizelge 4.6 : Al-Al-Al yüklü grafen yapısı için *** **66**
Çizelge 4.7 : Ga-Ga-Ge yüklü grafen yapısı için *** **69**
Çizelge 4.8 : Ga-P-Ga yüklü grafen yapısı için *** **71**
Çizelge 4.9 : Ga-Ga-Si yüklü grafen yapısı için *** **73**
Çizelge 4.10 : Ga-Al-Ga yüklü grafen yapısı için *** **75**
Çizelge 4.11 : Ge-Ga-Ge yüklü grafen yapısı için *** **77**
Çizelge 4.12 : Ge-P-Ge yüklü grafen yapısı için *** **79**
Çizelge 4.13 : Ge-Ge-Si yüklü grafen yapısı için *** **81**
Çizelge 4.14 : Ge-Ge-Al yüklü grafen yapısı için *** **83**
Çizelge 4.15 : P-P-Ga yüklü grafen yapısı için *** **85**
Çizelge 4.16 : P-P-Ge yüklü grafen yapısı için *** **87**
Çizelge 4.17 : P-P-Si yüklü grafen yapısı için *** **89**
Çizelge 4.18 : P-P-Al yüklü grafen yapısı için *** **91**
Çizelge 4.19 : Si-Si-Ga yüklü grafen yapısı için *** **93**
Çizelge 4.20 : Si-Ge-Si yüklü grafen yapısı için *** **95**
Çizelge 4.21 : Si-P-Si yüklü grafen yapısı için *** **97**
Çizelge 4.22 : Si-Si-Al yüklü grafen yapısı için *** **99**
Çizelge 4.23 : Al-Al-Ga yüklü grafen yapısı için *** **101**
Çizelge 4.24 : Al-Al-Ge yüklü grafen yapısı için *** **103**
Çizelge 4.25 : Al-Al-P yüklü grafen yapısı için *** **105**
Çizelge 4.26 : Al-Al-Si yüklü grafen yapısı için *** **107**
Çizelge 4.27 : Ga-P-Ge yüklü grafen yapısı için *** **110**
Çizelge 4.28 : Ga-Ge-Si yüklü grafen yapısı için *** **112**
Çizelge 4.29 : Ge-Ga-Al yüklü grafen yapısı için *** **114**
Çizelge 4.30 : Ga-P-Si yüklü grafen yapısı için *** **116**
Çizelge 4.31 : P-Ga-Al yüklü grafen yapısı için *** **118**
Çizelge 4.32 : Ge-Al-Si yüklü grafen yapısı için *** **120**
Çizelge 4.33 : Ge-P-Si yüklü grafen yapısı için *** **122**

Çizelge 4.34 : Ge-P-Al yüklü grafen yapısı için *** **124**
Çizelge 4.35 : Si-Ge-Al yüklü grafen yapısı için *** **126**
Çizelge 4.36 : Si-P-Al yüklü grafen yapısı için *****128**
Çizelge 5.1 : Elementlerin optimizasyon sonrası mulliken atomik atom yükleri ve toplam yükleri.....**130**
Çizelge 5.2 : Yüklü grafen yapılarının HLG, Nispi Oluşum Enerji, Fermi Enerji, Kimyasal sertlik ve Elektronegatiflik değerleri.....**132**

*** : HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Karbon elementi gösterimi **3**
Şekil 2.2 : Karbon yapılarındaki hibridizasyon a) sp^3 b) sp^2 c) sp..... **4**
Şekil 2.3 : Karbonun allotropları a)elmas, b)grafit, c)fulleren, d)nanotüp, e)grafen.. **5**
Şekil 2.4 : Mekanik ayırma yöntemi ile grafitten grafen eldesi……..…….....**9**
Şekil 2.5 : Grafen kristal yapısı ve Bravais kafesi……..**10**
Şekil 2.6 : Serbest duran süspansiyonlu grafenin bant yapısı……..**11**
Şekil 2.7 : Grafen sentez yöntemleri……..**15**
Şekil 2.8 : Sıvı faz eksfoliasyon yöntemi gösterimi……....**16**
Şekil 2.9 : Elektrokimyasal eksfoliasyon ile grafen üretimi……....**17**
Şekil 2.10 : Grafen oksitin indirgenmesi……**18**
Şekil 2.11 : İndirgenmiş grafen oksit eldesi……...**20**
Şekil 2.12 : CVD yöntemi……..**21**
Şekil 2.13 : Epitaksiyel büyüme (SiC)……...**22**
Şekil 2.14 : Grafenin katman sayısına göre kullanım alanları……**23**
Şekil 2. 15 : Grafen bazlı biyosensör mekanizması……..…**25**
Şekil 2.16 : Grafen bazlı kimyasal ve biyolojik sensörlerdeki alan etkili transistörlerin gösterimi…….....**27**
Şekil 2.17 : Yenilenebilir lityum iyon piller için nano ölçekli bir kompozit oluşturmak için alternatif grafen ve kalay katmanları.....**29**
Şekil 2.18 : Süper kapasitörler için grafen kullanımı.....**31**
Şekil 2.19 : Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopisi görselleri.....**33**
Şekil 2. 20 : Kuantum Kimyasal yöntemler.....**41**
Şekil 2.21 : Kuantum kimyasal yöntemlerin karşılaştırılması.....**46**
Şekil 2.22 : Propilen için gerekli işlemci zamanları.....**47**
Şekil 3.1 : Büyük boyuttaki tek tabakalı grafen yapısı.....**47**
Şekil 3.2 : 37 petek halkalı 96 karbon atomu içeren tek tabakalı grafen yapısı.....**48**
Şekil 3.3 : Ga-Ge-P üçlü yüklenmiş grafen yapısı.....**48**
Şekil 4.1 : Saf grafen yapısının IR ve Raman spekturumu.....**53**
Şekil 4.2 : Tek tip element yüklü grafen kombinasyonlarının optimizasyon sonrası örnek geometrileri.....**56**
Şekil 4.3 : Ga-Ga-Ga yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**57**
Şekil 4.4 : Ge-Ge-Ge yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**59**
Şekil 4.5 : P-P-P yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**61**
Şekil 4.6 : Si-Si-Si yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**63**
Şekil 4.7 : Al-Al-Al yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**65**
Şekil 4.8 : İki tip element yüklü grafen kombinasyonlarının optimizasyon sonrası örnek geometrileri.....**67**
Şekil 4.9 : Ga-Ga-Ge yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**68**
Şekil 4.10 : Ga-P-Ga yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**70**
Şekil 4.11 : Ga-Ga-Si yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**72**

Şekil 4.12 : Ga-Al-Ga yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**74**
Şekil 4.13 : Ge-Ga-Ge yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**76**
Şekil 4.14 : Ge-P-Ge yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**78**
Şekil 4.15 : Ge-Ge-Si yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**80**
Şekil 4.16 : Ge-Ge-Al yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**82**
Şekil 4.17 : P-P-Ga yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**84**
Şekil 4.18 : P-P-Ge yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**86**
Şekil 4.19 : P-P-Si yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**88**
Şekil 4.20 : P-P-Al yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**90**
Şekil 4.21 : Si-Si-Ga yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**92**
Şekil 4.22 : Si-Ge-Si yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**94**
Şekil 4.23 : Si-P-Si yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**96**
Şekil 4.24 : Si-Si-Al yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**98**
Şekil 4.25 : Al-Al-Ga yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**100**
Şekil 4.26 : Al-Al-Ge yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**102**
Şekil 4.27 : Al-Al-P yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**104**
Şekil 4.28 : Al-Al-Si yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**106**
Şekil 4.29 : Üç tip element yüklü grafen kombinasyonlarının optimizasyon sonrası örnek geometrileri.....**108**
Şekil 4.30 : Ga-P-Ge yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**109**
Şekil 4.31 : Ga-Ge-Si yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**111**
Şekil 4.32 : Ge-Ga-Al yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**113**
Şekil 4.33 : Ga-P-Si yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**115**
Şekil 4.34 : P-Ga-Al yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**117**
Şekil 4.35 : Ga-Al-Si yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**119**
Şekil 4.36 : Ge-P-Si yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**121**
Şekil 4.37 : Ge-P-Al yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**123**
Şekil 4.38 : Si-Ge-Al yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**125**
Şekil 4.39 : Si-P-Al yüklü grafen yapısının IR spekturumu.....**127**

ELEMENT YÜKLENMİŞ GRAFEN YAPILARININ ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT) İLE İNCELENMESİ

ÖZET

Son derece yüksek kristal ve elektronik kaliteye sahip olan grafen, yalnızca bir atom kalınlığında olan malzemelerin yeni bir sınıfını temsil etmektedir. Grafen, iki boyutlu bal peteği örgü içerisine sıkıca paketlenmiş karbon atomlarının düz tek tabakasına verilen isimdir. Grafenin yüksek termal ve elektriksel iletkenliği, yüksek mekanik mukavemeti, geniş spesifik yüzey alanı, termal kararlılığı ve kimyasal dayanıklılığı gibi üstün özellikleri katman sayısı değiştikçe ve yapısına başka elementler katıldıkça değişmektedir. Böylelikle yeni oluşan grafenin özellikleri çok daha farklı olmakta ve çok farklı amaçlar için kullanılabilmektedir. Bu yeni yapı ve özelliklerdeki grafenin mikro elektriksel cihazlar, lityum iyon pilleri, güneş pilleri, transistörler, biyosensörler ve biyoelektronikler, nano elektronikler, elektronik kâğıt ve bükülebilir iletişim cihazları gibi hızlı, esnek ve sağlam tüketici elektroniği ürünleri üretimi gibi birçok alanda kullanımının olması beklenmektedir. Ancak yeni oluşan grafenin bu özelliklerinin neden değiştiğinin deneysel olarak belirlenmesi oldukça zor olup bu amaçla kuantum kimyasal yöntemler devreye alınmaktadır. Literatürde bazı elementler grafen yapısına yüklenmiştir. Bu yükleme işlemi bazı elementler için ikili şekilde ve çok az sayıdaki bir kaç element için ise üçlü bir şekilde yapılmıştır.

Bu çalışmanın amacı Ga, Ge, P, Si, Al yüklü grafen yüzeylerinin temel özelliklerinin dünyada birçok üniversite ve endüstri kuruluşunun çok önem verdiği kuantum kimyasal hesap yöntemlerinden biri olan DFT (Density Functional Theory - Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi) yardımıyla tespit edilerek incelenmesine yöneliktir. Bu çalışma ile dünyada yaygın bir şekilde çalışılmasına karşın ülkemizde az çalışılan kuantum kimyasal metotlarla yapılan malzeme modellemesi ve özelliklerinin belirlenmesi konulardaki çalışmalar açısından, çeşitli elementlerin yüklemesinin grafen yapısına nasıl bir etkisinin olacağı araştırması ile ülkemizin bilim dünyasına ve literatürüne bir katkı vermesi ve olası deneysel çalışmalara öncülük etmesi amaçlanmıştır.

Tez kapsamında yapılan bu kuantum kimyasal hesaplarda WB97XD/6-31G(d,p) metodu kullanılmıştır. Tek tabaka olarak tasarlanan grafen yapıları üzerine element yükleyerek yapılan kuantum kimyasal yöntemlerle elde edilen yapısal, elektriksel, kimyasal ve optik gibi özellik verileri karşılaştırılıp ve grafenin yapısının özelliklerinde nasıl bir değişiklik yaptığı belirlenmiştir. Bu verilerle grafenin temel özelliklerinin (yapısal, kimyasal, mekanik, elektronik, optik, manyetik) araştırılması hedefine kuantum kimyasal hesaplar yardımıyla ulaşılmış olundu. Böylelikle deneysel olarak belirlenmesi güç olan element yüklemesi ile grafen yapısında meydana gelen değişimin neden kaynaklandığı kuantum kimyasal yöntemlerle belirlenmiş olundu. Bu sayede elde edilecek verilerle element yüklenmiş grafen yapıların sensörler, transistörler, iletkenler gibi olası kullanım alanları hakkında bir öngörü yapılabilmiştir.

Bu çalışmada tekli yükleme ile yapılan çalışmalara nazaran üçlü yükleme ile yapılan çalışmaların grafenin özelliklerini büyük ölçüde değiştirmesi ve yapının cihazlardaki kullanımını etkili hale getirmiştir. Ga-P-Ga kombinasyonuyla yüklenmiş grafen yapısı

hariç diğer tüm kombinasyonlarda (Ga-Ga-Ga, Ge-Ge-Ge, P-P-P, Si-Si-Si, Al-Al-Al, Ga-Ga-Ge, Ga-Ga-Si, GaGaAl-GaAl-Ga, GeGeGa-GeGaGe, GeGeP-GePGe, GeGeSi, GeGeAl-GeAlGe, P-P-Ga, P-P-Ge, P-P-Si, P-P-Al, SiSiGa-SiGaSi, Si-Ge-Si, Si-P-Si, Si-Si-Al, AlAlGa-AlGaAl, Al-Al-Ge, Al-Al-P, Al-Al-Si, Ga-P-Ge, Ga-Ge-Si, Ge-Ga-Al, Ga-P-Si, P-Ga-Al, Ga-Al-Si, Ge-P-Si, Ge-P-Al, Si-Ge-Al, Si-P-Al) kimyasal sertliğini ifade eden HLG değeri azalmıştır. Yüklü grafen yapılarında sertlikte artış, sistemin daha istikrarlı bir konfigürasyona doğru hareketinde artış, elektronik yapıda daha yüksek kararlılık, yüksek kimyasal reaktivite, yüksek kimyasal potansiyel, düşük elektronegatiflik değeri, yüksek elektriksel iletkenlik meydana gelmiştir. Fermi seviyesindeki artışa bağlı elektron yoğunluluğunun artışının Si-Si-Si, Ga-Ga-Ge, Ga-Ga-Si, Ge-Ge-Si, P-P-Ga, P-P-Ge, P-P-Si, P-P-Al, Si-Ge-Si, Si-P-Si, Si-Si-Al, Al-Al-Ge, Ga-Ge-Si, Ge-Ga-Al, Ga-Al-Si, Ge-P-Si, Si-Ge-Al kombinasyonlarında görmekteyiz. Bu sonuçlar ve yüklenen farklı özelliklere sahip elementler sayesinde yeni çok amaçlı cihaz kullanımları için element yüklü grafenler tercih edilebilir.

Anahtar kelimeler: Üçlü yüklenmiş grafen, element yükleme, yoğunluk fonksiyoneli teorisi, DFT

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF ELEMENTS DOPED GRAPHENE STRUCTURES BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY (DFT)

SUMMARY

Graphene with extremely high crystal and electronic quality is a new class of materials with only one atomic thickness. The Graphene name is given to the sheet monolayer of carbon atoms tightly packed into a two-dimensional honeycomb lattice. The superior properties of graphene such as high thermal and electrical conductivity, high mechanical strength, large specific surface area, thermal stability and chemical resistance change as the number of layers changes and other elements are added to its structure. Thus, the properties of the newly formed graphene are very different and it can be used for many different purposes. Graphene with this new structure and these new properties is expected to be used in many areas, for example in the manufacture of fast, flexible and robust consumer electronics products such as microelectronic devices, lithium-ion batteries, solar cells, transistors, biosensors and bioelectronics, nanoelectronics, electronic paper and flexible communication devices. However, it is very difficult to determine experimentally why these properties of the newly formed graphene change, and thus quantum chemical methods are used for this purpose. Some elements are doped on the graphene structure in the literature. This doping process has been done in binary form for some elements and in triple form for a few elements.

The aim of this study is to determine the basic properties of graphene surfaces doped with Ga, Ge, P, Si, Al using DFT (Density Functional Theory), one of the quantum chemical calculation methods highly valued by many universities and industrial organizations around the world. Despite the widespread use of this method in the world, there are not lots of studies on quantum chemical methods of materials modeling and properties in our country so this study with the effect of the doping of various elements on the graphene structure will contribute to the scientific world and literature of our country and it has been expected it can lead to possible experimental studies.

The method of WB97XD / 6-31G (d, p) was used for these quantum chemical calculations in this study. By comparing the property data such as structural, electrical, chemical and optical properties obtained by quantum chemical methods by doping elements on the graphene structures, which are laid out as a single layer, it was determined how the structure of the graphene changes. With these data, the goal of investigating the basic properties (structural, chemical, mechanical, electronic, optical, magnetic) of graphenes with the help of quantum chemical calculations was achieved. Quantum chemical methods were used to determine the reason for the change in the graphene structure and the element doping, which is difficult to determine experimentally. With the data obtained in this way, a prediction could be made about the possible areas of application of element-doped graphene structures such as sensors, transistors and conductors.

Compared to the studies with single doping, the investigations carried out with triple doping have greatly changed the properties of graphene and made the use of the structure in devices more effective. Except for the graphene structure doped with Ga-P-Ga combination, in all other combinations (Ga-Ga-Ga, Ge-Ge-Ge, PPP, Si-Si-Si, Al-Al-Al, Ga-Ga-Ge, Ga-Ga- Si, GaGaAl-GaAl-Ga, GeGeGa-GeGaGe, GeGeP-GePGe, GeGeSi, GeGeAl-GeAlGe, PP-Ga, PP-Ge, PP-Si, PP-Al, SiSiGa-SiGaSi, Si-Ge-Si, Si- P-Si, Si-Si-Al, AlAlGa-AlGaAl, Al-Al-Ge, Al-Al-P, Al-Al-Si, Ga-P-Ge, Ga-Ge-Si, Ge-Ga-Al, Ga-P-Si, P-Ga-Al, Ga-Al-Si, Ge-P-Si, Ge-P-Al, Si-Ge-Al, Si-P-Al) HLG value, which expresses its chemical hardness, decreased. Increased stiffness in doped graphene structures, increased movement of the system towards a more stable configuration, higher stability of the electronic structure, high chemical reactivity, high chemical potential, low electronegativity value, and high electrical conductivity. Electron density increased due to the increase in Fermi level Si-Si-Si, Ga-Ga-Ge, Ga-Ga-Si, Ge-Ge-Si, PP-Ga, PP-Ge, PP-Si, PP-Al, Si -Ge-Si, Si-P-Si, Si-Si-Al, Al-Al-Ge, Ga-Ge-Si, Ge-Ga-Al, Ga-Al-Si, Ge-P-Si, Si-Ge we see it in all combinations. Thanks to these results and doped elements with different properties, element doped graphenes can be used for new multi-purpose device use.

Keywords: Triple doped graphene, element doping, density functional theory, DFT

1. GİRİŞ

Son derece yüksek kristal ve elektronik kaliteye sahip olan grafen, yalnızca bir atom kalınlığında olan malzemelerin yeni bir sınıfını temsil etmektedir. Bu haliyle düşük boyutlu sistemlere yeni katkılar sağlamakta ve çeşitli uygulamalar için daha verimli bir zemin hazırlama potansiyeline sahiptir. Grafen, iki boyutlu bal peteği örgü içerisine sıkıca paketlenmiş karbon atomlarının düz tek tabakasına verilen isimdir. Grafenin 2 boyutlu sp^2 bağlı katmanlı karbon yapısından kaynaklanan yüksek termal ve elektriksel iletkenliği, yüksek mekanik mukavemeti, geniş spesifik yüzey alanı, termal kararlılığı, kimyasal dayanıklılığı gibi üstün özellikleri bulunmaktadır. Grafen ve benzeri iki boyutlu yapıların elektronik yapısı çok farklı özelliklere sahiptir. Bu özellikler katman sayısı değiştikçe ve yapısına başka elementler katıldıkça değişmektedir. Grafenin petek yapısındaki karbon atomlarından biri veya ikisi kolayca yapıdan ayrılabilmekte ve karbon boşluğu (vacancy) oluşabilmektedir. Ayrılan bu karbon atomlarının yerlerine başka elementler kolaylıkla geçebilmektedir. Böylelikle yeni oluşan grafenin özellikleri çok daha farklı olmakta ve çok farklı amaçlar için kullanılabilmektedir. Bu yeni yapı ve özelliklerdeki grafenin mikro elektriksel cihazlar, lityum iyon pilleri, güneş pilleri, transistörler, biyosensörler ve biyoelektronikler, nano elektronikler, elektronik kâğıt ve bükülebilir iletişim cihazları gibi hızlı, esnek ve sağlam tüketici elektroniği ürünleri üretimi gibi birçok alanda kullanımının olması beklenmektedir. Ancak yeni oluşan grafenin bu özelliklerinin neden değiştiğinin deneysel olarak belirlenmesi oldukça zor olup bu amaçla kuantum kimyasal yöntemler devreye alınmaktadır. Literatürde bazı elementler grafen yapısına yüklenmiştir. Bu yükleme işlemi bazı elementler için ikili şekilde ve çok az sayıdaki bir kaç element için ise üçlü bir şekilde yapılmıştır. Grafen üzerine Al elementi yüklenmesinin, CO algılaması üzerine etkisi Ao vd. (2008) tarafından araştırılmıştır. Tekli olarak Al ile yüklenen grafenin, kimyasal adsorpsiyon yaparak CO tespitinde kullanabilirliği üzerinde durulmuştur ve yüklü grafenin elektriksel iletkenliğine bakılmıştır. Gerekli hesaplamalar DFT yardımıyla yapılmıştır. Grafen üzerine ikili kombinasyonlarla yüklenmiş Al, Si, P, S, B, N, O elementleri Denis ve Huelmo (2015) tarafından incelenmiştir. İkili yükleme XY formatında gerçekleştirilmiştir. [XY [(X:

B, N, O) (Y: Al, Si, P, S)]]. Yüklü grafenlerin özellikleri periyodik DFT yardımıyla hesaplanmıştır. Element yüklenmiş ve yüklenmemiş grafenlerin kimyasal yapıları ve reaktiflikleri karşılaştırılmıştır. Üçlü yükleme için yapılmış bir çalışma farklı atomlar yüklenmiş grafen yapısı ve özellikleri ele alınarak Ullah vd. (2017) tarafından yapılmıştır. Elementler XBN (X: Al, P, Si, S) formatında yüklenmiştir. B-N elementleri sabit kalarak yanına Al,P, Si, S elementlerinden birini alarak yükleme gerçekleşmiştir. Bu çalışmada B ve N sabit tutulmuştur, bu nedenle diğer elementlerin farklı üçlü kombinasyonları denenmemiştir. Gerekli hesaplamalar periyodik DFT yardımıyla yapılmıştır. Birçok elementin grafen yapısına etkisi ve diğer elementlerle etkileşimi üzerinde çok durulmamış olup, literatürdeki bu eksik giderilememiştir. Yapılan yüklemeler sınırlı sayıda bırakılmıştır. Literatürdeki eksikliğin giderilmesi için yapılan bu çalışmada seçilen elementlerin üçlü halde tüm kombinasyonları araştırılmıştır. Oluşturulacak üç karbon boşluğu için seçilen elementlerin hepsi aynı, iki tanesi aynı veya hepsi farklı kombinasyonları denenmiştir. Bu araştırmanın amacı Al, Si, P, Ga ve Ge yüklü grafen yüzeylerinin temel özelliklerinin dünyada birçok üniversite ve endüstri kuruluşunun çok önem verdiği kuantum kimyasal hesap yöntemlerinden biri olan DFT (Density Functional Theory - Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi) yardımıyla tespit edilerek incelenmesidir. WB97XD/6-31G(d,p) yöntemi ile tez kapsamında grafen yapıları için elde edilecek olan yapısal, elektriksel, kimyasal ve optik özelliklere kuantum kimyasal hesaplar yardımıyla ulaşılmış olacaktır. Böylelikle deneysel olarak belirlenmesi güç olan element yüklemesi ile grafen yapısında meydana gelen değişimin neden kaynaklandığı kuantum kimyasal yöntemlerle belirlenmiş olacaktır. Bu sayede elde edilecek verilerle element yüklenmiş grafen yapıların sensörler, transistörler, iletkenler gibi olası kullanım alanları hakkında bir öngörü yapılabilmiştir.

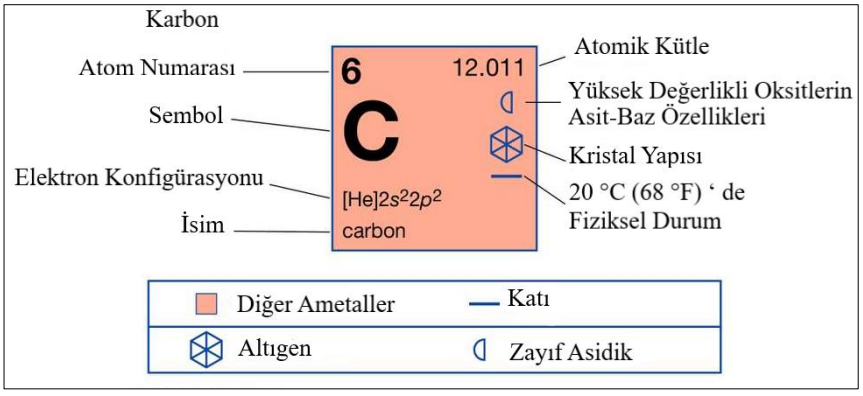
2. GENEL BİLGİLER

2.1 Grafen

2.1.1 Karbon ve benzeri yapıları

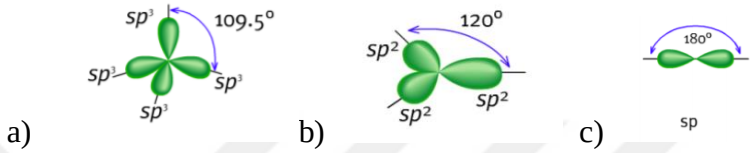
Karbon isminin kökeni Latince ‘carbo’ sözcüğünden gelir. Bu sözcüğün Romanlılardaki karşılığı ise kömürdür. Kömür şeklindeki karbon, tarih öncesi keşfin bir unsurudur ve birçok eski uygarlığa aşinadır. Elmas olarak, insanlığın erken tarihinden beri bilinmektedir. Karbonun tarihsel gelişimi, allotropları ve karbon teknolojisinin gelişimigünümüze kadar devam etmektedir [1].

Canlıların ihtiyaç duydukları çoğu molekülün yapısında bulunan karbon elementi dünya için vazgeçilmez ve temel bir unsurdur. Evrende altıncı, güneş sisteminde dördüncü ve Dünya kabuğunda on yedinci en yaygın elementtir [2]. Oksijenden sonra insan vücudunda ikinci en yaygın elementtir [3], böylece bir insanın vücut ağırlığının yaklaşık %18'ini oluşturur. Karbonun olağanüstü özellikleri ve yapılarının oluşması; çevre koşullarına ve bunların geniş kinetik kararlılık alanlarına yakın olarak oluşturulabilen çok çeşitli metastabil fazlardan oluşmasına bağlıdır [4]. Karbonun periyodik tablo gösterimi ve özellikleri Şekil 2.1’de gösterilmiştir [5].



Şekil 2.1 : Karbon elementi gösterimi.

Karbon periyodik tablonun 4A grubunda ilk sırada yer alan, 6 elektrona sahip, ametal özellik gösteren elementtir. Tüm organik yapılar karbon arbon elementi içerir ve bu nedenle organik bağlantılar için en önemli yapılardan biridir. Karbon atomlarıçok farklı özellikler gösteren birçok farklı kristal yapıya katkıda bulunabilir. Karbon atomları bağ yapan elektronların sayısına göre; sp^3, sp^2 ve sp gösterimleriyle ifade edilen üç farklı bağlanma gösterirler. Bu gösterimler bağlanma geometrisini de temsil eder. Karbon, 3 farklı bağlanma geometrisine sahip olabilen tek elementtir. Bağlanma şekilleri Şekil 2.2'de gösterilmiştir [6].



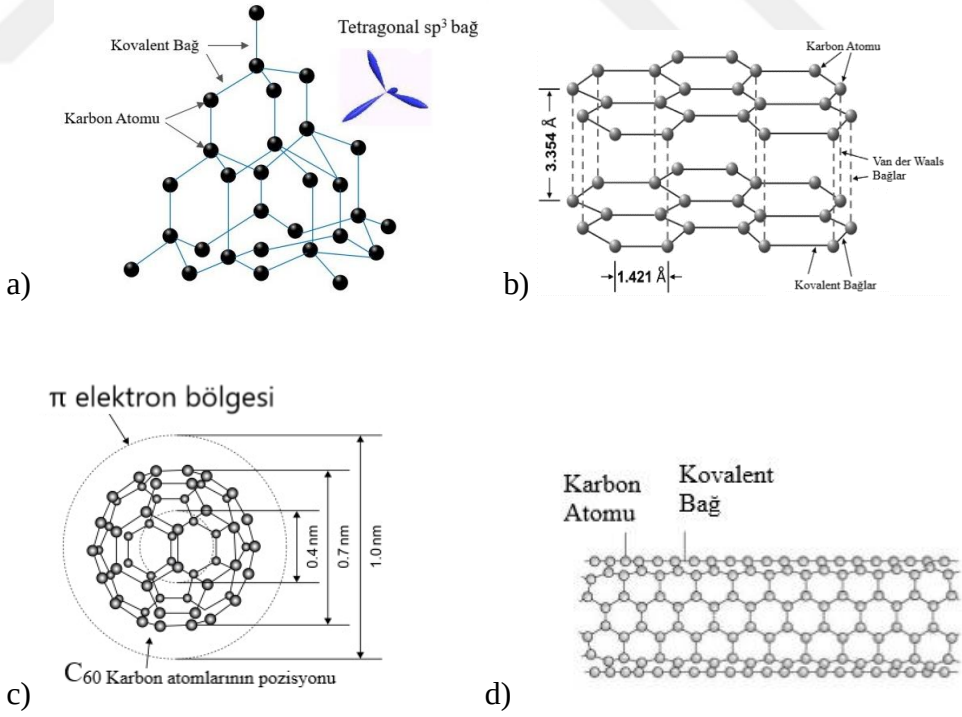
Şekil 2.2 : Karbon yapılarındaki hibridizasyon a) sp^3 b) sp^2 c) sp.

Karbon atomlarından meydana gelen formlar, karbon atomlarının bağlanma şekliyle ilgilidir. Karbon atomlarının oluşturduğu formların fiziksel ve kimyasal özellik göstermesinin sebebi 6 adet elektrona sahip olmasıdır [6].

Karbon-karbon bağı, iki C atomu arasındaki bir kovalent bağdır. En yaygın formu, iki atomun her birinden birer tane olmak üzere iki elektrondan oluşan tekli bağdır. Tekli bağ genellikle her bir C atomundan bir hibridize orbital arasında ortaya çıkan bir sigma (σ) bağıdır. Tek bağdaki C atomlarının aynı hibridizasyona sahip olması gerekmez. Karbon atomları alkenler adı verilen bileşiklerde çift bağ ve alkinlerde üçlü bağ oluştururlar. Hibridizasyona dahil olmayan bir sp^2 hibritlenmiş orbital ve bir p-orbital, çift bağ oluşturur; buna karşılık, üçlü bir bağ, sp hibritlenmiş orbital ve her atomdan iki p-orbitalden evrilir. P-orbitallerinin kullanımı bir pi (π) bağı oluşturur [7].

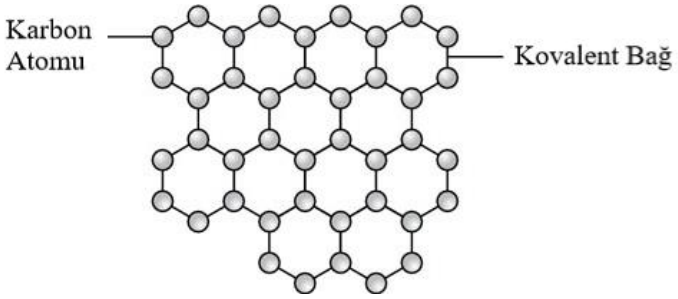
Karbon, Şekil 2.2'de gösterildiği gibi üç farklı hibridizasyonda, sp, sp^2 ve sp^3 bulunma kabiliyeti nedeniyle çeşitli kristalli ve düzensiz yapılar oluşturabilir [8,9]. sp^3 konfigürasyonunda, bir karbon atomunun dört değerlik elektronunun her biri bir hibrit yörüngeye atanır. Melez orbitallerin böyle bir kombinasyonu, köşelerde kütle merkezi ile bir tetrahedral geometri oluşturur. Sp^3 yapıları, bitişik atomlara sahip güçlü σ bağlarından oluşur ve sp3 konfigürasyonundaki hibrit orbitaller arasındaki karşılık gelen karakteristik açı 109.5 derecedir. Elmas, sp^3-hibritlenmiş kristal yapının tipik bir örneğidir. sp^2 konfigürasyonunda, dört değerlik elektronundan üçü trigonal olarak yönlendirilmiş sp^2 orbitalleri oluşturur. Σ bağları oluşturan hibrit orbitaller arasında

karakteristik açı 120 derecelik düzlemsel yapıya birlikte katkıda bulunurlar. Hibrit sp^2 atomunun dördüncü elektronu, σ bağlanma düzlemine normal yönlendirilmiş bir p orbitalinde bulunur. Bu p orbital, komşu atom üzerinde başka bir p orbital ile birlikte π bağı olarak adlandırılan bir bağ oluşturur. Π bağları, σ bağlarına kıyasla önemli ölçüde zayıftır. Fulleren, grafit ve grafen yapıları karbonun sp^2 hibritleşmesine örnektir. sp konfigürasyonunda, dört değerlik elektronundan ikisi σ orbitallerine girer, her biri ± x ekseni boyunca yönlendirilmiş bir σ bağı oluşturur ve diğer iki elektron (p orbitallerden) y ve z yönlerine π bağlarına katılır. Nanotüplerde sp^2 hibritleşmesinin yanında sp hibritleşmesi de görülür [10]. Oluşan kovalent bağların ve hibritleşmelerin çeşitliliği yapıların benzersiz kimyasal ve fiziksel özelliklerine sahip olmalarını sağlar. Farklı hibritleşmelerle meydana gelen fulleren, nanotüp, grafit, grafen ve elmas karbonun en bilinen başlıca allotroplarıdır. Allotrop aynı elementin uzayda farklı şekilde dizilerek oluşturduğu farklı geometrik şekillerdeki kristallerine denir. Allotroplar farklı moleküler ve kristal formlara sahiptirler. Karbon allotroplarının fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden çok farklıdır [1]. Şekil 2.3'te karbonun en bilinen allotroplarının görünüşleri sunulmuştur [11].



Şekil 2.3 : Karbonun allotropları a) elmas, b) grafit, c) fulleren, d) nanotüp, e) grafen.

e)



Şekil 2.3 (devam) : Karbonun allotropları a) elmas, b) grafit, c) fulleren, d) nanotüp, e) grafen.

Şekilde 2.3'te görüldüğü gibi tüm allotropların temeli benzen halkasına dayanmaktadır. Grafit, fulleren ve nanotüpler grafen yapısının üst üste dizilmesi ya da şeklinin değiştirilmesiyle oluşmuştur. Buna rağmen grafenin keşfi en son gerçekleşmiştir.

Elmas sp^3 tetrahedral hibritleşme gösteren kübik şeklinde yalıtkan bir yapıdır. Oluşturduğu bağlar sayesinde üç boyutludur. Elmasın tüm karbon atomları arasında kovalent tekli bağ bulunur ve bu özelliiği elmasa sertlik ve güç özellikleri kazandırır. Diğer bilinen allotropların temelini şekil değiştiren grafen tabakaları oluştursa da elmas bunlardan farklıdır.

Grafit birbirine Van der Waals bağları ile bağlanmış üst üste dizilen grafen yapılarından oluşur. Diğer yapılarda olduğu karbon atomları kendi aralarında kovalent bağlarla bağlanır fakat yapısında bulundurduğu Van der Waals bağları kırılgan yapıya sahip olmasına neden olur. Grafit sp^2 üçgen düzlem hibritleşmesi gösterir ve tabaka şeklindedir. Yapısında oluşan karbonlar arası çift bağlar, grafitin 2 boyutlu olmasını sağlamıştır.

Fullerenler sp^2 hibritleşmesi gösteren, içi boş küre şeklindedir. Futbol topu şekline de benzetilen fulleren yapısını oluşturabilmek için, beşgen ve altıgen karbon halkaları kombine şekilde yerleşmiştir. Düzlemsel bir şekle sahip olmadığı küre şeklinde olduğu için sıfır boyutludur. Yapısında sadece kovalent bağlarla birbirine bağlanan bu yapıda, atomlar arası ikili bağ olduğu için elmas gibi yüksek sertlik özelliği görülmemektedir.

Karbon nanotüpler, grafen tabakasının tüp şeklini almış halidir. Tüp şeklindeki bu yapı 2 boyutludur ve yapısında sp^2 hibritleşmesi görülür. Fullerende olduğu gibi yapısında sadece kovalent çiftli bağlar bulunur. Elektriksel iletkenliği oldukça yüksek bir maddedir. Yapısında grafenin katman yönlenmelerine göre, duvar sayılarına göre,

boyutlarına göre çok farklı gruplara ayrılır ve her grubun kendine özgü üstün özellikleri vardır.

Grafen, birçok allotropun temel taşı olarak bilinen, keşfi en son olan mucizevi bir materyaldir. Tek atom inceliğinde olduğundan dolayı iki boyutlu kabul edilen, kovalent bağ ile karbon atomlarının altılı bal peteği örgüsünde kusursuzca dizilmesiyle oluşturduğu üstün özelliklere sahip bir nanometaryaldir. Yarı iletken özelliğine sahip bu yapı, fiziksel ve kimyasal özellikler bakımından diğer allotraplardan farklıdır. Yapısında sp^2 hibritleşmesi gösterip, kovalent bağlarla oluşturulan bu yapı karbonun en reaktif formudur. Bal peteği örgüsüyle de günümüze kadar belirlenmiş en dayanıklı ve en ince iki boyutlu malzemedir. İlerleyen bilimsel araştırmalar, grafenin üstün özellikleri üzerine yoğunlaşmıştır [12].

Çizelge 2.1 : Karbon elementinin en bilinen allotroplarının fiziksel ve kimyasal özellikleri.

	Elmas	**Grafit**	**Fulleren**	**Nanotüp**	**Grafen**
Renk	Renksiz	Gri	Siyah-Mor	Siyah	Siyah
Kristal Yapı	Kübik	Tabaka	Küre	Silindirik	Kağıt
Boyut	3B	2B	0B	1B	2B
Hibritleşme Türü	sp^3	sp^2	sp^2	$sp^2(sp^1)$	sp^2
Bağ Uzunluğu (A°)	1.54	1,42	1,40	1,44	1,42
Bağ Yapısı	C-C	C=C	C=C	C=C	C=C
Yoğunluk (g/cm^3)	3.52	1.9-2.3	1.69	1.33-1.4	>1
Elektriksel İletkenliği	Yalıtkan	İletken	Yarı İletken	İletken / Yarı İletken	Yarı İletken

Karbon atomu üç farklı hibritleşme şeklini gösterebilen tek elementtir. Karbon allotropları belirtildiği gibi farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Bu özellikleri özetler nitelikte oluşturulan Çizelge 2.1'de allotrapların fiziksel ve kimyasal özelliklerini karşılaştırabiliriz.

Karbon elementinin allotropları fiziksel ve kimyasal özellikleriyle her geçen gün bilim dünyasının daha çok ilgi alanına girmektedir. Elektronik aletlerin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi için yapılan çalışmalarda bu bensersiz allotropların özellikleri kullanılmaktadır. Özellikle nanotüp ve grafen yapılarının elektronik, kimyasal, optik özellikleri; yapılarına başka elementler eklenilerek arttırılmaktadır. Yapılan araştırmalar; maksimum verim, düşük maliyet ve üstün özellikler için bu mucizevi materyeller üzerine yoğunlaştırılmıştır.

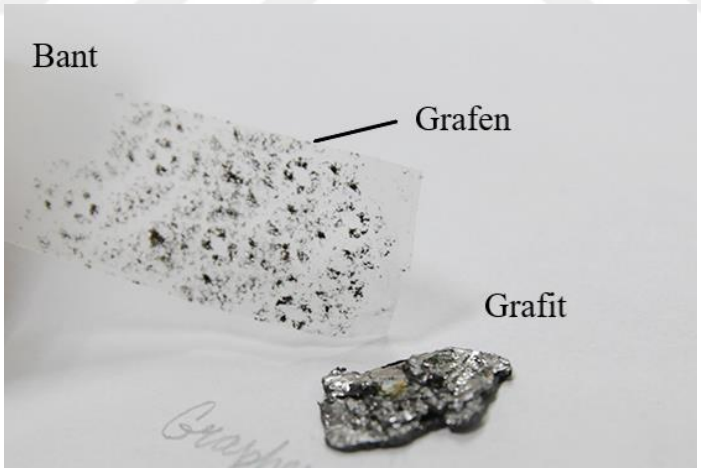
2.1.2 Grafen hakkında

Nanoteknoloji, atom ve moleküllerin birleştirilmesi ile nanometre boyutlarında işlevsel özellikle yapıların oluşturulmasıdır. Nanoteknoloji, nano boyuttaki yapıların ve bileşenlerinin kimyasal, biyolojik ve fiziksel özellikleri değişen sistem ve malzemelerle ilgilenir. Nano malzemelerin serbest elektronlarının hareket serbestliği de kaç boyutlu olduklarını belirlemek için önemlidir. Serbest elektronların kaç yönde hareket ettiği onların boyutlarını belirler [13]. Günümüzde nano malzemelerden en çok araştırılan grafen, sıkıca bağlı bir altıgen bal peteği örgüsünü oluşturmak için tek bir tabaka halinde düzenlenmiş bir karbon atomu tabakasıdır. Karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesini içeren karbon allotropudur [14,15]. Grafenin bazı spesifik özellikleri onu sınırsız uygulamalar için yeni ve ideal bir malzeme yapar. Grafen elektriksel ve termal olarak iletken ve aynı zamanda şeffaftır. Çelikten daha güçlü, yine de çok hafif ve esnektir. Grafen bilinen ilk 2D malzemedir - tek bir atom tabakasından oluşan kristal malzemeler - ve tek bir saçın çapından 1 milyon kat daha küçüktür. Bu malzemenin tüm bu şaşırtıcı özellikleri, bir araya geldiğinde, dünyada devrimci bir değişiklik getirebilir [16-20].

2.1.2.1 Grafenin keşfi

Grafen birçok nano malzemenin temelini oluşturmasına rağmen karbonun en çok bilinen allotropları arasında keşfi en sonda olmuştur. Termal olarak indirgenmiş grafit oksidin birçok katmanlı yapısı, 1859'da Benjamine Collins Brodie tarafından keşfedilmiştir [21]. Grafenin toz yapısı 1916'da kırınım ve grafenin içyapısı 1924'te tek kristal X-ışını kırınım analizi ile tespit edildi. 1947'de Wallace grafen [22] teorisini ilk kez araştırdı ve bu da üç boyutlu grafitin elektronik özelliklerinin anlaşılması için önemli bir başlangıç noktası olduğunu kanıtladı. Semenoff, DiVincenzo ve Mele, ortaya çıkan kitlesiz Dirac denklemini ilk sunanlardı [23]. 1948'de Ruess ve Vogt,

birkaç katmanlı grafitin en eski geçirimli elektron mikroskopi (TEM) görüntülerini yayınladı [24]. 1962'de Boehm ve arkadaşları, azaltılmış grafen oksitin (rGO) tek tabakalı haline sahip birkaç katmanlı grafit üzerine ilk ayrıntılı çalışmayı gerçekleştirdiler [25]. 1990'da çok ince grafit filmleri mekanik eksfoliyasyon ile sentezlendi [26], 2004'ten önce başarılı bir şekilde 50-100 tabakadan daha ince tabakalı grafit sentezlenememiştir. Başlangıçta, atomik olarak ince grafitik filmleri sentezlemek için bir çekme yöntemine benzer eksfoliyasyon teknikleri kullanılmıştır. Daha sonra, 10 nm kalınlığa kadar çok katmanlı numunelerin elde edibilmesi mümkün olmuştur [27]. Grafen üretimi ile ilgili ilk patentler Ekim 2002'de rapor edilmiş ve 2006'da ilk kez verilmiştir [28]. Geim ve Novoselov, 2 yıl boyunca denedikten sonra tek atomlu kalın kristalleri çıkardı; bu kristalitler dökme grafitten izole edildi ve ince silikon dioksit (Si02) üzerine ya da grafenin elektriksel olarak izole edildiği bir silikon levha üzerine aktarıldı. 2004 yılında Andre Geim tarafından keşfedilen mekanik ayırma yöntemi, yüksek oranda yönlenmiş grafitin (HOPG) oksijen plazması ile kazınması, bunun ardından yüzeye yapıştırılan şeffaf bir bant ile defalarca çekilmesi ile tek tabaka grafen elde edilmesini sağlamaktadır. Bant yüzeyinde oluşan grafen yapıları Şekil 2.4'te gösterilmiştir [29].



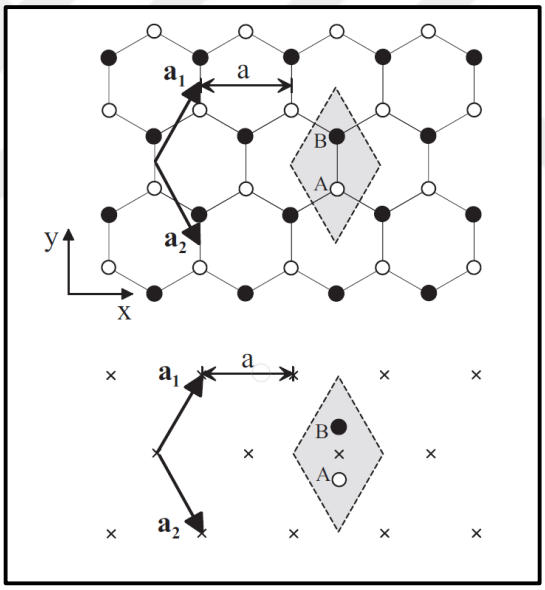
Şekil 2.4 : Mekanik ayırma yöntemi ile grafitten grafen eldesi.

Düzensiz kuantum Hall etkisinin grafende ilk görülmesi, bölünme tekniği ile olmuştur. Grafenin doğrudan kanıtı teorik olarak 2005 yılında Nature'da yayınlandı ve Berry'nin kütlesiz Dirac fermiyon aşamasını öngördü. Bu etki Geim'in grubu Kim ve Zhang tarafından bildirildi [30]. Geim ve Novoselov, grafen üzerine öncü araştırmaları için 2010 yılında Nobel Fizik Ödülü'nü kazandılar. Grafenin ticarileştirilmesi için büyük ölçekli projeler başlatıldı. Grafenin ticari ölçekte üretimi gösterildikten sonra grafenin

ticarileştirilmesihızla ilerledi [31]. Laboratuarda ilk grafen oluşturulmasından on üç yıl sonra, son zamanlarda kaydedilen ilerleme, 2017 yılında ticari olarak entegre bir grafen elektronik çipi üretilmesidir. Bu ürün, San Diego'daki Nanomedical Diagnostics tarafından ilaç araştırmacılarına pazarlanmaktadır.

2.1.2.2 Grafen kristal yapısı

Karbon periyodik tablonun altıncı elementidir, elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2P_x^1 2P_y^1 2P_z^0$ şeklindedir. Tek tabakalı grafen, iki boyutlu petek kristal yapısı ile düzenlenmiş karbon atomlarından oluşur. Grafen, yaklaşık 0.34 nm kalınlığında izole edilmiş tek bir grafit tabakasıdır. Yanal boyutu grafen üretim yöntemine bağlı olarak birkaç nanometreden santimetreye kadar değişebilir. Grafenin petek yapısı [32], her bir örgü noktasında A ve B olarak etiketlenmiş iki atom temelinde Şekil 2.5'te gösterildiği gibi altıgen Bravais kafesine benzer şekilde oluşur [33].



Şekil 2.5 : Grafen kristal yapısı ve Bravais kafesi.

Grafen kristalinin düzleminde x ve y eksenleri ve grafen düzlemine dik bir z ekseni olan kartezyen koordinat sistemi kullanılarak açıklanmaya çalışılır. Grafen ile aynı düzlemdeki iki boyutlu vektörler yalnızca x ve y koordinatları açısından ifade edilir, böylece altıgen Bravais kafesinin örgü vektörleri a = | a1 | = | a2 | kafes sabiti olur. Grafende, a = 2.46 Å [33]. Kafes sabiti birim hücreler arasındaki mesafedir, karbon atomları arasındaki mesafe ise karbon-karbon bağı uzunluğu $a_{CC} = a/\sqrt{3} = 1.42$ Å'dır. A ve B atom konumları eşdeğer olmadığından bal peteği yapısının bir Bravais kafesine benzerdir. Kafes vektörü olan $R = n_1a_1 + n_2a_2$'dir, burada n_1 ve n_2 tamsayıdır. Tek

başına ele alındığında, A atom pozisyonları (veya, B atom pozisyonları) altıgen bir Bravais kafesi oluşturur [34].

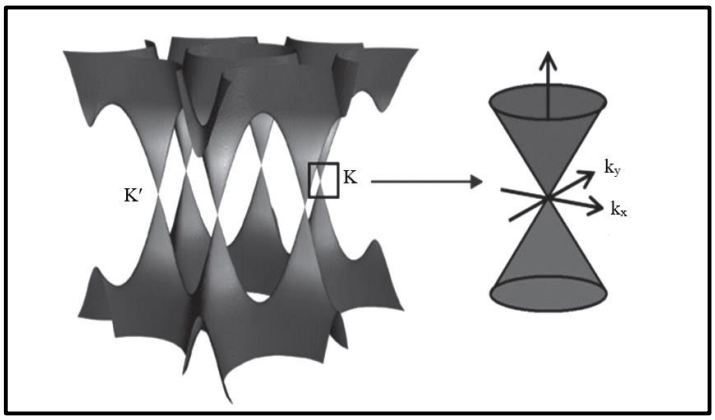
2.1.2.3 Grafenin özellikleri

Grafen terimi tek-çift katmanlı [35-37], birkaç katmanlı [38-42] ve çok katmanlı ile ifade edilir; burada birkaç genellikle 10'dan az katmanı ifade eder [43], çok katmanlı [44-46] grafen yapısı için 10 tabaka sınırlaması yoktur. Ayrıca, "sayfa" terimleri,[47-49] 'pul', ve 'trombosit' de grafeni tanımlamak için kullanılır. "Levha" ve "pul" tek katmanlı veya birkaç katmanlı grafene karşılık gelirken "trombosit" kalın çok katmanlı grafeni ifade eder. Grafenin katman sayısına elektronik yapısını büyük ölçüde etkiler. Grafenin üretim yöntemi, katman sayısı, yapısına eklenen elementler özelliklerini güçlendirip mucizevi materyalin benzersiz özelliklerini belirler [50].

2.1.2.3 Grafenin elektronik özellikleri

Grafenin keşfinde, grafeni şu anda en çekici konu yapan çeşitli elektronik özellikler ortaya çıktı. Geleneksel malzemelerin aksine, grafenin tamamen farklı bant yapıları sergilemesi elektronik özellikleriyle dikkatleri çekmesini desteklemekte. Şekil 2.6'da gösterildiği gibi iletkenlik bantları ve grafen değer bantları Fermi yüzeyindeki K ve K′ 'nın iki eşit olmayan noktasında birbirine temas eder [51]. Bu noktaların yakınında, enerji ve momentum, 2.1 numaralı denklemle tanımlanabilen doğrusal bir ilişki gösterir [52,53].

$$E_{2D} = \hbar v_F \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \tag{2.1}$$



Şekil 2.6 : Serbest duran süspansiyonlu grafenin bant yapısı.

Yukarıda gösterilen dağılım ilişkisi fotonların Dirac denklemine benzer, E = ħck (c ışık hızına eşittir), sadece ışığın hızını fotonlardan 300 kat daha yavaş olan Fermi hızı

(V_F) ile değiştirir [53]. Bununla birlikte, yük taşıyıcıların grafen üzerindeki hızı, bilindik malzemelerinkinden çok daha yüksektir, bu da grafeni en iletken malzemelerden biri yapar. Örneğin, bakırın iletkenliği 10^5 S/cm'dir, oysa grafenin iletkenliği daha büyük bir değer gösterir. Grafen tabakalarının oda sıcaklığında güçlü bir ambipolar (iki kutupsal) alan etkisi gösterdiği bilinmektedir. Bu durum iletken kanal elektronlar ve delikler arasında 10^{13} cm^2'ye kadar olan konsantrasyonda, 10.000 cm^2/Vs kadar geçit voltajı uygulandığında yüksek hareket kabiliyetli taşıyıcıları sürekli olarak ayarlanabilir [54]. Grafenin, özellikle sıfır-bant boşluğunun eşsiz elektronik özellikleri, büyüleyici kuantum fiziği fenomeni olarak keşfedilmiştir [55]. Ne yazık ki, boşluksuz özellik elektronikte pratik uygulama için uygun değildir. Örneğin, sıfır bantlı boşluğa sahip yapılarda transistörler gibi cihazlarda gerekli olan sık sık açma/kapama anahtarlama elde edilemez. Sonuç olarak grafenin düzenleyici bant aralığı elektronik uygulamalar için çok önemlidir. Bant aralığı, grafen yapısının katmanlarıyla birlikte değişkenlik göstermektedir [56].

2.1.2.3 Grafenin optik özellikleri

Grafen dünyada bilinen en ince iki boyutlu malzemedir. Grafenin eşsiz atomik katman yapısı olağanüstü optik davranışlara neden olur. Tek katmanlı grafenin, ihmal edilebilir refektansla (<% 0.1) gelen beyaz ışığın% 2.3'ünün emildiği ortaya çıkmıştır buna rağmen gözle görülebilir yine de saydamdır. Emilim, malzeme parametrelerinden bağımsızdır ve sadece ince yapı sabiti $\alpha = e2/ \approx 1/137$ (c ışık hızıdır) ile belirlenir, burada %2.3 $\approx\pi\alpha$. Fermi'nin altın kuralı baz alınarak, hesaplanan ışığın emilimi, aralıksız bant özelliğine denk gelen ölçülen ışık ile tutarlıdır. Işığın emilimi tabaka sayısı ile doğrusal olduğu için, her tabaka % 2.3 daha emilim üretir. Işığın emilimi geniş aralıkta aynı kalır, ancak daha yüksek enerjili olay ışığı doğrusal olmayan dağılım ilişkisi ile sonuçlanabileceğinden, 250 nm'de sert bir soğurma piki gösterir, çünkü doğrusal ilişki sadece Dirac noktalarının yakınında geçerlidir. Işığın emilimi geniş aralıkta aynı kalır, ancak daha yüksek enerjili olay ışığı doğrusal olmayan dağılım ilişkisi ile sonuçlanabileceğinden, 250 nm'de sert bir soğurma piki gösterir, çünkü doğrusal ilişki sadece Dirac noktalarının yakınında geçerlidir. Grafen yapısının iyi tanımlanmış ilişkisi gelen ışık ile absorpsiyon spektroskopisini bir atom kalınlığında tabaka için en verimli karakterizasyon yöntemlerinden biri yapar. Örneğin, tabakaların sayısı görülebilir ışığın geçirgenliği, konjuge alanlar ultraviyole bölgesindeki tepe noktalarından yansıtılabilir. Ayrıca, grafenin optik özellikleri

element yüklenmesi yoluyla, harici elektrik alanlarının uygulanması ve katman boyutunun kontrol edilmesi yoluyla ayarlanabilir [57-59].

2.1.2.3 Grafenin termal özellikleri

Entegre devrelerin performansları yüksek sıcaklıkta önemli ölçüde bozulduğu için elektronik endüstrisinin daha da geliştirilmesi için verimli ısı giderimi çok önemlidir; bu nedenle, yüksek performanslı termal iletken yapı önemli bir ihtiyaçtır. Yığılmış grafen tabakalar olarak kabul edilen grafit, kafes titreşimi veya fonon saçılması yoluyla ısının dağılmasına neden olan güçlü sp^2 bağlarından çıkarılabilen yüksek termal iletkenlik gösterir. Grafenin termal iletkenliğinin hem teorik hem de deneysel olarak grafit ve CNT'den ve elmastan daha üstün olduğu gösterilmiştir [60,61]. 2000 yılının başlarında, moleküler dinamik (MD) simülasyonuna dayanarak, asılı tek katmanlı grafenin termal iletkenliğinin 6000 W/mK kadar yüksek olduğu tahmin ediliyordu. Bu değer diğer herhangi bir malzemeden daha yüksektir. Mevcut yöntemlerin teknolojik zorlukları nedeniyle grafenin termal iletkenliğinin deneysel ölçümü geride kaldı. Son zamanlarda, Balandin ve ark. askıya alınmış tek katmanlı grafenin termal iletkenliğini mikro mekanikten; Mikro-Raman spektroskopisine dayanan konvansiyonel kontaksız pul pul dökülme yöntemle belirlendi. Grafenin G-tepe noktası sıcaklığa bağlı olduğundan, ısıl iletkenliği belirlemek için yüksek verimlilik gösteren sıcaklık değişimi ile G-pik mümkündür. Süspansiyonlu grafenin termal iletkenliği, öngörülen değere çok yakın olan 5000 W / mK kadar yüksektir. Başka bir noktada, CVD'den türetilen grafenin iletkenliğinin yaklaşık 2500 W/mK olduğu belirlenmiştir. Bu yarı değer, kusurlar, kırışıklıklar veya dalgalanmalar nedeniyle iç termal dirençten kaynaklanabilir. Pratik uygulamalarda, termal iletkenlerin substratlarla doğrudan teması gereklidir ve bu nedenle desteklenen grafenin iletkenliği de dikkatle belirlenmelidir. Termal $Si0_2$/Si üzerinde desteklenen grafenin iletkenliği yaklaşık 600 W/mK'dir ve azaltılmış değer, sızıntı ve arayüz saçılımına bağlanır. Bununla birlikte, bu değer, bakır ve silikondan daha yüksektir, bu da termal yönetimde potansiyel grafen uygulamasını gösterir. İdeal grafen, monoatomik olarak ince, kristal bir yapıya ve olağanüstü optik, mekanik ve termal özelliklere sahiptir. Bununla birlikte, yapısal kusurlar, kırışıklıklar veya dalgalanmalar her zaman gerçek grafende bulunur. Grafen kenarları grafen özelliklerini, özellikle GNR'lerin özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Farklı hazırlama yollarından gelen grafen tabakaları arasındaki özelliklerde tutarsızlık, yapısal farklılıklarından dolayı önemli ölçüde değişir. Farklılıklara rağmen, grafenin

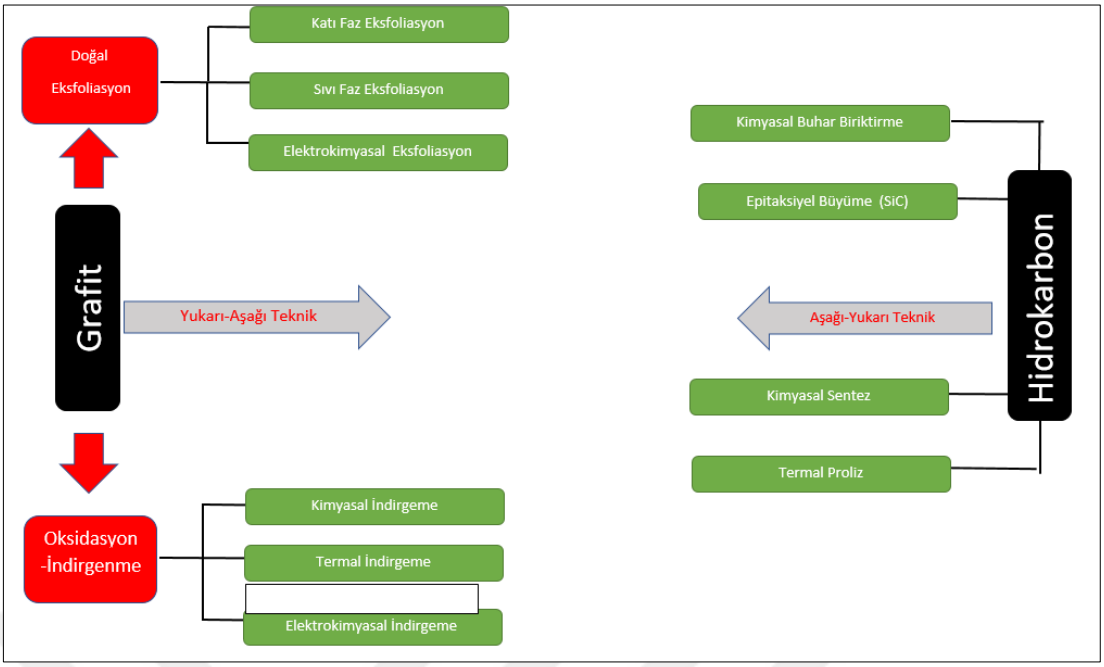
bakır gibi iyi bir elektriksel iletkenliği vardır ayrıca grafen bakırdan on kat daha fazla termal iletenliğe sahiptir [62].

2.1.2.3 Grafenin mekanik özellikleri

Grafen bal peteği örgüsüyle şu ana kadar belirlenen en dayanıklı malzemedir. Tek atom kalınlığında olması dolayısıyla çok esnek ve hafiftir. Ağ yapılı yapısına rağmen grafen halkaları o kadar küçüktür ki helyum atomu ile içinden geçememektedir. Grafenin üstün mekanik özellikleri, bazal düzlemdeki son derece güçlü σ bağlarından (670 kJ / mol) türetilir. 2002'de Bemhoic vd., grafenin içsel gücünün kuantum simülasyonu ile diğer herhangi bir malzemeden daha üstün olacağını öngörmüştü. Lee ve arkadaşlarının deneysel ölçümleri ile nano girinti teknolojisi ile asılı tek katmanlı grafen üzerinde gerçekleştirildi. Young modülü ve kırılma mukavemeti sırasıyla 1 TPa kadar yüksek ve 130 GPa. Düzlem içi çekme elastik gerilimi, plastik deformasyon olmadan %25 kadar yüksek olabilir ve sert deformasyon, elektrik iletkenliği üzerinde önemsizdir. Bu elastik özellik, şiddetli zorlanma altında kararlı elektrik iletkenliği ile birleştiğinde, esnek iletkenler olarak transistörler için potansiyel uygulama alanını göstermektedir. Ayrıca, fiberler, filmler ve monolitler gibi bir dizi grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit tabanlı makro yapılarbaşarılı bir şekilde sentezlenmiş ve grafenin olağanüstü mekanik özellikleri pratik uygulamalara genişletilmiştir [63-65].

2.1.2.4. Grafenin üretim yöntemleri

Grafen nanomateryalinin birçok üretim yöntemi bulunmaktadır. Yapılan bazı çalışmalarda grafenin üretim yönteminin uygulama alanına da doğrudan etki ettiği belirlenmiştir. Yukarıdan aşağıya teknikte grafen; katı faz, sıvı faz veya grafit ve grafit ara katkılı bileşiklerin (GIC'ler) elektrokimyasal eksfoliasyonu kullanılarak izole edilir. Ayrıca grafit oksidin grafen okside eksfoliye edilmesi ve ardından kimyasal, termal ve elektrokimyasal indirgeme ile de yapılabilir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımda grafen, kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve epitaksiyal büyüme kullanılarak imal edilebilir. Grafenin morfolojisi, yapısı ve özellikleri sentezi için kullanılan yönteme bağlıdır. Grafen üretim yöntemleri Şekil 2.7'de özetlenmiştir.



Şekil 2.7 : Grafen sentez yöntemleri

2.1.2.4. Grafit eksfoliasyonu ile grafen üretimi

Van der Waals kuvveti, grafitte 0.34 nm aralıktaki π-yığın grafen katmanları arasındaki çekim kuvvetinden ve katmanlar arası kohezyon enerjisinden (61 meV/C) sorumludur. Bu, ara katman σ bağlarından çok daha zayıftır. Grafitte, 0,5 nm'den büyük ara katman boşluğu için Van der Waals kuvveti sıfır kadar azaltılabilir. Bu nedenle, Vander Waals kuvvetinden daha fazla dış kuvvet veya katı /sıvı durumlarda katmanlar arası boşluğun arttırılması, grafenin elde edilmesi için grafitin etkili pul pul ayrılmasına yol açabilir [66-67].

2.1.2.4. Katı faz eksfoliasyonu

Yaklaşık 0.4 nm kalınlığa ve birkaç mikrona kadar yanal büyüklüğe sahip olan tek tabakalı grafen yapısı ilk önce, yüksek oranda yönlendirilmiş pirolitik grafitin (HOPG) selobant yöntemi kullanılarak tekrar tekrar çekilmesiyle üretildi. Kusurlar, yük hareketliliği ve optoelektronik özellikler açısından saf grafen örnekleri elde etmek için çok basit ve güvenilir bir yöntemdir. Bu eksfoliasyon tekniği ile üretilen grafen numunelerinin çeşitli özellikleri incelenmiş. Grafitin polimer yapıştırıcısı varlığında mekanik parçalanması 2.7-5.0 mm boyutunda ve 1.13-1.41 nm kalınlığında grafen tabakaları üretebilen üç rulolu değirmen makinesi kullanılarak yapılmış. Grafitin aromatik triazinler veya amonyak boran ile kuru bilyalı öğütülmesinin, birkaç katmanlı grafen tabakalarına pul pul dökülmesinde etkili olduğu bulunmuş. Çok fonksiyonlu

uygulamalar için kenar fonksiyonelleştirilmiş grafen, grafen bazlı kompozitler; grafitin bilyalı öğütülmesi sırasında kuru buz, KOH ve oksit gazları ilave edilerek üretilir. Bu yaklaşımlar kullanılarak, tek tabakalı, birkaç tabakalı grafen ve pul pul dökülmemiş grafit pullarının karışımı üretilir [68].

2.1.2.4. Sıvı faz eksfoliasyon

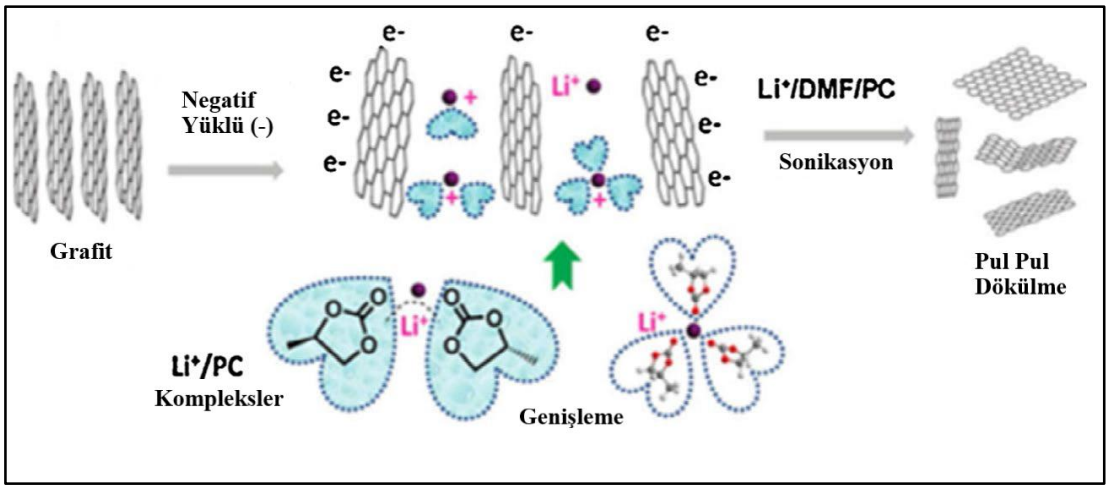
Grafitin sıvı fazda pul pul dökülmesi, ıslak kimyasal yayılma ve bunu takiben yüzey aktif maddelerin yokluğunda veya varlığında uygun çözücülerde sonikasyon ile indüklenen pul pul dökülmeyi içerir. N-metilpirrolidon (NMP), grafitin grafene dökülmesinde kullanılan ilk çözücüdür. NMP, tek katmanlı ve birkaç katmanlı grafen için en iyi organik çözücüdür. Bunun nedeni, eşleşen Hildebrand çözünürlük parametresi (δT) ve grafen ile yüzey gerilimi (γ) değerleridir [69,70]. Sonikasyon, ara tabaka Van der Waals kuvvetlerinin üstesinden gelmek ve kademeli olarak küçük pullara dökülmeyi tetiklemek için kesme kuvvetlerinin ve kavitasyonun toplu grafit üzerinde hareket etmesine neden olur. Tek tabakalı grafen verimi; grafen dağılımlarının toplam konsantrasyonu, sonikasyon zamanı tekrarlanan pul pul dökülme gibi parametrelere bağlıdır. Farklı büyüklükteki grafen tabakaları, grafen dağılımlarının santrifüjleme hızı kontrol edilerek birbirinden ayrılabilir [70]. Grafitin hidrofobik doğası ile δT ve γ suyun yetersiz uyumsuzluğu nedeniyle grafitin sudaki doğrudan pul pul dökülmesi mümkün değildir. Grafitin sıvı pul pul dökülmesinden, hatasız veya kusursuz grafen üretilebilir. Bu yöntemle elde edilen grafen yapılarıyla baskı elektronikleri ve hücre elektrotları için esnek, saydam, iletken ve bağımsız filmlerin üretimi sağlanabilir. Ayrıca, düşük kaynama noktalı çözücülerde büyük ölçekli grafen üretimi elde etmek için yüksek hızlı karıştırma gibi sıvı eksfoliasyon tekniklerinin geliştirilmesi gerekmektedir [68]. Sıvı faz Eksfoliasyon yöntemi Şekil 2.8'de gösterilmiştir [71].



Şekil 2.8 : Sıvı faz eksfoliasyon yöntemi gösterimi.

2.1.2.4. Elektrokimyasal eksfoliasyon

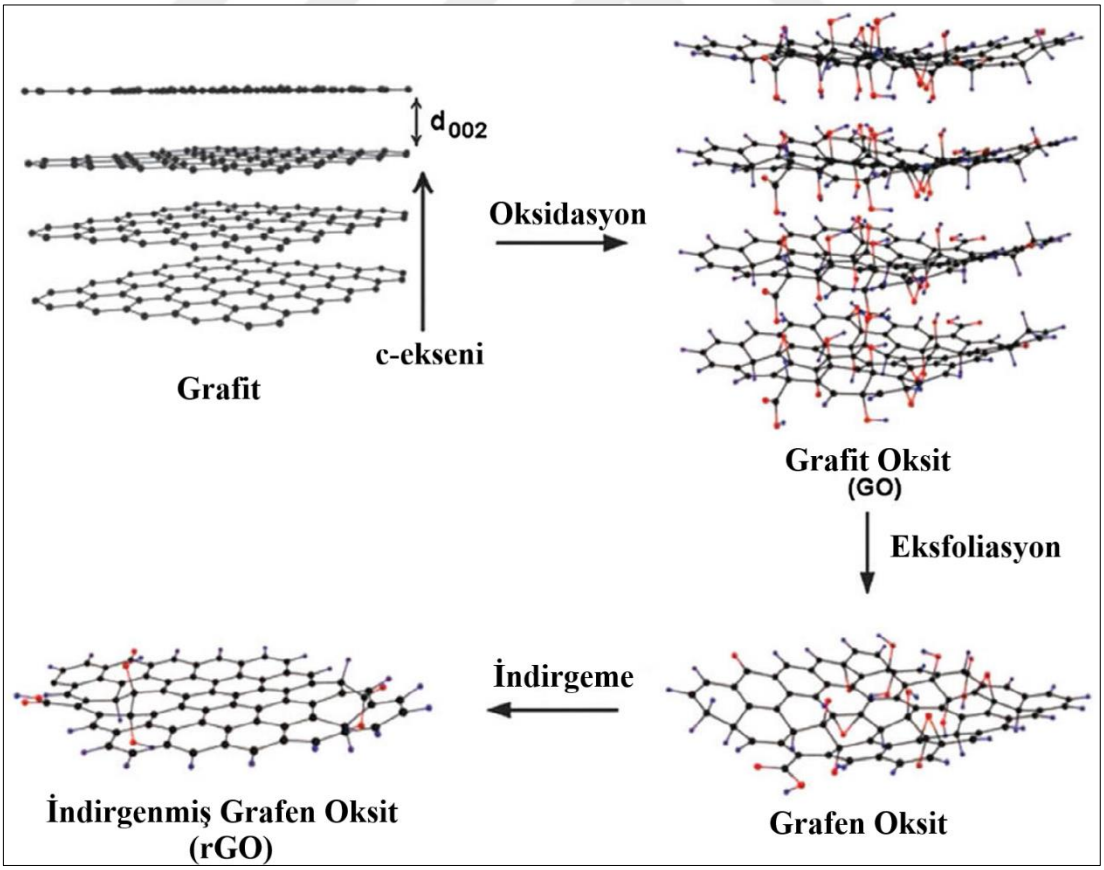
Grafitin grafene elektrokimyasal eksfoliasyonunda, grafit veya yüksek oranda yönlendirilmiş pirolitik grafit (HOPG) çubuklar veya folyolar, bir elektrolitik banyoda elektrot (çoğunlukla anot) olarak kullanılır. Pul pul dökülmüş grafen elektrolit çözeltisinden toplanır [70]. Yüzey aktif maddelerin ve polimerlerin sulu elektrolitlerini kullanarak grafitin grafene elektrolitik dökülmesi, etkileşime giren hidrofobik aromatik halkaları ve grafenin p-orbitalleri ile mümkündür. Sülfürik asit (H_2SO_4) ve fosforik asit (H_3PO_4), katmanlar arasında elektrolit anyonları, radikaller ve bunların çözünmüş komplekslerinin araya girmesi nedeniyle grafitin pul pul dökülmesi için iyi elektrolitler olduğu bulunmuştur. Birkaç dakika içinde, H_2SO_4 çözeltisi içinde grafitin elektrokimyasal eksfoliasyonu mümkündür. Ancak H_2SO_4, yüksek kusur yoğunluğuna sahip ince grafen tabakalarına yol açan grafitin oksidasyonuna neden olur. Bu oksidasyon problemi çözeltiye KOH eklenerek azaltılabilir [72,73]. Oksidatif olmayan bir elektrokimyasal işlemde, negatif grafit elektrodu $LiClO_4$/propilen karbonat (PC) elektrolitinden yüklüdür [70,74]. Bu mekanizmada, yüksek akım yoğunluğunda (−15± 5 V) şarj sırasında grafit elektrotun genişlemesi, üçlü GIC'leri oluşturmak için PC'nin Li + ile ortak interkalasyonu ile mümkündür. Katman numarası 5'in altında olan grafen tabakası % 70'den fazla DMF ve PC karışımında GIC'lerin sonikasyon destekli eksfoliasyonu ile üretilebilir. Şekil 2.9 bu işlemi göstermektedir. Grafitin yüksek bir voltaj kullanılarak grafit Li + / PC içinde elektrokimyasal olarak yüklendiği Li + komplekslerinin araya sokulması yoluyla birkaç tabaka grafen puluna pul pul dökülmesini gösterilmektedir [68].



Şekil 2.9 : Elektrokimyasal eksfoliasyon ile grafen üretimi.

2.1.2.4. Grafen oksidin indirgenmesi

Grafen oksidin kimyasal yapısı grafit oksitten gelir ve atomik olarak ince bir grafit oksit tabakasıdır. Önerilen grafen oksidin çeşitli yapılarından Lerf – Klinowski modeli en yaygın olarak kabul edilen konfigürasyondur [75]. Bu konfigurasyonda, oksitlenmemiş aromatik bölgeler, OH içeren alifatik altı üyeli halkalar, epoksit ve izole edilmiş C = C bağları bulunur. Kenarlar OH ve COOH grupları ile sonlandırılmıştır. Ayrıca, beş ve altı üyeli halka laktollerin ilave varlığı olduğu önerilmektedir [76]. GO'nun çevresel kenarları ve yüzeydeki üçüncül alkollerin esterleri boyunca süslenir. Büyük miktarlarda grafen, Şekil 2.10'da gösterildiği gibi GO'nun doğrudan azaltılması ve sp^2 konjüge edilmiş ağın geri yüklenmesi sırasında oksijen fonksiyonlarının çıkarılmasıyla hazırlanır [77]. İndirgenmiş GO (RGO) temel olarak modifiye edilmiş grafendir. RGO, hem yapıda hem de özelliklerde bozulmamış grafene yakın bir benzerlik gösterir. RGO'nun yapısı ve özellikleri grafen ile yakından eşleşir. RGO'da iletkenlik ve C: O atom oranı artar. İndirgeme işlemi termal ve kimyasal yollar kullanılarak yapılabilir.



Şekil 2.10 : Grafen oksitin indirgenmesi.

2.1.2.4. Termal indirgenme

Grafen oksite (GO) 200 ° C'nin üzerindeki bir sıcaklıkta, vakum altında, inert ya da indirgenmiş atmosferde tavlama işleme uygulanır. GO indirgenmesi için kritik sıcaklığın 1000 ° C olduğu ve ortaya çıkan grafenin <% 2 oksijen ve% 81.5 sp^2-karbon atomu içerdiği bulunmuş. Tavlama sıcaklığı derecesi ne kadar yüksek ise bu grafene da daha yüksek elektriksel iletkenlik sağlar. Bu yöntemde, termal tavlama sırasında gazların salınması nedeniyle grafen boyunca yapısal hasar ve kafes kusurları eşlik edebilir [68].

2.1.2.4. Hidrotermal indirgenme

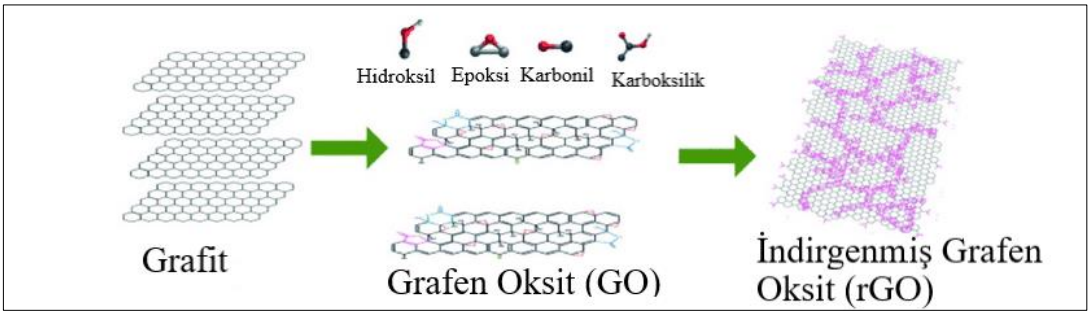
GO hidrofilik ve polar gruplar içerir. Kararlı süspansiyonlar oluşturmak için su ve polar çözücüler içinde iyi dağıtılmıştır. GO'nun hidrotermal ve solvotermal prosesleri GO'dan grafen üretmek için uygundur. Bu işlem kapalı bir otoklavda çözücülerin kaynama noktalarını aşan sıcaklıklarda yapılır. Otoklavdaki bu tür yüksek sıcaklıklar ve dahili basınçlar GO'nun π-konjugasyon kazanımının desteklenmesine yardımcı olur. Hidrotermal işlemde GO indirgenmesi tipik olarak 1–18 saat boyunca 120–180 ° C'de gerçekleştirilir [78]. Aşırı ısınmış su, karbon örgüsünde bulunan oksijen içeren grupları GO'dan çıkarmak için indirgeyici ajan görevi görür. Bu işlem sulu çözeltinin pH'ına ve GO süspansiyonunun konsantrasyonuna karşı oldukça duyarlıdır. Bu yöntemle üretilen RGO malzemeleri toz veya jel biçimindedir [79,80].

2.1.2.4. Solvotermal indirgenme

GO'nun solvotermal indirgenmesi NMP, DMF, PC, DMSO, N, N-dimetilasetamid (DMAc), tetraetilen glikol ve asetonitril gibi polar organik çözücüler ile gerçekleştirilir. Tüm bu çözücülerin kaynama noktaları asetonitril hariç yüksektir (> 150 ° C) [81].Isıl işlem 24 saat boyunca ~ 205 ° C'de NMP içinde GO'nun kararlı, siyah bir süspansiyon üretmesiyle gerçekleşir. Bu, kontaminantlarla birlikte NMP'yi uzaklaştırmak için ayrıca filtrelenebilir. Elde edilen grafen materyalleri, stabil koloidal süspansiyonlar oluşturmak için NMP, DMF, DMSO ve asetonitril gibi çeşitli polar organik çözücüler içine kolayca yeniden dağıtılır [70]. RGO'nun elektriksel iletkenlik ve C: O oranı zaman ve sıcaklıkla artmaktadır [68].

2.1.2.4. Kimyasal indirgenme

Hidroksil ve epoksi grupları, GO bazal düzleminin her tarafında görülmektedir. Kenar düzlemi esas olarak karboksil ve karbonil gruplarından oluşur [70]. Kimyasal reaktifler GO'nun azaltılması sırasında bu fonksiyonel grupları uzaklaştırır, dönüştürür veya deoksidize eder. Hidrazin (N_2H_4), GO'nun grafene kimyasal dönüştürülmesi için ilk reaktiftir. Günümüzde hidrazin ve hidrazin hidrat, dimetilhidrazinbve fenilhidrazin gibi türevleri, RGO materyallerinin seri üretimi için sıklıkla kullanılmaktadır. Hidrazine ek olarak; NaBH4 ve LiAlH4, hidrojen halojenürler, alkoller, aminler, amonyak, amonyak boran, üre, sakaritler, C vitamini, bakteri, amino asitler, metal / asitler, metal / alkalin melezleri, ve kükürt içeren organik ve inorganik bileşikler metal hidritler dahil GO'nun indirgenmesi için geniş bir reaktif yelpazesidir. Oksijeni tamamen çıkarmak ve böylece GO'dan saf grafen üretmek çok zordur. Yüzey aktif maddelerin indirgeme işleminden önce sulu GO içine katılması kararlı grafen dispersiyonlarına yol açabilir. Bazı bu işlemde kullanılan indirgeyici ajanlar N_2H_4 gibi yüksek derecede toksiktir. C vitamini ve N_2H_4'ün GO'yu azaltmada benzer etkinlik ve kapasite gösterdiği bulunmuştur. C vitamini azaltılmış GO agregasyon olmadan kararlı süspansiyonlar oluşturmak için su veya DMF ve NMP gibi organik çözücülerde de elde edilebilir. Ayrıca sudaki $NaBH_4$'ten daha kararlıdır. GO'nun azaltılmasında C vitamini uygulaması güvenli ve yeşil teknoloji sağladığı için çok umut vericidir [68,70]. İndirgenmiş grafen oksit aşamaları Şekil 2.11'de verilmiştir [82].

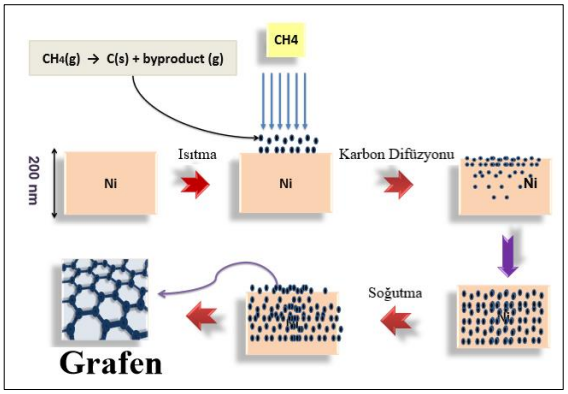


Şekil 2.11 : İndirgenmiş grafen oksit eldesi.

2.1.2.4. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi, 1950'lerde Walker tarafından yönetilen bir grup, birçok farklı malzeme üzerinde kurum oluşumunu araştırmaya karar verdiğinde, porselen ve grafit üzerinde oluşan ince isli filmleri inceliyorlardı.Metal yüzeylerde seramikten çok daha büyük tek kristal boyutlarına sahip karbon filmler oluşturduğunu keşfettiler. .Hidrokarbonlar vakum altında ısıtılmış bir metal yüzeye maruz kaldığında,

metal hidrojen kaybını katalizler ve kalan karbon, bir metal karbür tabakası oluşturur [83]. CVD grafen büyümesi en çok bakır ve nikel yüzeylerde termal yöntemle gerçekleştirilmiş. CVD tekniği, geçiş metali katalizörlerinin yüzeyi üzerindeki hidrokarbon bileşiklerinin pirolizini içerir. Grafenin kalitesi katalizörler, öncüler, gaz akış hızı, sıcaklık, basınç ve zaman gibi proses parametrelerine bağlıdır. CVD işlemi şekil 2.12'de gösterildiği gibi dört adımdan oluşur (i) gaz fazı öncüllerinin adsorpsiyonu ve katalitik ayrışması, (ii) ayrışmış karbon türlerinin dökme metallere difüzyonu ve çözünmesi, (iii) çözünmüş karbon atomlarının metallerin yüzeyine ayrılması ve (iv) yüzey çekirdeklenmesi ve grafen büyümesi. Bu yöntemde, indirgeme ortamını korumak için az miktarda hidrojen içeren karbon kaynağı olarak metan kullanılabilir. Argon, büyüme deneylerinin basıncında ince ayar yapmak için taşıyıcı gaz olarak kullanılabilir. Grafen ile istenen katman sayısı, tane boyutu, bant aralığı ve element yükleme etkisi CVD parametreleri, katalizörler ve öncüllerin bileşimi ayarlanarak elde edilebilir [84]. Grafen transferinin mevcut yöntemleri, metal substratı asitlerle aşındırmaktır. Bu yüksek maliyet, toksik atıklar ve grafende yapısal hasara yol açar. Grafen film elektrotları dokunmatik ekranlı panel cihazına dahil edilebilir. Bu alandaki kalkınmanın elektronik ve optoelektronik uygulamalar için dikkate değer uygulamalardır [70].

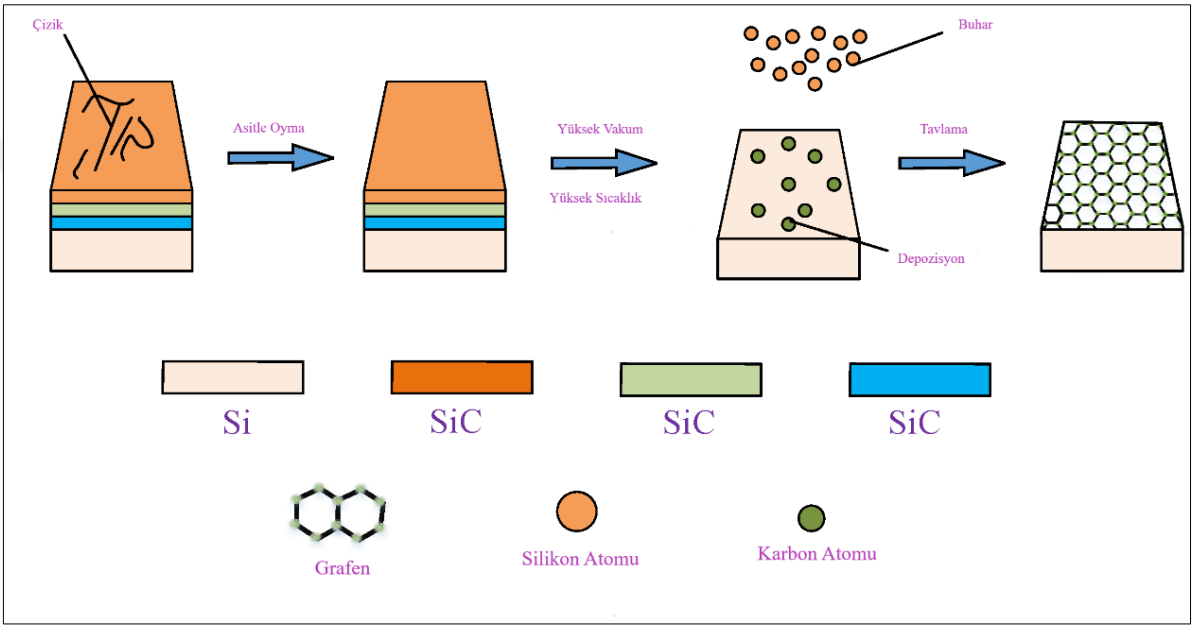


Şekil 2.12 : CVD yöntemi.

2.1.2.4. Epitaksiyel büyüme (SiC)

1893 yılında Edward Goodrich Acheson, silisyum karbürün; kok veya diğer karbonlu kaynakları ve silika veya alüminyum silikatı ~ 2000 ° C'ye ısıtarak elde edilmesinin patentini almıştır. Bu çalışma üzerine inşa edilen Acheson, silikon karbür 4000 ° C'den daha da çok ısıtıldığında silikonun tercihen süblimleşerek saf kristal grafitin geride kaldığını keşfetti. Bu işlem sırasında, silikon bir ara madde olarak grafit kabuklu bir

silikon karbür çekirdek üreterek dışarıdan süblimleşir [85].SiC, yüksek sıcaklıkta vakumlu tavlama sırasında Si süblimasyonu ile SiC'nin grafitleştirilmesi yoluyla tek tabakalı grafen üretmek üzere termal olarak ayrıştırılır. Epitaksiyal grafen için çok yüksek sıcaklık (> 1000 ° C) gereklidir [70]. Bu yöntemde SiCyalıtım yüzeyleri kullanılır. Bu nedenle, diğer izolatörlere transfer gerekli değildir. Ancak bu yöntem 30–200 nm aralığında küçük grafen alanları olan grafen tabakaları üretir. Ayrıca farklı kalınlıklarda bir arada bulunan grafen, elektronik ve teknolojik uygulamaları için uygundur [68]. Epitaksiyel büyüme gösterimi Şekil 2.13'te gösterilmiştir [86].



Şekil 2.13 : Epitaksiyel büyüme (SiC).

Çizelge 2.2 : Grafen üretim yöntemlerinin karşılaştırılması.

	Katı Faz Eksfoliasyonu	**Sıvı Faz Eksfoliasyonu**	**Grafen Oksidin İndirgenmesi**	**Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi**	**Epitaksiyel Büyüme (SiC)**
Katmanların Elektronik Kalitesi	Yüksek	Yüksek	Düşük	Yüksek	Yüksek
Maliyet	Düşük	Düşük	Düşük	Yüksek	Yüksek
Katman Sayısı	Tekli-Çoklu	Tekli-Çoklu	Tekli-Çoklu	Tekli-Çoklu	Tekli-Çoklu
Üretilen Grafen Doğası	Saf	Saf	Kimyasal Olarak Değiştirilmiş	Saf	Saf
Katmanların Boyutu	10 µm	µm'den daha küçük parçalar	nm ile birkaç µm	≤ 75 cm	> 50 µm
Öncü Madde	Grafit	Grafit	Grafit oksit	Hidrokarbon	Silisyum Karbür

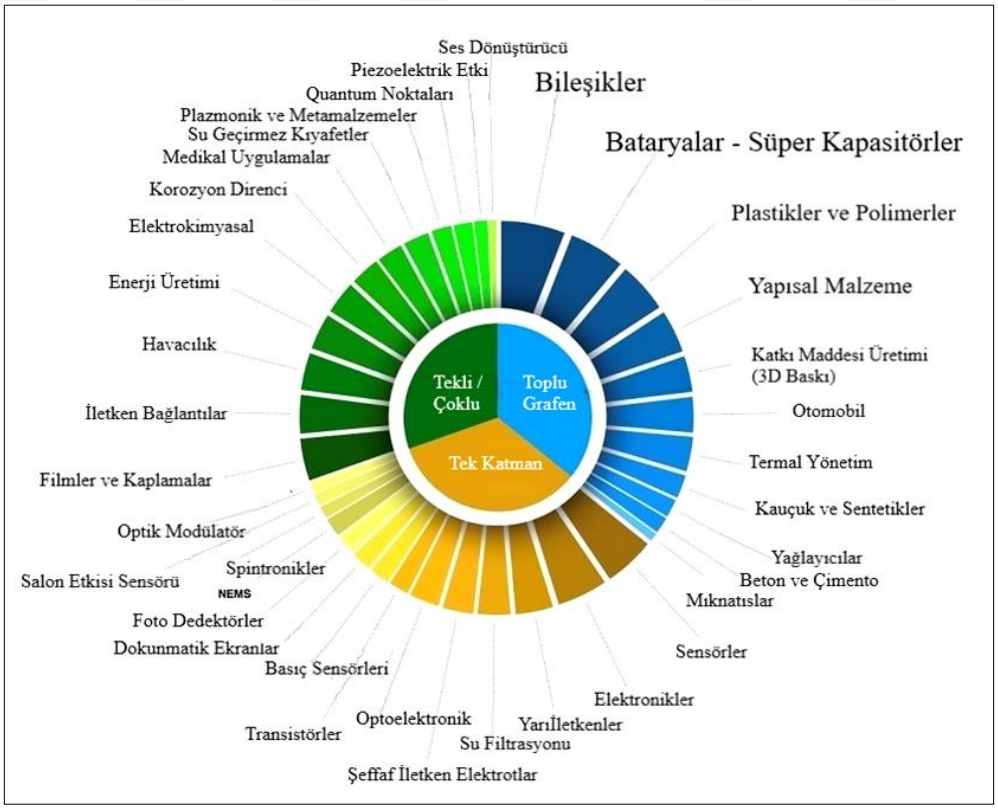
Çizelge 2.2 (devam) : Grafen üretim yöntemlerinin karşılaştırılması.

Kullanım Alanları	Araştırma	Polimer Dolgu Maddeleri Şeffaf Elektrotlar Sensörler	İletken Bağlantılar Polimer Maddeler Batarya/Elektrot Transistör ve Sensör	Dokunmatik Ekranlar Akıllı Pencereler Güneş Pilleri EsnekLCDs&OLEDs	Transistörler Yarıiletkenler Depolama

Grafenin farklı üretim yöntemleri, grafenin özelliklerini belirleyip kullanım alanı çeşitlendirir. Üretim yöntemlerinin karşılaştırılması Çizelge 2.2'de özetlenmiştir.

2.1.2.5. Grafenin uygulama alanları

Grafen ve grafen temelli malzemeler, üstün özellikleri ve çeşitli alanlardaki potansiyel uygulamaları sayesinde son yıllarda dünya çapında büyük ilgi görmektedir. Elektronik, enerji depolama ve dönüştürme, sensör veya alan etkili cihazlar gibi bilim ve teknolojinin hemen hemen her alanındaki grafen uygulamaları yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Grafen yeni uygulamalarıyla tıp dünyasındaki uygulamalarda da önemli bir yere sahiptir. Bu bölümde, grafen ve bununla ilgili malzemelerin uygulamalarından bahsedilecektir. Grafenin uygulama alanları üretim yöntemine, katman sayısına, yapısına element eklenmesine bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Grafenin katman sayısına göre oluşacak uygulama alanları Şekil 2.14'te verilmiştir.

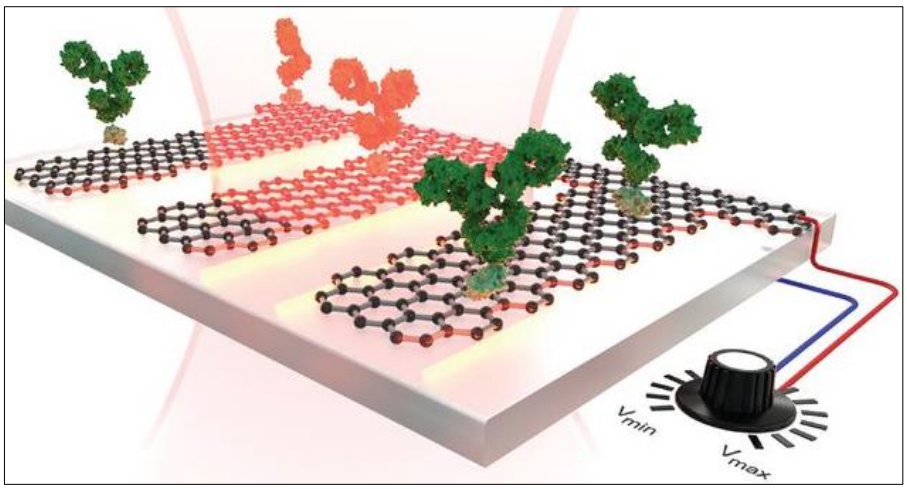


Şekil 2.14 : Grafenin katman sayısına göre kullanım alanları.

2.1.2.5 Sensörler

Grafen, tamamen karbon atomlarından oluşan iki boyutlu sadece bir atom kalınlığında bir tabaka malzemedir. Mikro ölçekte, 1 Tpa gerilme modülü ile çeliğin 200 katı mukavemete sahiptir. Hem ısı hem de elektrik için dünyadaki herhangi bir malzemenin en yüksek iletkenliğine sahiptir; bu, grafen elektrotun yüzeyi ile bir biyomolekül arasında elektronların iyi taşınmasını sağlar. Son derece yoğun, aynı zamanda hafif ve şeffaftır. Grafen, %20 oranında gerilebilen tek kristaldir. Yüzey / hacim oranı çok yüksektir, bu da ilgili biyomoleküllerin basit adsorpsiyonla veya reaktif grupların (karboksil, sülfonat, asit klorür, hidroksil ve amin gibi) grafen yüzeyi arasında kovalent çapraz bağlanmayla bağlanmasını kolaylaştırır. Yüksek iletkenliğe sahiptir, bu da tek tabakalı grafenin farklı moleküllerin elektriksel direncine maruz kaldığında önemli değişiklikler meydana getirdiğini gösterir. Küçük bir bant boşluğuna sahiptir, yani elektronların değerlik bandının tepesinden iletim bandının altına kayması için gereken enerji küçüktür. Oda sıcaklığında akım akış yönüne (Hall etkisi) dikey bir manyetik alan uygulanmasının ardından bir voltaj üretir. Belirtilen özellikler grafenin sensör için seçilmesinde etkilidir. Grafen yapısındaki atomların her birinin ortamdaki herhangi bir değişikliğe tamamen yanıt verebileceğinin kanıtıdır. Kimyasalları saptamaya yönelik sensörlerin, tehlikeli bir maddenin tek bir molekülünü algılayabilmesi gerekir. Bu hassasiyet düzeyi grafen kullanımı ile gerçekleştirilmektedir. Grafen bazlı sensörler sadece mikro ölçekli değildir, aynı zamanda moleküler değişiklikler açısından her olayı algılayabilirler. Manyetik alan ölçümlerinden, DNA dizilimi ve çevresindeki sıvının hızının izlenmesinden gerinim ölçere kadar sensör uygulamaları için grafen kullanmayı düşünmek doğaldır., böylece bu tür sensörlerin çalışma aralığını önemli ölçüde artırır. Grafen gaz dedektörleri aşırı hassas olmasına rağmen üretim maliyeti düşünüldüğünde diğer cihazlara yanında dezavantajları vardır. Grafen sensörlerin en büyük avantajı çoklu işlevleridir. Çok boyutlu ölçümlerde (gerinim, gaz ortamı, basınç ve manyetik alan) tek bir cihaz kullanılabilir. Bu anlamda grafen eşsiz fırsatlar sunar. Giderek daha etkileşimli haline getirilen grafen bazlı sensörler elektronik cihazlarının geliştirilmesine katkıda bulunur. Grafen bazlı gaz ve buhar sensörleri, çeşitli yapıları, benzersiz algılama performansı, oda sıcaklığı çalışma koşulları ve muazzam uygulama beklentileri nedeniyle son yıllarda dikkatleri üzerine çekmiştir. Su buharının yanı sıra grafen, uçucu organik bileşiklerin buharının yanı sıra NH_3, NO_2, H_2, CO, SO_2, H_2S gibi gazları algılamak

için kullanılmıştır [87].Toksik gazların tespiti için küçük sensörler, son yıllarda çevre kirliliği izleme ve sağlıkta kullanımları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. İletkenlik değişikliklerine dayanan sensörler en çok kullanılan gaz sensörü türlerinden biridir, ancak genellikle çalışmak için ısıtmaya ihtiyaç duyarlar. İhtiyaç duyulan ısıtma gücü mW düzeyinde olma eğiliminde olduğundan daha küçük pilsizve daha düşük güç tüketimine sahip sistemler geliştirilmeye başlandı. Yapılan deneysel çalışmalara M. Aleixandre, M.C. Horrillo, A. Benito, W.K. Maser (2018) ekibinin düşük NO_2konsantrasyonlarI için geliştirdikleri grafenbazlısensör örnek gösterilebilir. İndirgenmiş grafen oksit (rGO) tabanlı NO2 sensörleri, düşük güç tüketimi, düşük gürültü ve üstün avantajları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Bu nedenle çalışmada, Pd ile modifiye edilmiş indirgenmiş grafen oksit (rGO) tabanlı NO2 sensörleri, düşük sıcaklıklarda ve çok düşük NO_2 konsantrasyonları için performanslarını incelemek üzere hazırlanmış ve başarılı olmuştur. Grafen biyosensör görevinde de kullanılır. D. Rodrigo ve ark. Biyosensör üzerine çalışmıştır. Kızılötesi ışın, grafen nanorbonları boyunca bir plazmon rezonansını uyarır. Protein algılama, grafene uygulanan voltajın değiştirilmesi ve proteinin moleküler titreşim bantlarına karşılık gelen dar düşüşlerle birlikte bir plazmon rezonans spektral kaymasının saptanması ile elde edilir. Grafen bazlı biyosensör mekanizmasına örnek olarak Şekil 2.15 verilmiştir [88].



Şekil 2. 15 : Grafen bazlı biyosensör mekanizması.

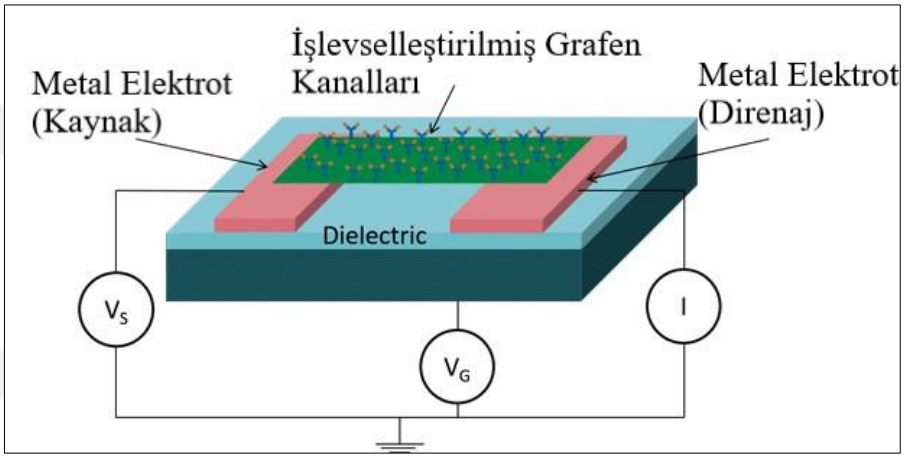
2.1.2.5. Transistörler

Tek katmanlı grafen tamamen iki boyutlu bir malzemedir. Grafen yapısı her köşesinde bir karbon atomuna sahip düzenli altıgenlerden oluşur. Bitişik karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu, 1.42 Å ve kafes sabiti, a, 2.46 Å 'dır. Grafen hazırlandıktan sonra, grafen transistörlerinin imal edilmesi için ortak yarı iletken işleme teknikleri

(litografi, metalleştirme ve dağlama gibi) uygulanabilir. Yarı iletken elektroniklerin iki temel bölümü dijital mantık aygıtları ve radyofrekans aygıtlarıdır. Bunlar için grafenin bant aralığı ve yük transferi önem kazanır. Geniş alanlı grafen sıfır bant aralığı olan bir yarımetaldir. Değerlik ve iletim bantları koni şeklindedir ve Brillouin bölgesinin K noktalarında buluşur. Bant aralığı sıfır olduğu için, geniş alan grafen kanallı cihazlar kapatılamaz ve bu nedenle mantık uygulamaları için uygun değildir. Bununla birlikte, grafenin bant yapısı modifiye edilebilir ve bir bant aralığını üç şekilde açmak mümkündür: grafen nanoribromlar oluşturmak için geniş alan grafeni bir boyutta sınırlandırarak, iki tabakalı grafene ağırlık vererek ve grafene gerilim uygulayarak. Ayrıca önemli bir etki olarak grafen yapısına element yüklenmesi de bağ aralığı arttırıp transistör için uygun hale gelebilir. Grafenin en sık belirtilen avantajı, oda sıcaklığında yüksek taşıyıcı hareketliliğidir. Bu yük taşıma hareketliliği üretim yöntemine göre, yapısına katılan elementlerle değişebilir. Grafenin bu en önemli iki özelliği üzerinde durularak uygun transistör çalışmaları yapılır. Çoğunlukla alan etkili transistöre (FET) odaklanılmıştır, çünkü bu elektronikteki en başarılı cihaz konsepti ve şu ana kadar grafen cihazlarda yapılan çalışmaların çoğu FET'lerle ilgilidir [89]. Grafen, yüksek frekanslı transistör uygulamaları için düşünülmüş ve yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Gerekli kesme frekansı f_T=850 GHz (akım modülasyonu için en yüksek frekans) ve maksimum salınım frekansı f_{max}=1.2 THz (güç modülasyonu için en yüksek frekans) elde edilmesi gerekmekte. Grafen yüksek frekanslı transistörde akım doygunluğu gerektirecektir, bu da muhtemelen bor nitrüre benzer özelliklere sahip ve modern yarı iletken teknolojisiyle uyumlu yeni bir dielektrik tabaka bulmayı içermektedir. Böylelikle yüksek frekanslı transistörler için grafen uygun hale getirilebilir. Grafenin elektriksel ve termal iletkenlikleri ve üstün bariyer özellikleri, bu malzemeyi ara bağlantı olarak kullanılmaya ve entegre devrelerde termal yayılmaya doğru itebilir [87].

Kimyasal sensörlerinin ve biyosensörlerinin her birinde bir grafen kanalı olan bir FET bulunur. Grafen bazlı kimyasal sensörler için en basit ve yaygın konfigürasyon, iki metal kontak arasında bir algılama alanına sahip olan bir grafen yapısı olan grafen alan etkili transistördür (GFET). Reseptör molekülleri veya antikorlar, sensörün tipine bağlı olarak doğrudan grafen kanalına bağlanır. Bağlanma olayları meydana geldiğinde, transistörden geçen akım değişir ve sinyal, numunedeki konsantrasyonu belirlemek için analiz edilebilir. Grafenein kararlılığı, iletkenliği ve iki boyutlu yapısı sensör

uygulamaları için ideal olmasını sağlıyor. Isıtmada minimum kayıpları sağlamak için taşıyıcı hareketliliği yüksek olmalıdır. Bu özellikler hassasiyet ve özgüllük için gereklidi. Sensörler, belirli kimyasalları ve biyokimyasalları tespit etmek için işlevselleştirilmiş grafen alan etkili transistörlerden (GFET'ler) oluşur. Hedef kimyasal GFET'e bağlı reseptör tarafından tanımlanır. Grafen, kimyasal sensörler olarak üstün GFET'ler oluşturmak için en iyi adaydır çünkü malzemenin kendisi biyouyumludur, ortam koşullarında korunmasız kullanılabilir, ultra yüksek hareket kabiliyeti ve düşük dirençlidir. Bu, üstün bilgisayarlara ve elektronik ölçüm cihazlarına yol açacak daha verimli kimyasal sensörler anlamına gelir ve örnek gösterimi Şekil 2.16'da verilmiştir [90].



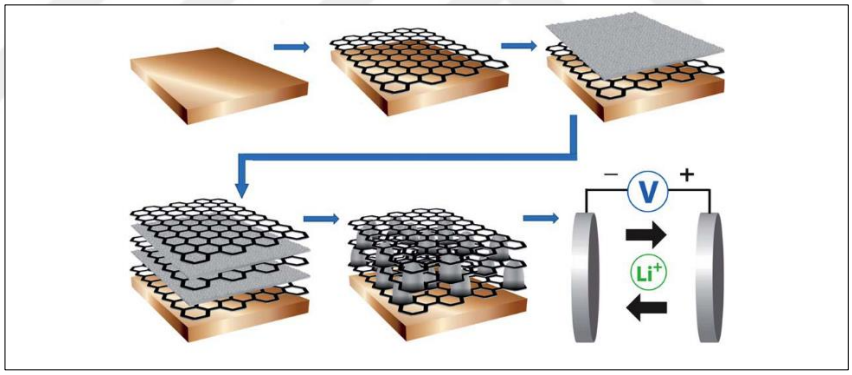
Şekil 2.16 : Grafen bazlı kimyasal ve biyolojik sensörlerdeki alan etkili transistörlerin gösterimi.

2.1.2.5. Polimer kompozitler

Grafen elektrik ve termal enerjinin güçlü bir iletkenidir, kimyasal olarak inerttir ve geniş bir yüzey alanı ile esnektir. Ayrıca, sayısız uygulama için sınırsız olanaklarla çevre dostu ve sürdürülebilir olarak kabul edilir. Grafen tabakaları ve polimerler arasındaki etkileşim türüne dayanan grafen-polimer kompozitleri üç tipte, yani grafen dolu polimer kompozitleri, katmanlı grafen-polimer filmleri ve polimer fonksiyonel grafen tabakaları olarak sınıflandırılabilir. Karbon bazlı malzemeler, polimer matrislerin elektronik, mekanik ve termal özelliklerini geliştirmek için geleneksel dolgu maddeleridir. Elektriksel iletkenlik, grafen dolgulu polimerlerde önemli bir gelişme göstermiştir. Elektrik iletkenliğinin yanı sıra, grafen bazlı dolgu maddeleri polimerin mekanik mukavemetini de geliştirebilir. Termal kararlılık, fonksiyonel polimerler için, grafen bazlı dolgu maddeleri gibi üstün termal özelliklere sahip

malzemeler gömülerek geliştirilebilen bir diğer önemli özelliktir. Etkili özelliklerin artışı, geniş spesifik yüzey alanına, grafen bazlı levhaların π-konjuge 2B iletken yüzeyine, polimer matrisindeki homojen dağılımına ve yüzey fonksiyonel grupları tarafından indüklenen dolgu-matris etkileşimine bağlanmıştır. Grafen dolgu maddelerinin polimer matrislerine rastgele dağıtıldığı grafen dolgulu polimer kompozitlerin aksine, yönlü yük taşıyan membranlar ve fotovoltaik uygulamalar için ince filmler gibi spesifik uygulamalar için üretilen katmanlı yapılardaki polimerler önem kazanmışlardır. Katmanlı grafen-polimer kompozitleri gerektiren başka bir uygulama, polimer esaslı fotovoltaik cihazlardadır. Bu kompozit filmler, cihaz konfigürasyonlarındaki fonksiyonel bileşenlerin sıralı spin kaplaması ile üretilir. Grafen türevleri, polimerlerin özelliklerini arttırmak için dolgu maddesi olarak kullanılmak yerine, kovalent ve kovalent olmayan fonksiyonelleştirmeler yoluyla polimer süslemesi için 2D şablonlar olarak uygulanabilir. Diğer yandan polimer kaplama, grafen türevlerinin çözünürlüğünü geliştirmeye yardımcı olur ve elde edilen hibrit tabaka için ilave işlevsellik sunar. Grafen türevlerinin kovalent işlevselleştirmesi, polimerlerin fonksiyonel grupları ile grafen oksit veya indirgenmiş grafen oksit yüzeyleri üzerindeki oksijenli gruplar arasındaki reaksiyona dayanmaktadır. Grafen esaslı tabakalar üzerindeki kovalent işlevselleşmesi, GO / rGO'nun zengin yüzey kimyası nedeniyle çok yönlü bir olasılık barındırmaktadır. Bununla birlikte, van der Waals kuvvetine, elektrostatik etkileşime veya π-π istiflemeye dayanan kovalent olmayan işlevselleştirmenin, kapaklı rGO levhalarının kimyasal yapısını değiştirmeden gerçekleştirilmesi daha kolaydır ve tabakaların elektronik/optik özelliği ve çözünürlüğü için etkili araçlar sağlar. İnorganik nano yapılar ve polimerler dışında, organik kristaller, metal-organik çerçeveler (MOF), biyomateryaller ve karbon nanotüpler (CNT'ler) gibi malzemeler de çeşitli uygulamalar için grafen türevleriyle birleştirilmiştir. Bunların hepsi birleştirildiğinde kompozitlerin çeşitli uygulama alanlarında etkili olduğu görülmüştür. Bu uygulamalar; süperkapasitörler, yakıt pilleri, fotovoltaik aletler, fotokatalizler, lityum iyon pillerdir. Enerji dönüşümü ve depolama cihazları için yüksek verimli, düşük maliyetli ve yeşil çözümler sağlama konusundaki artan talep, batarya sistemlerinin, özellikle de şarj edilebilir bataryaların geliştirilmesini sürekli olarak yönlendirmektedir. Lityum iyon pil (LIB), standart hidrojen hücresine karşı yüksek mutlak potansiyeli ve düşük atom ağırlığı nedeniyle en umut verici depolama sistemlerinden biri olarak kabul edilir. Grafen ve türevleri ara katma yoluyla Li'yi etkili

bir şekilde barındıramasalar da, Li'yi yüzey emilimi ve indüklenen bağlanma ile fonksiyonel gruplar aracılığıyla depolayabilir, yüksek iletkenliğe ve geniş yüzey alanına sahiptirler. Saf metal oksit bazlı anotlarda, zayıf iletkenlik, yapı bozulması ve genişleme ve parçacıklar arası aglomerasyon gibi problemler nedeniyle hızlı kapasite bozulması görülür. Yerinde sentez için grafen esaslı malzemelerin matris olarak kullanılması ve bu sorunları çözmek için metal oksit nano-yapıların sabitlenmesi beklenmektedir. Her şeyden önce, grafenin dahil edilmesi, hibrid elektrotta iyi bir iletken ağı korur [91]. Li-ion piller, pilin anoduna grafen eklenerek ve morfolojik optimizasyon ve performans elde etmek için malzemenin iletkenliği ve geniş yüzey alanı özelliklerinden faydalanarak geliştirilebilir. Grafen, hafif, dayanıklı ve yüksek kapasiteli enerji depolama için uygun olan pilleri Şekil 2.17'de verilen mekanizmayla yapabilir, şarj sürelerini kısaltabilir. Akünün ömrünü uzatacaktır; bu, iletkenlik elde etmek için malzemenin üzerine kaplanan veya elektrotlara eklenen karbon miktarına negatif olarak bağlıdır ve grafen, geleneksel akülerde kullanılan karbon miktarlarına ihtiyaç duymadan iletkenlik ekler [92].

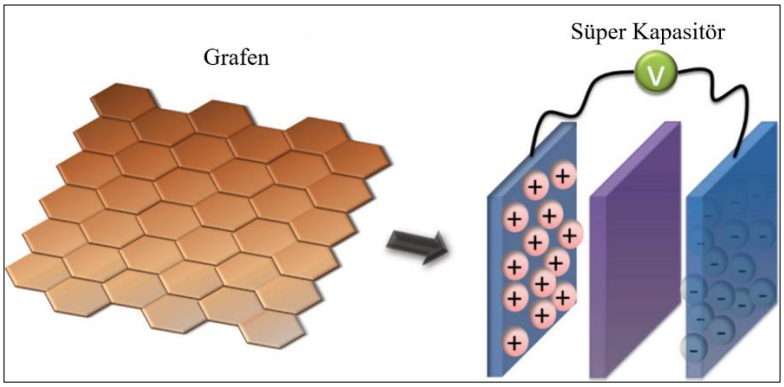


Şekil 2.17 : Yenilenebilir lityum iyon piller için nano ölçekli bir kompozit oluşturmak için alternatif grafen ve kalay katmanları.

2.1.2.5. Enerji depolama aletleri

Modern toplumun ihtiyaçları ve ortaya çıkan ekolojik kaygılar nedeniyle yeni, düşük maliyetli, çevre dostu ve yüksek performanslı enerji depolama sistemlerinin araştırılması, giderek artan bir talep olmuştur. Elektrokimyasal kapasitörler ve ultrakapasitörler olarak da adlandırılan süperkapasitörlerin, yüksek oran yeteneği, darbe güç kaynağı, uzun çevrim ömrü, basit prensipleri, yüksek dinamik sof şarj yayılımı ve düşük bakım maliyeti alternatif enerji depolama cihazları için gelecek vaat eden bir aday olmuştur. Süper kapasitörler, geleneksel dielektrik kapasitörden önemli ölçüde daha yüksek miktarlarda enerji yoğunluğu depolarlar, ancak metal elektrotların

yüksek gözenekli elektrotlarla değiştirilmeleri dışında, geleneksel kapasitörlerle benzer bir hücre yapısına sahiptirler. Ayrıca, piller ve yakıt hücreleri gibi diğer güç kaynaklarının yetersizliği, uzun çevrim ömürleri ve yüksek güç yoğunluklarında hızlı şarj ve deşarj oranları nedeniyle süperkapasitörler tarafından tamamlanabilir. Enerji yedekleme sistemleri, taşınabilir tüketici cihazları ve elektrikli / hibrid otomobiller gibi yüksek güç yoğunluğu gerektiren uygulamalar için süper kapasitörler uygun enerji depolama aletidir. Grafen, güçlü mekanik mukavemet (~ 1 TPa), olağanüstü yüksek elektriksel ve termal iletkenlik ve büyükyüzey alanı (2675 m2 / g) gibi özelliklere sahiptir. Üstün mekanik, elektriksel özellikleri ve geniş yüzey alanı kombinasyonun faydalı bileşimi nedeniyle süperkapasitör elektrodu olarak grafen kullanmak enerji depolama aletlerinin gelişmesi için önemlidir. Süper kapasitörler farklı enerji depolama mekanizmalarına sahiptir. Bunlar elektrokimyasal anyonların ve katyonların adsorpsiyonunu kullanarak enerji depolayan çift katmanlı kapasitörler (EDLC'ler) ve hızlı yüzey redoks reaksiyonları yoluyla enerji depolayan kapasitörlerdir. Bu EDLC cihazlarındaki kapasitans, Şekil 2.18'de gösterildiği gibi yüksek yüzeyli elektrot ile bir elektrolit arasındaki arayüzde oluşturulan elektriksel çift tabaka tabakalarında bir yük birikmesi olarak depolanmaktadır. Elektrot olarak kullanılmak için genellikle gözenekli karbon malzemeler araştırılmıştır. Spesifik yüzey alanı, elektrik iletkenliği, gözenek boyutu ve dağılımı süper kapasitörler için kullanılacak elektrot seçiminde çok önemlidir. Bu nedenle yapısı ve özellikleriyle grafen elektrot seçimi için en uygun malzeme haline gelmiştir. Büyük ölçekli ve yüksek kaliteli grafen bazlı malzemelerin maliyet etkin bir şekilde hazırlanması da süper kapasitörlerin gelişimi için oldukça önemlidir. Ayrıca, grafen malzemesinin yeniden istiflenmesinin kolay olması nedeniyle fiziksel özelliklerinin ve işlenebilirliğinin azalmasına neden olur. Bu sorunu çözmek için grafenin işlevselleştirilmesi veya grafen katmanları arasına aralayıcıların eklenmesi gibi yöntemler üzerinde çalışılmalıdır. Süper kapasitör için gerekli özellikler göz önünde bulundurulup grafen yapısı daha da geliştirilmelidir. Grafen bazlı malzemelerin süper kapasitörlerde ve diğer enerji cihazlarında uygulama potansiyeli yüksektir. Önemli olan, grafenin üstün özsel özelliklerini, özellikle yüksek yüzey alanını ve yüksek iletkenliğini tam olarak kullanmak ve grafen substratının diğer aktif bileşenlerle sinerjistik etkisini arttırmaktır [93].



Şekil 2.18 : Süper kapasitörler için grafen kullanımı.

2.1.2.5. Elektrotlar

Grafen, anormal kuantum Hall etkisi, son derece yüksek hareketlilik, yüksek esneklik ve optik şeffaflık gibi olağanüstü özellikleri nedeniyle birçok uygulama için kullanılmaktadır. Bu tür benzersiz özellikler grafeni, şeffaf iletken elektrotlar uygulamaları için büyük bir potansiyel adayıdır [94]. Akıllı pencereler, entegre devre (IC) kartları, ekranlar, LED'ler, güneş pilleri ve elektronik kağıt uygulamalar için şeffaf ve esnek elektroniklerin üretilmesi gerekmektedir. Görünmez ve bükülebilir elektronik devre üretmenin zorluğu, tüm transistör bileşenlerinin sadece görünür ışığa karşı şeffaf olması değil, aynı zamanda bükülme altında sağlam olması gerektiğidir. Grafen elektrotların optik şeffaflığı ve mekanik esnekliğinin kombinasyonu, şeffaf ve esnek elektronik cihazların sorununu çözmektedir. Grafen elektrotlar transistörler, anılar, moleküler kavşaklar, dokunmatik ekranlar, LCD'ler, LED'ler , güneş pilleri gibi çeşitli cihazlar için uygundur [95].

Çizelge 2. 3 : Grafenin özelliklerinin grafen uygulamaları için önemi.

	Transistörler	**Enerji Depolama Aletleri**	**Elektrotlar**	**İletkenler**	**Polimer Kompozitler**	**Sensörler**
Elektriksel İletkenlik	Önemli	Önemli	Önemli	Önemli	Önemli	Önemli
Sertlik	Önemsiz	Önemsiz	Bazen Önemli	Önemsiz	Önemli	Önemsiz
Esneklik	Önemsiz	Önemsiz	Bazen Önemli	Önemli	Önemli	Bazen Önemli
Yüzey Alanı	Önemsiz	Önemli	Bazen Önemli	Önemsiz	Önemli	Önemsiz
Saydamlık	Önemsiz	Önemsiz	Bazen Önemli	Bazen Önemli	Bazen Önemli	Önemsiz

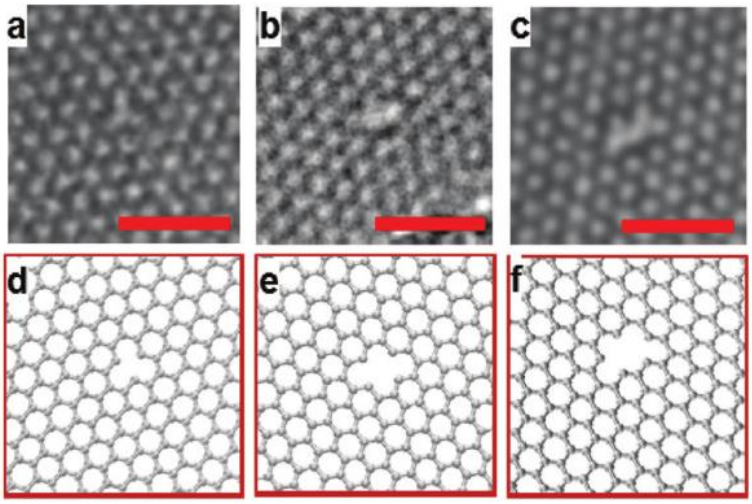
Çizelge 2. 3 (devam) : Grafenin özelliklerinin grafen uygulamaları için önemi.

Termal İletkenlik	Önemsiz	Önemsiz	Önemsiz	Önemsiz	Önemli	Önemsiz
Kimyasal Kararlılık	Önemli	Önemli	Önemli	Önemli	Önemli	Önemli
Gaz Sızdırmazlık	Önemsiz	Önemsiz	Önemsiz	Önemsiz	Bazen Önemli	Bazen Önemli

Grafen sahip olduğu mucizevi özellikleriyle birçok uygulama alanına hizmet etmektedir. Grafenin üretim şekli, özellikleri hitap ettiği uygulama alanlarını şekillendirmekte. Geliştirilecek olan yeni cihazların, materyallerin istenilen özelliğe hizmet etmesi için grafenin özelliklerini yapısına çeşitli elementler yükleyerek güçlendirebiliriz. İstenilen özelliklerin arttırılması, grafeninin kullanılacağı çalışmadaki performansını arttırmasını ve böylelikle teknolojinin ve bilimin ilerlemesini sağlar. Çizelge 2.3'te grafenin bağzı uygulama alanları için önemli olan özellikleri karşılaştırılmıştır. Grafen çalışmalarında istenilen bu özellikler göz önünde bulundurulmalıdır. Önemli görülen özelliklerin iyileştirilmesinde üretim yolu dikkate alındığı kadar yapısına eklenecek elementin de katkı sağlayabileceği araştırılmalıdır.

2.1.2.6 Grafen yapısına element yüklenmesi

Grafen ve benzeri iki boyutlu yapıların elektronik yapısı çok farklı özelliklere sahiptir. Bu özellikler katman sayısı arttıkça ve yapısına başka elementler katıldıkça değişmektedir. Grafenin petek yapısındaki karbon atomlarından biri veya ikisi kolayca yapıdan ayrılabilmekte ve karbon boşluğu (vacancy) oluşabilmektedir. Wang ve arkadaşlarının 2012'de yapmış oldukları çalışmada grafen yapısında meydana gelen boşlukları elde ettikleri sonuçlar Şekil 2.19'da verilmiştir.



Şekil 2.19 : Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopisi (hrtem) görselleri a)tek boşluk (monovacancy), b)ikili boşluk (bivacancy), c)üçlü boşluk (trivacancy), boşlukların atomik modelleri (d,e,f).

Ayrılan bu karbon atomlarının yerlerine başka elementler kolaylıkla geçebilmektedir. Böylelikle yeni oluşan grafenin özellikleri çok daha farklı olmakta ve çok farklı amaçlar için kullanılabilmektedir. Bu yeni yapı ve özelliklerdeki grafenin mikro elektriksel cihazlar, lityum iyon pilleri, güneş pilleri, transistörler, biyosensörler ve biyoelektronikler, nano elektronikler, elektronik kâğıt ve bükülebilir iletişim cihazları gibi hızlı, esnek ve sağlam tüketici elektroniği ürünleri üretimi gibi birçok alanda kullanımının olması beklenmektedir. Ancak bununla beraber yeni oluşan grafenin bu özelliklerinin neden değiştiğinin deneysel olarak belirlenmesi oldukça zor olup bu amaçla kuantum kimyasal yöntemler devreye alınmaktadır. Literatürde bazı elementler grafen yapısına yüklenmiştir. Bu yükleme işlemi bazı elementler için ikili şekilde ve çok az sayıdaki bir kaç element için ise üçlü bir şekilde yapılmıştır.

2.2 Literatür Araştırması

Grafen üzerine Al elementi yüklenmesinin, CO algılaması üzerine etkisi Ao vd. (2008) tarafından araştırılmıştır. Tekli olarak Al ile yüklenen grafenin, kimyasal adsorpsiyon yaparak CO tespitinde kullanabilirliği üzerinde durulmuştur ve yüklü grafenin elektriksel iletkenliğine bakılmıştır. Gerekli hesaplamalar DFT yardımıyla yapılmıştır. Chen vd. (2015) tarafından yürütülen çalışmada grafen üzerine N ve S ikili olarak yüklenmiştir. Bu çalışma deneysel olarak gerçekleştirilmiştir. N-S yüklü grafenin karakter ve elektrokimyasal özelliklerine bakılmıştır. Bu çalışmanın öncelikli amacı

N-S yüklü grafenin glikoz için biyonsensör uygulamalarına uygunluğudur. Denis (2010) tarafından yapılmış olan çalışmada grafen üzerine Al, Si, P, S elementleri tekli şekilde yüklenmiştir. Teorik olarak gerçekleştirilen bu çalışmada DFT hesaplamalarından yararlanılmıştır. Yüklü grafenlerin oluşma enerjileri, bağ açıklığı ve elektronik özellikleri üzerinde durulmuştur. Bu çalışmada elementlerin ikili yüklenmesi denenmemiştir. Grafen üzerine S ve N elementleri ikili olarak yüklenmiş olup, Denis vd. (2014) tarafından araştırılmıştır. S-N ikili grafen yüklenmesinden sonra gerekli olan hesaplamalar DFT yardımıyla yapılmıştır. İkili element yüklenen grafenin yapısal ve elektroniksel özellikleri element yüklenmemiş grafenin özellikleriyle karşılaştırılmıştır. Grafen üzerine Ga, Ge, As ve Se elementleri eklenerek yapılan çalışma Denis (2014) tarafından yapılmıştır. Elementlerin yüklenişi tekli olarak gerçekleştirilmiştir fakat ikili ve üçlü yükleme kombinasyonları denenmemiştir. Yüklü grafenler için gerekli hesaplamalar periyodik DFT yardımıyla yapılmıştır. Farklı elementlerle yüklenen grafenlerin kimyasal reaktiflikleri ve bağ aralıkları karşılaştırılmıştır. Grafen üzerine ikili kombinasyonlarla yüklenmiş Al, Si, P, S, B, N, O elementleri Denis ve Huelmo (2015) tarafından incelenmiştir. İkili yükleme XY formatında gerçekleştirilmiştir. [XY [(X: B, N, O) (Y: Al, Si, P, S)]]. Yüklü grafenlerin özellikleri periyodik DFT yardımıyla hesaplanmıştır. Element yüklenmiş ve yüklenmemiş grafenlerin kimyasal yapıları ve reaktiflikleri karşılaştırılmıştır. Grafen üzerine Al, Si, P, S elementleri tekli ve ikili olarak yüklenmiştir. Bu araştırma Denis (2016) tarafından yapılmıştır. Elementler grafen üzerine Al-Al/Si-Si/S-S/P-P/Al-S/Al-P/Al-S/Si-P/Si-S /P-S kombinasyonlarıyla eklenmiştir. Eklemeler sonucunda gereken hesaplamalar periyodik DFT yardımıyla yapılmıştır. Farklı elementlerle yüklenmiş olan grafenlerin oluşum enerjileri, bağ açıklıkları ve yarı metalik karakterleri karşılaştırılmıştır. Denis ve Iribarne tarafından yapılan bu çalışmada grafen üzerine Ga, Ge, As, Se, B, N, O elementleri yüklenmiştir. Yükleme ikili kombinasyonlarda; XY: (X=Ga, Ge, As, Se) (Y = B, N, O) biçiminde gerçekleştirilmiştir. Bu elementlerin üçlü şekilde kombinasyonları denenmemiştir. Yüklü grafenler için gerekli olan hesaplamalar DFT yardımıyla yapılmıştır. İkili element yüklemesi yapılan grafenlerin bağ açıklıkları, oluşum enerjileri ve elektronik özellikleri karşılaştırılmıştır. Denis ve Iribarne (2016) tarafından gerçekleştirilen bu çalışmada grafen üzerine Al, Si, P, S, B, N ve O elementeri yüklenmiştir. Yükleme işlemi ikili olarak XY [(X = Al, Si, P, S), (Y = B, N, O)] kombinasyonlarıyla gerçekleştirilmiştir. Ancak X ve Y grupları kendi içinde ikili kombinasyonlarıyla denenmemiştir. Ayrıca üçlü şekilde kombinasyonlar

da denenmemiştir. İkili yüklemeyle oluşturulan grafenlerin hesaplamaları DFT yardımıyla yapılmıştır. Yüklü grafenlerin katman bağlanma özellikleri ve reaktiflikleri karşılaştırılmıştır. Si, P, S, B, N elementleri grafen üzerine tekli ve ikili kombinasyonlarla yüklenmiştir; bu çalışma Denis vd. (2017) tarafından yapılmıştır. Tekli ve ikili yükleme S, Si, P, P-B, P-N, Si-N kombinasyonlarıyla yapılmıştır. Bu yüklü grafenler için gerekli olan hesaplamalar DFT yardımıyla yapılmıştır. Yüklü grafenlerin etkin kütlelerine ve bağ açıklıklarına bakılmıştır. Houmad vd. (2015) tarafından yapılan bu çalışmada grafen yapısı üzerine Si yüklenmiştir. Tek element ile yüklenen grafen için gerekli olan hesaplamalar DFT yardımıyla yapılmıştır. Elde edilen yüklü grafenin optik özelliklerine ve bağ açıklığına bakılmıştır. Grafen üzerine B ve N ikili olarak yüklenmiştir ve bu araştırma Laref vd. (2015) tarafından yapılmıştır. Grafen ikili şekilde yüklenmiştir ve yüklü grafen için gerekli olan hesaplamalar DFT yardımıyla yapılmıştır. Element yüklenmeyen grafen ve ikili element yüklenen grafenin elektriksel ve optiksel özellikleri karşılaştırılmıştır. Grafen nano yapısı üzerine B yüklenmesi ve oluşan yüklü grafenin özellikleri Liu vd. (2019) tarafından araştırılmıştır. Yükleme tekli olarak gerçekleştirilmiştir ve gerekli olan hesaplamalar için DFT kullanılmıştır. B yüklü grafenin lityum için adsorpsiyon, difüzyon ve kapasite özelliklerine bakılmıştır. Ma vd. (2014) tarafından yapılan araştırmada lityum iyon pillerinin geliştirilmesi için P ve N yüklü grafen üzerinde deneyler yapılmıştır. Bu araştırma deneysel olarak yürütülmüştür. Grafen yapısına F-N ikili element yüklemesi yapılmıştır. Çeşitli çözeltiler yardımıyla yürütülen deneyler sonucunda, yüklü grafenin yüksek performansa sahip anot materyali olarak kullanabilirliği araştırılmıştır. Aynı zamanda, yüksek depolama kapasitesi artırımı üzerine de çalışmalar yapılmıştır. Ould Ne vd. (2017) tarafından gerçekleştirilmiş olan çalışmada, grafen üzerine Ge elementi yüklenmiştir. Bu çalışmada tek bir element yüklenerek yapılmıştır. Ge yüklü grafen için gerekli olan hesaplamalar DFT yardımıyla yürütülmüş. Yüklü grafenin bağ aralığı, elektroniksel ve optiksel gibi özellikleri üzerinde durulmuş. Nemnes vd. (2018) tarafından yürütülen bu çalışmada, grafen üzerine B ve N elementleri yüklenmiştir. Bu yükleme B-N olarak ikili yükleme şeklinde gerçekleştirilmiştir ve tek bir kombinasyon denenmiştir. B-N yüklenen grafen için gerekli olan hesaplamalar DFT yardımıyla yapılmıştır. B-N yüklü grafenin elektronik özellikleri üzerinde durulmuştur. Be ve S yüklü grafen yapısı Olaniyan vd. (2016) tarafından araştılmıştır. Be-S yüklemesi ikili yükleme şeklinde gerçekleştirilip gerekli hesaplamalar DFT yardımıyla yapılmıştır. Be-S yüklü grafenin kararlılığı, bağ

aralığı, elektroniksel ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Olaniyan vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada grafen üzerine Be ve N yüklenmiştir. Bu yükleme tekli ve ikili olarak Be ve Be-N şekillerinde gerçekleştirilmiştir. Yüklü grafenler için gerekli hesaplamalar DFT yardımıyla yapılmıştır. Yeni oluşturulan yüklü grafenlerin kararlılıklarına, yapısal ve elektronik özelliklerine bakılmıştır. Panchakarla vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada grafen yapısı üzerine B ve N elementleri tekli olarak yüklenmiştir. İkili yükleme yapılmamış olup tekli yükleme deneysel olarak yapılmıştır. B ve N yüklü grafenlerin sentezlenerek, elektronik ve yapısal özellikleri araştırılmıştır. Qu vd. (2019) tarafından yürütülmüş olan çalışmada, grafen yapısına N ve S ikili element yüklemesi incelenmiştir. Bu çalışma deneysel olarak yapılmıştır. N-S yüklü grafenin cıva algılayıcı olarak canlı hücrelerde kullanılması araştırılmıştır. İkili olarak N, Mg elementleri ile yüklenen grafen üzerine Rafique vd. (2018a) tarafından araştırma yapılmıştır. Mg-N yüklü grafenin hesaplamaları için DFT yöntemi kullanılmıştır. Yüklü grafenin elektronik, optik ve manyetik özellikleri araştırılmıştır. Grafen üzerine tekli olarak yüklenen Si elementi ve bu elementinin grafen üzerinde oluşturduğu etkiler Rafique vd. (2018b) tarafından araştırılmıştır. Tekli olarak yükleme yapılmıştır ve sadece bir element kullanılmıştır. Si yüklü grafen için gereken hesaplamalar DFT yardımıyla yapılmıştır. Si yüklü grafenin elektronik, optik ve yapı özellikleri üzerinde durulmuştur. Rao vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada grafen üzerine B, N, BN kombinasyonlarıyla tekli ve ikili olarak elementler yüklenmiştir. Yükleme işlemi deneysel olarak yapılmıştır. Farklı kombinasyonlarla yüklenen grafenin sentezlenme, yapısal ve kimyasal özellikleri üzerinde durulmuştur. Souri ve Mohammadi (2018) tarafından gerçekleştirilen çalışmada grafen üzerine B ve N elementleri tekli şekillerde yüklenmiştir. Tekli hesaplamalar için gerekli olan hesaplamalar DFT yardımıyla yapılmış olup, ikili yükleme denenmemiştir. B ve N yüklü grafenlerin elektronik ve optik özellikleri araştırılmıştır. Al, S, P, N elementleri tekli ve ikili kombinasyonlar ile grafen üzerine yüklenmiştir ve bu konu Thakur vd. (2018) tarafından araştırılmıştır. Yükleme Al, Al-S, Al-P, kombinasyonlarıyla denenmiştir, fakat üçlü yükleme yapılmamıştır. Yüklü grafenler için gerekli olan hesaplamalar DFT yardımıyla yapılmıştır. Farklı kombinasyonlarla oluşturulan grafenlerin elektronik, optik ve yapısal özellikleri karşılaştırılmış. Mn, Fe, Co, Ni geçiş metalleri grafen yapısına yüklenmiştir ve bu çalışma Toh vd. (2013) tarafından yapılmıştır. Geçiş metalleri grafen yapısına tekli olarak yüklenmiştir fakat ikili ve üçlü kombinasyonları denenmemiştir. Grafen yapısına geçiş elementlerinin katılması

deneysel olarak gerçekleştirilmiştir ve yüklü grafenlerin elektro kataliz reaksiyonları üstünde durulmuştur. Ullah vd. (2015) tarafından gerçekleştirilen araştırmada grafen üzerine Be ve B elementleri yüklenmiştir. Bu yükleme işlemi tekli ve ikili olarak kombine edilmiştir. Grafen yapısına Be, B-Be olarak yüklenen elementlerin gerekli hesaplamaları DFT yardımıyla yapılmıştır. Yüklü grafenlerin enerji aralıkları, elektronik ve yapısal özellikleri üzerinde durulmuşturElement yüklenmiş olan grafenlerin yapı, elektronik ve kimyasal özellikleri karşılaştırılmıştır. Wang vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada grafen üzerine N yüklemesi yapılmıştır. Yükleme işlemi deneysel olarak gerçekleştirilmiştir. Yüklü grafenin elektronik, elektrokimyasal özellikleri ve uygulama alanları üzerinde durulmuştur. Wang vd. (2013) grafen yapısı üzerine tekli P elementi yüklemişlerdir ve çeşitli özelliklerini araştırmışlardır. Fosfor yüklü grafen için gerekli olan hesaplamalar DFT yardımıyla yapılmıştır. Fosfor yüklü grafenin elektronik, manyetik, kimyasal ve yapısal özellikleri araştırılmıştır. Grafen yapısı üzerine yüklenen B, N ikili kombinasyonu Wu vd. (2018) tarafından yapılmıştır. Burada ikili yükleme gerçekleştirilmiş olup çalışma deneysel olarak yürütülmüştür. B-N yüklü grafenin elektrokatalitik ve aktivite özelliklerine bakılmıştır. Bu yükleme asıl olarak oksijen indirgeme reaksiyonlarında yüksek verim için araştırılmıştır. Grafen üzerine tekli olarak yüklenen N, Xu elementleri vd. (2018) tarafından araştırılmıştır. Yükleme işlemi deneysel olarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada N yüklü grafenin sentezi, karakterizasyonu ve enerji uygulamaları üzerinde durulmuştur. Zhang vd. (2014) tarafından grafen yapısı üzerine N ve S elementleri tekli olarak yüklenmiştir. Bu yükleme işlemi, farklı yöntemler kullanılarak deneysel olarak yapılmıştır. Grafen yükleme üzerinde durulan bu çalışmada ayrıca yüklü grafenlerin uygulama alanları ve elektronik özellikleri de araştırılmıştır. Zhoua vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada grafen yapısı üzerine Al, N elementleri tekli ve ikili olarak yüklenmiştir. Yükleme işleminde Al, N, Al-N kombinasyonları denenmiştir. Yüklü grafenler için gerekli olan hesaplamalar DFT yardımıyla yapılmıştır. Yüklü grafenlerin enerji açıklığı, elektronik ve optik özellikleri karşılaştırılmıştır. Üçlü yükleme için yapılmış bir çalışma farklı atomlar yüklenmiş grafen yapısı ve özellikleri ele alınarak Ullah vd. (2017) tarafından yapılmıştır. Elementler XBN (X: Al, P, Si, S) formatında yüklenmiştir. B-N elementleri sabit kalarak yanına Al, P, Si, S elementlerinden birini alarak yükleme gerçekleşmiştir. Bu çalışmada B ve N sabit tutulmuştur, bu nedenle diğer elementlerin farklı üçlü kombinasyonları denenmemiştir. Gerekli hesaplamalar periyodik DFT yardımıyla yapılmıştır.

Çizelge 2.4 : Grafen yapısına element yükleyerek yapılmış teorik ve deneysel çalışmalar.

Kaynak	Yükleme Tipi	Deneysel/Teorik	Bakılan Özellikler
Ao vd. (2008)	Tekli Yükleme: Al	Teorik: DFT	Kimyasal adsorpsiyon, Elektriksel İletkenlik
Chen vd. (2015)	İkili Yükleme: NS	Deneysel	Elektrokimyasal Özellikler
Denis (2010)	Tekli Yükleme: Al, Si, P, S	Teorik: DFT	Elektronik Özellikler, Oluşma Enerjisi, Bağ Açıklığı
Denis vd. (2014)	İkili-Yükleme: SN	Teorik: DFT	Yapısal, Elektronik Özellikler ve Oluşum Enerjisi
Denis (2014)	Tekli Yükleme: Ga, Ge, As, Se	Teorik: Periyodik DFT	Kimyasal, Reaktiflik, Bağ Açıklığı
Denis ve Huelmo. (2015)	İkili Yükleme: XY: (X: B, N, O) (Y: Al, Si, P, S)	Teorik:Periyodik DFT	Kimyasal Yapısı, Reaktiflik, Kombinasyonlar
Denis (2016)	Tekli ve İkili Yükleme: (AlAl/SiSi/SS/PP AlS/AlP/AlS/SiP/SiS/PS)	Teorik:Periyodik DFT	Oluşum Enerjisi Bağ Açıklığı, Yarı Metalik Karakteri
Denis ve Iribarne (2016a)	İkili Yükleme: XY:(X= Ga, Ge, As, Se) (Y = B, N, O)	Teorik: DFT	Oluşum Enerjileri, Bağ Açıklığı, Kimyasal Reaktiflik
Denis ve Iribarne (2016b)	İkili Yükleme: XY: (X = Al, Si, P, S) (Y = B, N, O)	Teorik: DFT	Reaktiflik, Katman Bağlama, Elektronik Özellikler
Denis vd. (2017)	Tekli ve İkili Yükleme: S, Si, P, PB, PN, SiN	Teorik: DFT	Bağ Açıklığı ve Etkin Kütle
Houmad vd. (2015)	Tekli Yükleme: Si	Teorik: DFT	Optik Özellikler ve Bağ Açıklığı
Laref vd. (2015)	İkili Yükleme: BN	Teorik: DFT	Elektronik ve Optik Özellikler
Liu vd. (2019)	Tekli Yükleme: B	Teorik: DFT	Adsorpsiyon, difüzyon kapasitesi
Ma vd. (2014)	İkili Yükleme: PN	Deneysel	Saklama Kapasitesi, Yüksek Performans, Anot Materyalleri
Ne vd. (2017)	Tekli Yükleme: Ge	Teorik: DFT	Elektronik, Optik Özellikler ve Bağ Açıklığı
Nemnes vd. (2018)	İkili Yükleme: BN	Teorik: DFT	Elektronik Özellikler
Olaniyan vd. (2016)	İkili Yükleme: BeS	Teorik: DFT	Yapısal, Elektronik Özellikler; Kararlılık, Bağ Açıklığı
Olaniyan vd. (2018)	Tekli ve İkili Yükleme: Be, BeN	Teorik: DFT	-Yapısal, Elektronik Özellikler
Panchakarla vd. (2009)	Tekli Yükleme: B,N	Deneysel	Sentezlenme, Yapısal ve Elektronik Özellikleri
Qu vd. (2019)	İkili Yükleme: NS	Deneysel	Duyarlı Algılayıcı, Seçici Algılayıcı
Rafique vd. (2018a)	İkili Yükleme: MgN	Teorik: DFT	Elektronik, Optik, Manyetik Özellikler
Rafique vd. (2018b)	Tekli Yükleme: Si	Teorik: DFT	Elektronik, Optik, Yapısal Özellikler
Rao vd. (2014)	Tekli ve İkili Yükleme: B, N, BN	Deneysel	Sentezleme, Yapısal ve Kimyasal Özellikler
Souri ve Mohammadi (2018)	Tekli Yükleme: B, N	Teorik: DFT	Elektronik, Optik Özellikler
Thakur vd. (2018)	Tekli ve İkili Yükleme: Al, AlS, AlP, AlN	Teorik: DFT	Elektronik, Optik ve Yapısal Özellikler
Toh vd. (2013)	Tekli Yükleme: Mn, Fe, Co, Ni	Deneysel	Elektrokataliz, Reaksiyonlar

Çizelge 2.4 : Grafen yapısına element yükleyerek yapılmış teorik ve deneysel çalışmalar.

Ullah vd. (2015)	Tekli ve İkili Yükleme: Be, BBe	Teorik: DFT	Yapısal, Elektronik Özellikler; Bağ ve Enerji Aralığı
Ullah vd. (2017)	Üçlü-Yükleme: XBN (X: Al, Si, P, S)	Teorik:Periyodik DFT	Kimyasal Yapısı, Kararlılık, Elektronik Özellikler
Wang vd. (2010)	Tekli Yükleme: N	Deneysel	Elektronik Özellikler ve Uygulama Alanları
Wang vd. (2013)	Tekli Yükleme: B	Deneysel	Elektrokimyasal Reaksiyonları Uygulama Alanları
Wu vd. (2018)	İkili Yükleme: BN	Deneysel	Elektro Katalitik Aktivite
Xu vd. (2018)	Tekli Yükleme: N	Deneysel	Karakterizasyon, Enerji Uygulamaları
Zhang vd. (2014)	Tekli Yükleme: N, S	Deneysel	Elektronik Özellikler
Zhoua vd. (2018)	Tekli Ve İkili Yükleme: Al, N, AlN	Teorik: DFT	Elektronik, Optik Özellikler, Enerji Açıklığı

Yapılan çalışmalarda görüldüğü gibi Çizelge 2.4'te özetlenmiştir. Grafen üzerine element yüklemelerinde, ikili ve üçlü kombinasyonları yeterli sayıda ve farklı durumlarla denenmemiştir. Birçok elementin grafen yapısına etkisi ve diğerelementlerle etkileşimi üzerinde çok durulmamış olup, literatürdeki bu eksik giderilememiştir.

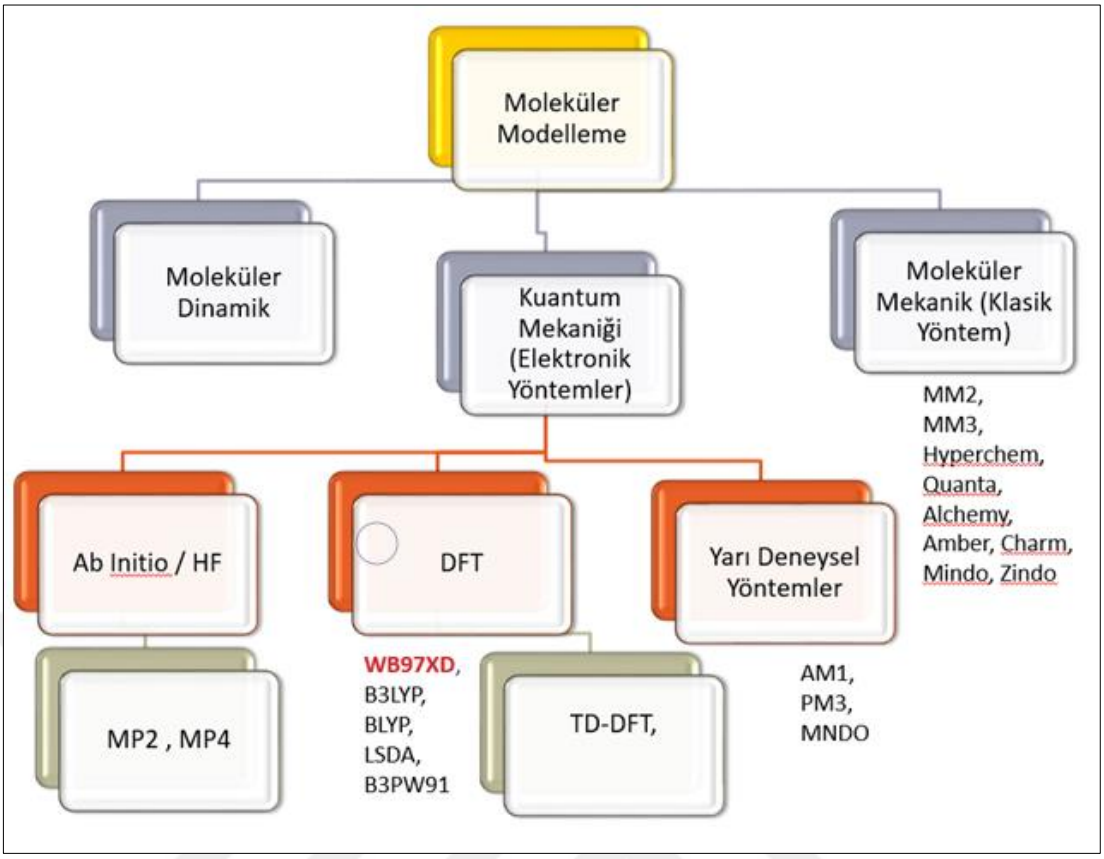
2.3 Hesaplamalı Kimya

Moleküler modelleme hesaplamalı kimya`nın en önemli uygulamalarından biridir. Üç boyutlu yapılarını ve tepkimelerini bulmak ve göstermek için kullanılan yöntemlerdir. John A. Pople ve Walter Kohn gerek kuantum kimyasında hesapsal yöntemleri geliştiren gerekse yoğunluk fonksiyonel teorisi ile yaptıkları çalışmalar sayesinde 1998 Nobel Kimya Ödülünü almışlardır.[96,97].Moleküler modelleme yöntemleri ile bir molekülün;

- Atomik pozisyonlarını (atomların kartezyan koordinatları, bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları)
- Moleküler yüzeylerini (atom pozisyonları ve atom yarıçaplarına bağlı olarak)
- Enerjilerini (atomik mesafelerin, atom tipleri, bağ düzenlenmelerinden türetilmiş) matematiksel olarak ifadesi elde edilir.

Moleküler modelleme, hesaplanması çok zor olan kimyasal hesaplamaları, kolay ve hızlı bir şekilde yapabilme imkanı sunarak zamandan ve maddi kaynaklardan tasarruf

sağlamaktadır. Daha hızlı ve kolay veri elde edilebilmekte ve de fizikokimyasal problemlere yeni bakış açıları getirilmesini sağlamaktadır. Deneysel sonuçların desteklenmesini ve molekülün tüm spektroskopik özelliklerinin incelenmesini, sentezlenememiş maddelerin incelenebilmesini ve laboratuvarda sentezlenmesine yol gösterir. Ayrıca mekanizmasını deneysel yollarla takip edemediğiniz reaksiyonların mekanizmalarının önerilmesine yardımcı olur. Hesaplamalar sırasında ilk olarak, moleküler model oluşturularak, moleküle ait yapı programa tanıtılır. Program içerisinde, yapının geometrik parametrelerini (bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları vb.) değiştirilerek moleküler sistemin enerjisini minimum hale getirecek şekilde geometri optimizasyonu yapılır. Daha sonrasında moleküle ya da reaksiyona ait özelliklerin sonuçları elde edilir. Moleküler modelleme sayesinde bir yapının, optimize denge geometrisi, geçiş durumu geometrisi, tepkime enerjisi, tepkime entalpisi ve serbest enerjisi, aktivasyon enerji bariyeri, titreşim frekansları(ır, raman), uv-nmr verileri, atomik yükleri, homo, lumo enerjileri teorik olarak hesaplanabilir. Tek bir deneysel yöntemle bir yapının bunun gibi birçok bilgisini verebilecek bir yöntem yoktur. Teorik hesaplamalarda istenilen sonuçlara ulaşmak, deneysele kıyasla oldukça kolaydır ve deneysel çalışmaları aydınlatmak ve yönlendirmek için kullanılmaktadır. Günümüzde giderek yaygınlaşan teorik çalışma sonuçları, deneysel sonuçları desteklemekte, uygunluk sağlamaktadır ve güvenilir veriler elde edilmektedir. Biyokimya, moleküler biyoloji, ilaç tasarımı ve etkileşimi, polimer ve üstün nitelikli yeni maddelerin sentezi, araştırma ve endüstriyel alanlarda yoğun biçimde kullanılmaktadır. Schrödinger denkleminin farklı yaklaşımlarla çözülmesi sonucu farklı programlar ortaya çıkmıştır diyebiliriz. Schrödinger denkleminin farklı yaklaşımlarla çözülmesi sonucu ortaya çıkan 3 farklı program Şekil 2.20'de gösterildiği gibi Moleküler Mekanik, Moleküler Dinamik ve Kuantum Mekaniğidir.



Şekil 2. 20 : Kuantum Kimyasal yöntemler.

2.3.1 Moleküler mekanik yöntem

Moleküler sistemleri modellemek için klasik mekanik metotları kullanan bu yöntemde, sistemin enerjisi molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri içeren kuvvet alanları kullanılmak sureti ile hesaplanır. Moleküler mekanik yöntemi klasik fizik kanunlarını kullanarak moleküllerin yapılarını ve özelliklerini inceler. Bu yöntem ile incelenen molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı bulunur. Moleküler mekanik hesaplamalarda elektronlar dikkate alınmaz. Bu yöntemlerle 10^4 kadar atom içeren oldukça büyük organik ve organometalik bileşiklerin temel hal hesaplamaları yapılabilir. Moleküler mekanik, kuantum mekaniksel bir yöntem değildir. Molekül yapılarını klasik mekanik yöntemlerle hesaplar. Molekülü birbirlerine bağlanmış atomlar olarak düşünür ama bağlı olmayan atomlar arasındaki etkileşimleri de göz önüne alır. Molekülün içindeki atomların hareketlerinin potansiyel enerjisi (V) beş faktör göz önünde bulundurularak hesaplanır. Denklem 2.2'de beş faktör verilmiş ve sonrasında açılımları yapılmıştır.

$$V = V_{gerilme} + V_{\theta} + V_{vdw} + V_{es} + V_{w} \qquad (2.2)$$

$V_{gerilme}$: Bağların esneyip gerilmesinden

V_{θ}: Bağların bükülmesiden

V_{vdw}: Van der Waals etkileşimlerinden

V_{es}: Elektrostatik etkileşimden

V_{w}: Molekül içindeki tekli bağların dönmesinden (internal rotation) kaynaklanan Terimlerdir

Moleküler mekanik yöntemler farklı amaçlara uygun hale getirilmiştir. Protein ve nükleik asitler için CHARMM ve AMBER kullanılırken, MM2 yöntemi orta boyuttaki öorganik moleküllerde, MM3 polipeptid ve organik bileşiklerde, MMFF94 küçük organik moleküller ve nükleik asitler için kullanılır. Proteinler için CFF, karbonhidratlar için CHEAT, biyomoleküler sistemler için DREIDING, hidrokarbonlar için ise EFF kullanılır. Farklı moleküller için bunlar gibi daha birçok method moleküler mekanik yöntemlerde kullanılabilir.

2.3.2 Moleküler dinamik yöntemler

Dinamik bir sistem içerisindeki atom ve moleküllerin hareketlerini modelleyen bir benzetişim yöntemidir. Tipik bir moleküler dinamik benzetişiminde, atom ve moleküllerin yörüngeleri Newton'un hareket denklemlerinin (F=m.a) nümerik olarak çözülmesi ile elde edilir. Sistem içindeki taneciklerin etkileşimleri ise moleküler mekanik kuvvet alanları tarafından tanımlanan potansiyel enerji ve kuvvetler ile belirlenir.

2.3.4 Kuantum mekaniği

Moleküler enerji ve yapı belirlemesinin kuantum mekaniği kurallarının kullanılmasıyla yapıldığı yöntemlerdir. Moleküller çekirdek ve elektrondan oluştukları için kuantum mekaniği kullanılan yöntemler daha doğru sonuçlar verir. Bu prensipleri kullanan hesaplama yöntemleri moleküler mekanik yöntemlerine nazaran çok daha karmaşık ve uzun hesaplamalar yaparlar. Modern elektronik yapı tespit etme yöntemlerinin temelleri 1920 yılında Schrödinger tarafından öne sürülen denklem ile atılır. Denklem 2.3'te denklem, altında açıklamaları verilmiştir.

$$H \psi = E \psi \; H = K.E. + V \qquad (2.3)$$

H : Hamilton Operatörü

E : Enerji

ψ : Dalga Fonksiyonu

Hamilton operatörü moleküldeki parçacıkların enerjisini ve bütün parçacıkların birbirleri arasındaki elektrostatik etkileşimlerini simgeler. Schrödinger denklemi hidrojen atomu için tam olarak çözülebilmiştir. Bu çözümler bizim çok aşina olduğumuz atomik orbitallerdir (s, p, d, ...). Bu denklemi çok elektronlu atomlar ve moleküller için kolayca yazabiliriz. Ancak tam olarak çözümleyebilmek şu an için imkansızdır. Bazı yaklaşımların yapılması ile çözümleri bulunabilir. Çok elektronlu Schrödinger denklemini daha basit ve pratik hale getiren üç önemli yaklaşım vardır :

- Ab-İnitio Yöntemler
- Yarı Deneysel Yöntemler
- Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

2.3.4.1 Ab-İnitio yöntemler

Ab initio kelimesi moleküler orbital teorisi prensiplerinin doğrudan uygulanması anlamına gelir ancak bu tam doğru değildir. Çünkü bazı yaklaşımlar kullanılarak işlemler basitleştirilmiştir. Ab initio yöntemlerde denklemler tamamen kuantum teorisinin prensiplerine dayalı olarak türetilirler, deneysel hiçbir veri içermezler. Yalnızca çeşitli seviyelerde yaklaştırmalar yapılarak Schrödinger denkleminden oluşan diferansiyel denklemin yaklaşık çözümüne ulaşılmaya çalışılır. Yine de diğer moleküler orbital yöntemlerine nazaran Moleküler Orbital Teorisi prensiplerinin hemen hemen tamamen uygulandığı, en hassas hesapların yapılabildiği en güvenilir yöntemdir. Ancak, bu hesapların yapılabilmesi için çok fazla bilgisayar zamanı gerekmektedir. Çok büyük moleküllere uygulamak mümkün değildir. Moleküldeki atom sayısı (elektron sayısı) arttıkça hesaplar zorlaşmaktadır. Bu teori de kendi içinde seviyelere ayrılmıştır. Seviye arttıkça hesaplamalar daha hassas yapılır ve daha güvenilir hale gelir. Büyük moleküller sadece düşük seviyeli yöntemlerle çalışılabilir. Orta ve küçük boyutlu moleküller için ise yüksek seviyeli ab initio yöntemleri ile kesin sonuçlar bulunabilmektedir. Bilgisayar teknolojisindeki hızlı ilerlemeye paralel olarak bu yöntemde gün geçtikçe daha kolay uygulanabilir hale gelmektedir. En temel ab initio yöntemi üç farklı yaklaşım kullanan Hartree-Fock (HF) yöntemidir. Bunun yanında, elektron korelasyon yöntemlerinden Moller-Plesset Perturbation Theory

(MP) yöntemi, eşleşmiş yığın teorisi (CC) ve konfigürasyon etkileşimi (CI) yöntemleri de kullanılır.

2.3.4.2 Yarı deneysel yöntemler

Büyük moleküller için ab initio metodları çok fazla bilgisayar gücü, zaman gerektirmektedir. Bu nedenle hem daha çabuk hem de güvenilir hesapların yapılabilmesi için yarı deneysel yöntemler geliştirilmiştir. HF denklemlerinin çeşitli integral terimlerinin ihmali ve hesap sonuçlarını deneysel verilere uyduran parametrelerin kullanılması prensibine dayanırlar. Elektron korelasyonunu deneysel verilerin kullanılması nedeniyle dolaylı olarak hesaba katarlar.Hesaplanması güç olan integrallerin bazılarını ihmal eder bazılarını da yaklaşımlar uygulayarak hesaplar. İçteki (core) orbitallerine ait integrallerin yerine parametreler kullanır. Bu parametreleri belirlemek için atomik spektra, iyonlaşma enerjileri vb. gibi birçok deneysel veri kullanır. İşlemlerinde hem teorik hemdeneysel verilerden yararlandığı için ismine "yarıdeneysel" denir. Yarıdeneysel yöntemlerin temelinde PMO (Pertürbasyon Moleküler Orbital) teorisi ve Hückel teorisi vardır. Hückel metodu yalnızca konjuge, düzlemsel π-sistemlerinde kullanılır.

2.3.4.3 Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory, DFT)

Ab Initio yönteminde kullanılan enerji ifadesini hesaplamaları zorlaştırmayacak şekilde biraz değiştirerek HF yönteminin eksikliklerini gidermeye çalışır. Dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğunun fonksiyonu olarak ifade eder. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin temelindeki fikir, toplam elektronik enerji ile toplam elektronik yoğunluk arasında bir ilişkinin var olduğudur. 1964'te Hohenberh ve Kohn bir sistemin temel durum enerjisi ve diğer özelliklerinin elektron yoğunluğu ile tanımlanabileceğini gösterdiler. Enerji E, elektron yoğunluğunun p(r) tek bir fonksiyonelidir. Günümüzde DFT metodları elektronik enerjiyi birkaç terimin toplamı olarak tanımlar. Denklem 2.4'te verilen denklem aşağısında açıklanmıştır.

$$E=E^{T} + E^{V} + E^{J} + E^{XC} \qquad (2.4)$$

E^{T} = Elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerjiye ait terim

E^{V} = Çekirdek elektron çekimlerine ve çekirdek çiftlerinin itmesine ait potansiyel enerjiyi tanımlayan terimler

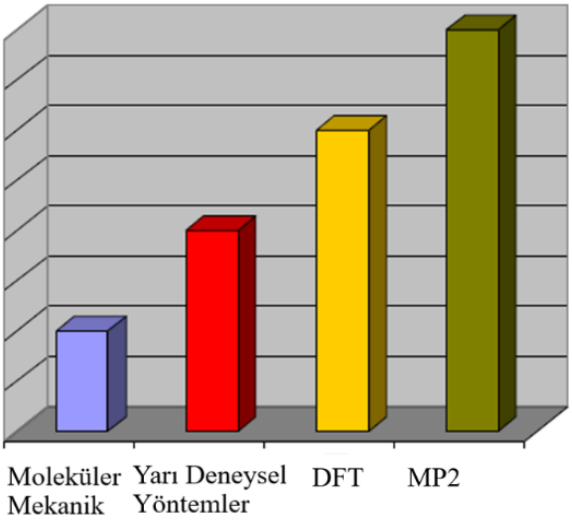
E^J = elektron elektron itmesine ait terim

E^{XC} = Geriye kalan diğer elektron elektron etkileşimlerini kapsar. Kısaca değişim-korelasyon terimi olarak tanımlanır.

E^{XC} terimi genellikle "değişim" ve "korelasyon" olarak iki kısma ayrılır. $E^{XC}(\rho)= E^X(\rho) + E^C(\rho)$ Bu denklemdeki her terim yine birer fonksiyoneldir. EX(ρ) değişim fonksiyoneli, EC (ρ) ise korelasyon fonksiyonelidir. Bu fonksiyonellerin iki çeşidi vardır. Lokal fonksiyoneller: Bunlar yalnızca elektron yoğunluğuna (ρ) bağlıdırlar. Gradient-düzeltilmiş fonksiyoneller: Bunlar hem elektron yoğunluğuna (ρ), hem de onun gradientine (∇ρ) bağımlıdırlar. Non-lokal fonksiyoneller olarak da adlandırılırlar.Son yıllarda Becke, Hartree-Fock ve DFT değişim terimlerinin karışımından yeni bir değişim terimi formüle edilmiştir.

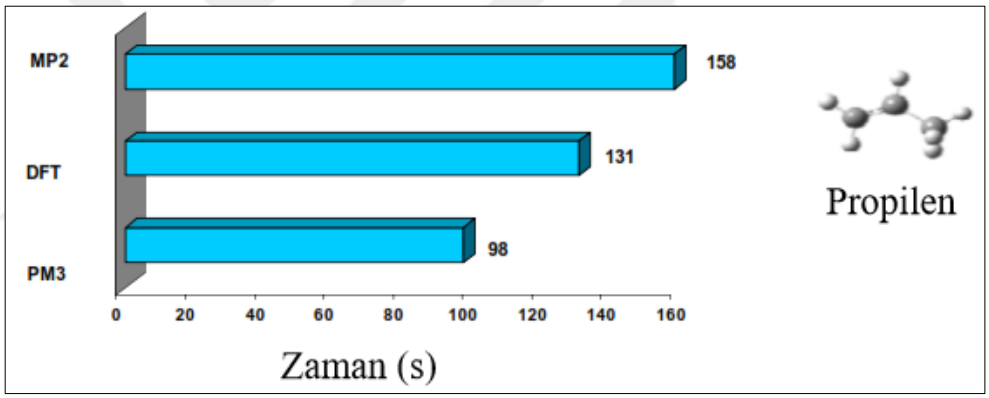
$$E^{XC}_{Hibrit} = C_{HF}\, E^X_{HF} + C_{DFT}\, E^X_{DFT} \qquad (2.5)$$

Bunlara hibrit fonksiyonelleri denilmektedir. Hibrit fonksiyonelleri, değişim fonksiyonellerini HF, lokal ve gradient-düzeltilmiş değişim terimlerinin lineer kombinasyonları olarak tanımlarlar. Bu yolla elde edilen değişim fonksiyoneli daha sonra lokal ve/veya gradient düzeltilmiş korelasyon fonksiyoneli ile birleştirilir. Hibrit fonksiyonellerinden en iyi sonuçlar veren ve yaygın olarak kullanılan Becke'nin üç parametreli formülasyonlarıdır. Becke tarzı hibrit fonksiyonellerin saf DFT yöntemlerine göre üstün oldukları ve daha hassas sonuçlar verdikleri görülmüştür. Hesaplamalı kimya yöntemlerinden hepsi teorik çalışmaların temelini oluşturmaktadır. Farklı yöntemleri karşılaştırmak için Şekil 2.21'den yararlanabiliriz. Soldan sağa doğru; Hassasiyet artar, hesaplama zorluğu artar, yüksek bilgisayar gücü gerektirir.



Şekil 2.21 : Kuantum kimyasal yöntemlerin karşılaştırılması.

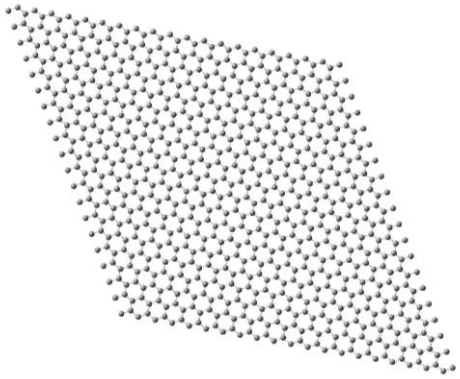
Şekil 2.22'de ise propilen molekülünün üç farklı yöntemle yapılan çalışmaları sonucunda gereken zaman karşılaştırmasını görmekteyiz.



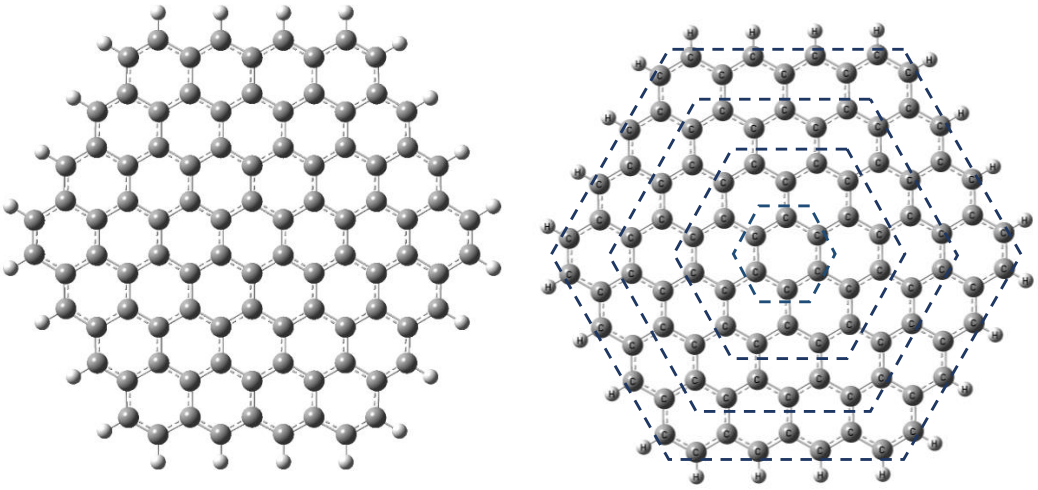
Şekil 2.22 : Propilen için gerekli işlemci zamanları.

3. YÜZEY MODELİ VE YÖNTEM

Tez kapsamında Al, Si, P, Ga, Ge yüklü grafen yapılarının temel özellikleri kuantum kimyasal hesap yöntemlerinden biri olan DFT (Density Functional Theory - Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi) (Kohn ve Shamn 1965) yardımıyla tespit edilmiştir. Grafen yapısına yüklenecek olan elementler üçlü şekilde yüklenecektir. Seçilen elementler karbon elementinin komşu elementleridir. Daha uyumlu bağ yapılarının oluşması için özellikle karbon elementinin komşuları seçilmiştir. Grafenin tek tabaka olarak deneysel olarak sentezlenebilmesinden dolayı tez kapsamında üzerinde kuantum kimyasal hesaplar yapılacak olan grafen yapıları tek tabaka şeklinde tasarlanacaktır. Yükleme işlemi grafen yüzeyinde rahatlıkla oluşan karbon boşluklarına yapılacaktır. Şekil 3.1'de büyük boyuttaki tek tabakalı grafen yapısı görülmektedir. Şekil 3.2'de büyük grafen yapısından kesilerek alınmış proje kapsamında kullanılacak olan 96 adet karbon atomu ve 37 adet petek halkası içeren tek tabaka grafen yapısı (cluster) görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi merkezde yer alan ilk petek halkasının etrafında 3 sıra karbon halkası çevrilidir ve toplam 4 sıra karbon halkası vardır. Şekilde gösterilen merkezde yer alan petek halkasına element yüklenmesi yapılacaktır Böylece merkezde yapılacak olan element yükleme işlemi üzerine grafen yapısının uç etkileri (edge effects) olmayacaktır. En sonda yer alan karbon atomlarının boşta kalan bağları hidrojen atomları (toplam 24 adet) ile doyurulmuştur. Yapı (cluster) modellemesinde uçta kalan atomların yüklü olmaması için hidrojen ile doyurma işlemi yapılır.

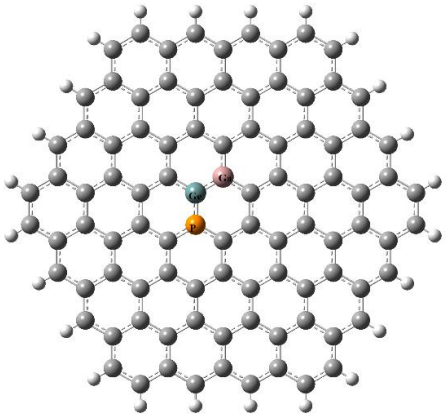


Şekil 3.1 : Büyük boyuttaki tek tabakalı grafen yapısı.



Şekil 3.2 : 37 petek halkalı 96 karbon atomu içeren tek tabakalı grafen yapısı.

Literatür araştırmaları incelendiğinde yapı (cluster) modellemesi çok yaygın kullanılan deneysel sonuçlarla çok uyumlu veriler veren bir metottur. Grafen yapısı ve element yüklenmiş grafen yapıları üniversitemizin lisansına sahip olduğu Gaussview yazılımı (Gaussian yazılımının yardımcın yazılımı) molekülü oluşturmak için, verileri elde etmek için gerekli hesaplamalar üniversitemizin lisanslı yazılımı Gaussian 09 kullanılarak yapılmıştır. Tez kapsamında yapılacak kuantum kimyasal hesaplarda WB97XD metodu (Chai ve Gordon (2008)) kullanılacaktır. WB97XD metodu Grimme'nin D2 dağılım modelinin bir sürümünü kullanan çok güncel bir dağılım dâhil hibrit DFT metodudur. Elementler için kullanılacak olan temel setler (basis set) ise literatürde kuantum kimyasal hesaplarda çok sık bir şekilde kullanılan 6-31G(d,p)'dir.[98-100] Tez kapsamında ilk olarak Şekil 3.3'te örnek olarak gösterilen grafen yapısına üçlü olarak element yükleme işlemi gerçekleştirildi. Ayrıca tüm elementlerin yükleme olasılıkları Çizelge 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.3 : Ga-Ge-P üçlü yüklenmiş grafen yapısı.

Çizelge 3.1 : Elementlerin yükleme olasılıkları.

Ga-Ga-Ga	Ga-Ga-Si Ga-Si-Ga	P-P-Ge P-Ge-P	Al-Al-Ga Al-Ga-Al	Ga-P-Si Ga-Si-P P-Ga-Si
Ge-Ge-Ge	Ga-Ga-Al Ga-Al-Ga	P-P-Si P-Si-P	Al-Al-Ge Al-Ge-Al	Ga-P-Al Ga-Al-P P-Ga-Al
P-P-P	Ge-Ge-Ga Ge-Ga-Ge	P-P-Al P-Al-P	Al-Al-P Al-P-Al	Ga-Si-Al Ga-Al-Si Si-Ga-Al
Si-Si-Si	Ge-Ge-P Ge-P-Ge	Si-Si-Ga Si-Ga-Si	Al-Al-Si Al-Si-Al	Ge-P-Si Ge-Si-P P-Ge-Si
Al-Al-Al	Ge-Ge-Si Ge-SiGe	Si-Si-Ge Si-Ge-Si	Ga-Ge-P Ga-P-Ge Ge-Ga-P	Ge-P-Al Ge-Al-P P-Ge-Al
Ga-Ga-Ge Ga-Ge-Ge	Ge-Ge-Al Ge-Al-Ge	Si-Si-P Si-P-Si	Ga-Ge-Si Ga-Si-Ge Ge-Ga-Si	Ge-Si-Al Ge-Al-Si Si-Ge-Al
Ga-Ga-P Ga-P-Ga	P-P-Ga P-Ga-P	Si-Si-Al Si-Al-Si	Ga-Ge-Al Ga-Al-Ge Ge-Ga-Al	P-Si-Al P-Al-Si Si-P-Al

Çizelge 3.1'de belirlenen kombinasyonların yüklemesi gerçekleştirildikten sonra gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Bu kombinasyonlar elde edilirken, simetrisi olan durumlar aynı enerjili olduğu için gösterilmemiştir. Elementlerin grafen yapısına yerleştirilmesiile elde edilen geometriler Denge Geometri hesabı (Equilibrium Geometry, EG) ile en uygun geometriye getirilmiştir. Daha sonra yapılacak olan kuantum kimyasal hesap ise optimizasyon ve frekans hesabıdır. Optimizasyon hesabında geometrinin en düşük enerjili hali bulunmaktadır. Bu hesap ile aşağıda listelenen verilerin büyük bir kısmı elde edilmiştir. Bu geometrilerin enerji değerleri hesaplanırken bu değerleri etkileyen ve deneysel verilerle daha uyumlu olmasını sağlayan Sıfır Noktası Enerji Düzeltmesi (Zero Point Energy Correction, ZPE) değerleri (frekans hesabı ile elde edilmektedir) kullanılmıştır. Kuantum mekanik bir sistemin temel durumu, onun en düşük enerjili durumudur; temel durumun enerjisi, sistemin sıfır noktası enerjisi olarak bilinir. Uyarılmış durum, temel durumdan daha büyük enerjiye sahip herhangi bir durumdur. Bu tarz yapılan kuantum kimyasal hesaplarda ZPE düzeltmesi yapılmış enerji değerlerinin deneysel verilerle çok uyumlu çıktığı bilinmektedir. Kuantum kimyasal hesaplar sırasında tüm atomlar serbest tutulmuştur. Bu enerjiler, optimize edilmiş yapı elde edildikten sonra SPE (Tek Nokta Enerjisi) hesaplamalarında frekans ifadesi kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca

Gaussian yazılımında standart koşullar altında termal entalpi, titreşim frekansı, Gibbs serbest enerjisi ve enerji değerleri SPE hesaplamaları ile hesaplanmıştır [101].

$$\mathrm{E} = \mathrm{E}_{\mathrm{electronic}} + \mathrm{ZPE} + E_{\mathrm{vibrational}} + E_{\mathrm{rotational}} + E_{\mathrm{translational}} \quad (3.1)$$

$$\mathrm{H} = \mathrm{E} + \mathrm{RT} \quad (3.2)$$

$$\mathrm{G} = \mathrm{H} - \mathrm{TS} \quad (3.3)$$

E, elektronik enerjilerin, termal enerjilerin ve ZPE'nin toplamıdır. H entalpi ve termal enerjilerin toplamı, G elektronik serbest enerji ve termal entalpi toplamı, T sıcaklık, S entropi ve R titreşim frekansı hesaplamaları için kullanılan ideal gaz sabit değeridir. HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) en yüksek dolu moleküler orbital, LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) en düşük boş moleküler orbital değeridir. HOMO ve LUMO enerji değerleri optimize edilmiş tüm geometrilere göre hesaplandı. HOMO LUMO değerleri kullanılarak optimize edilmiş yapılar hakkında bilgi elde etmek için bazı formüllerde kullanıldı. Grafen yapısının aktivitesi, elektrofilik, elektronegatiflik, kimyasal sertlik ve kimyasal potansiyel değerleri hakkında yorum yapmak için aşağıdaki denklemler kullanıldı. ϵHOMO en yüksek işgal edilen moleküler orbital enerjidir ve ϵLUMO en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital enerjidir. Bu denklemlerin temeli Koopman'ın yaklaşımıdır [102, 103].

$$\text{Kimyasal Sertlik } (\eta) = \frac{I - A}{2} \quad (3.4)$$

$$\text{Kimyasal Potansiyel } (\mu) = -\frac{I + A}{2} \quad (3.5)$$

$$\text{Elektronegatiflik } (\lambda) = -\mu \quad (3.6)$$

$$\text{Elektrofilik}(\omega) = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (3.7)$$

$$\text{Fermi Değeri} = \frac{HOMO+LUMO}{2} \quad (3.8)$$

$$I \cong -\epsilon_{HOMO} \; and \; A \cong -\epsilon_{LUMO} \quad (3.9)$$

Molekül içi yük taşınımının düşük olduğunu ya da olmadığını, kimyasal sertlik değerindeki artış gösterir. İyonizasyon potansiyelini (I), molekülden bir elektron koparmak için ihtiyacımız olan en düşük seviyedeki enerjiyi verir. Elektron ilgisi (A) ise molekül gaz fazında olduğu durumlarda moleküle bir elektron eklendiğinde

enerjideki yükseliş değeri olarak adlandırılır. Kimyasal sertlik bir molekülün reaksiyona girme durumu hakkında yorum yapabilmeyi sağlar. Sert molekül, polarize olma kabiliyetinin daha zor olduğu ve düşük bir kimyasal tepkili moleküldür. Molekülün kimyasal kararlığının HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki fark gösterir. Fermi değeri yarı iletkenler için elektronlarla dolu olma olasılığının %50 olduğu bant aralığındaki seviyeyi ifade eder. Bu değer (HOMO+LUMO)/2 olarak ifade edilmiştir ve literatür araştırmalarında yapıların karşılaştırılması için kullanılmıştır [104,105].

Element yüklü grafen ve saf grafen molekülün SM (spin çokluğu), SPE hesaplamaları kullanılarak teorik bir yaklaşım olarak hesaplanmıştır. Sistemlerin SPE değerleri farklı SM değerleri kullanılarak kaydedildi. Elde edilen sonuçlara göre, sistemlerin en düşük enerji durumu en kararlı durum olarak kabul edildiğinden, en düşük enerjiyi veren SM değeri sistem için gerekli SM olarak kabul edilmiştir. Yüklü ve saf grafen molekülü daha sonra EG hesaplamaları ile optimize edildi. Nispi oluşum enerji değerleri aşağıdaki denklem 3.10 ile hesaplanmıştır. IR ve Raman spektrum analizleri yapılmıştır. Tüm hesaplar 298 K ve 1 atm koşullarında değerlendirilmiştir. Ayrıca durum yoğunluğu (density of states -DOS) grafikleri gaussSum 3.0 programı ile elde edilmiştir. Mulliken atomik atom yükleri Mulliken popülasyon analizi ile elde edilmiştir ve elektron yoğğunluğunu gösteren ESP grafikleriyle sonuçlar desteklenmiştir.

$$\Delta E = E_{\text{Yüklü Grafen}} - E_{\text{Saf } Grafen} + 3 * E_{\text{Karbon}} - E_{\text{Yüklenen Elementler}} \quad (3.10)$$

Yapılan kuantum kimyasal hesaplar yardımıyla elde edilen grafen yapıları için aşağıda yer alan veriler; deneysel çalışmalara öncülük ve mekanizma belirleme, uygun olan cihaz gösterimleri için elde edildi ve karşılaştırıldı.

- Optimize Edilmiş Denge Geometrisi
- Bağ Uzunlukları ve Bağ Açıları gibi Yapısal Parametreler
- IR ve Raman Frekansları
- Atomik Yükler
- HOMO, LUMO Enerjileri ve Orbital Gösterimleri
- Kimyasal Sertlik/Dayanıklılık
- Kimyasal Potansiyel

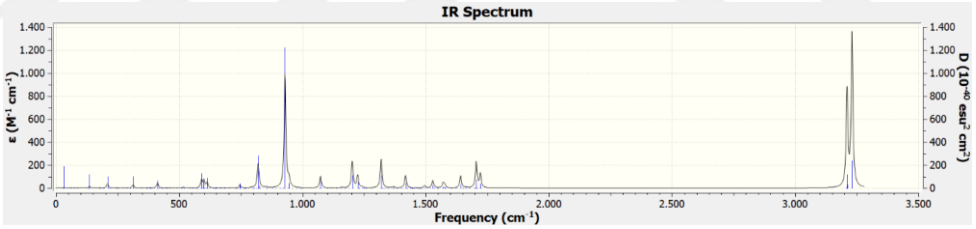
- Elektronegativite
- HOMO-LUMO Enerji Boşluğu
- Elektrofililik
- Durum Yoğunluğu
- Elektrostatik Potansiyel Dağılımı
- Fermi Değeri

Tez kapsamındaki tüm kuantum kimyasal hesaplar üniversitemizin lisansına sahip olduğu Gaussian 09 (Frisch vd 2009) kuantum kimyasal yazılımının Linux sürümü TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Performans ve Bilgi İşlem Merkezi (TRUBA kaynakları) ve laboratuvarımızda bulunan yüksek kapasiteli sunucu bilgisayarlar kullanılarak gerçekleştirildi.

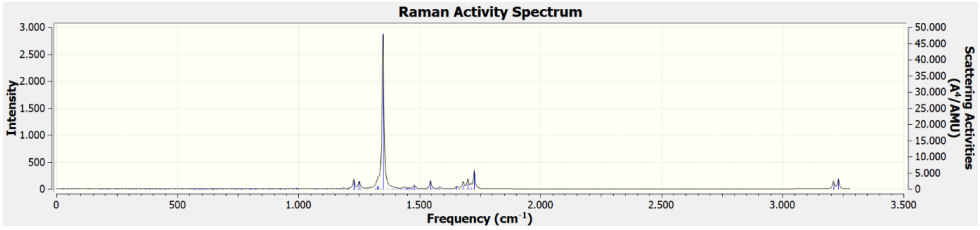
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamında yapılacak olan çalışmalar öncesinde grafen yapısının saf halinin özellikleri belirlendi. İlk olarak spin değerine ulaşmak için SPE hesapları verildi. Schrödinger denklemi sayesinde elektronların atom çevresindeki yerleri, açısal momentumları ve enerjileri belirlenir. Spin hareketi elektronların kendi çevresindeki dönme hareketidir ve bu değer iki değer alabilir (alfa (ms = +1/2) ve beta (ms = -1/2)). Saf grafen yapısında spin hareketi tek yönlü bulunmuştur. Bulunan spin değeri ile optimize edilerek minimum enerji değerindeki geometrisine ulaşıldı. Merkezdeki C-C bağlarının 1.421 Å uzunluğuna ve 120° açıya sahip olduğu sonucuna ulaşıldı. Saf grafen yapısının titreşim frekansı 927 cm-1 olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Bu değeri raman aktivite spektrumundan da görebiliyoruz. Şekil 4.1'de değerlerin elde edildiği grafikler verilmiştir.

a)



b)



Şekil 4.1 : Saf grafen yapısının IR ve Raman spekturumu.

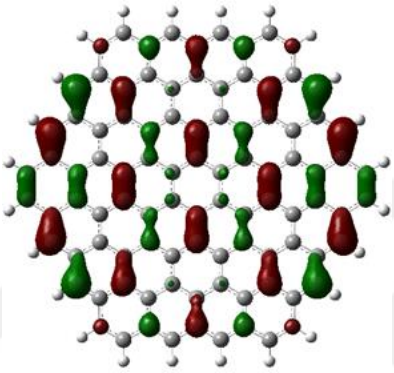
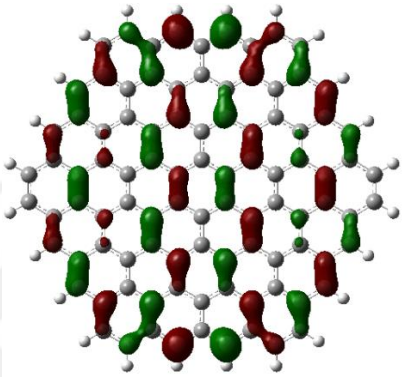
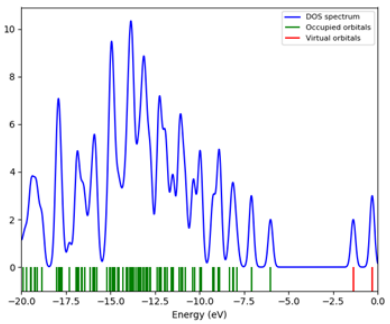
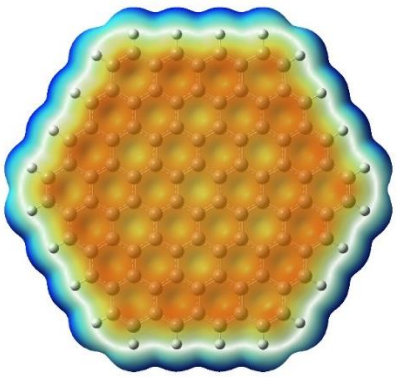
Grafen yapısının kimyasal potansiyel, kimyasal sertlik ve elektronegatiflik gibi değerleri HOMO-LUMO değerleriyle bulunur. DOS grafiği HOMO-LUMO arasındaki ilişikiyi bize en iyi özetleyen grafiktir. DOS grafiğindeki mavi çizginin sabit yatay çizgisi bize HLG büyüklüğünü verir ve bu şekilde farklı yüklemeleri kolaylıkla tek grafikten karşılaştırmamızı sağlar. Tek yönlü spin değerine sahip saf grafen için

HLG değeri 4.644 eV'tur. Elektron yoğunluğunun olduğu bölgeleri bize gösteren ESP grafikleri de elektronca zengin bölgeleri bulmamızı sağlar. Elektrostatik potansiyel, renkler ile ifade edilerek, mavi> yeşil> sarı> kırmızı sıralaması ile elektrostatik potansiyel azalır. Mulliken atomik atom yükleri Mulliken popülasyon analizi ile elde edildi ve elektron yoğunluğunu gösteren ESP grafikleriyle sonuçlar desteklendi. Merkez halkadaki karbon atomlarının mulliken atomik yükleri 0.006 e olup toplam 0.018 e yüke sahiptir. Bu yüzden ESP gösterimi iç bölgede her yeri aynı renktir. Saf grafen yapısı için HLG, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, elektrofililik, termal enerji, termal entalpi ve gibbs serbest enerji değeleri ile birlikte ESP ve DOS görselleri Çizelge 4.1'de özetlenmiştir. Bu değerler yüklü grafen yapıları için referans olarak alınır ve karşılaştırma yapılır. HOMO-LUMO boşluğu yapının kimyasal sertliğini ifade eder. Yapının sertliğindeki artış, sistemin daha istikrarlı bir konfigürasyona doğru hareketinde artışlara neden olur[106]. HLG değeri büyüdükçe, elektron uyarımı için gereken enerji yükselir bu da elektronik yapının daha yüksek kararlılığına karşılık gelir [107]. HOMO ve LUMO arasındaki enerji boşluğu küçük olduğunda, kimyasal reaktivite yüksektir [108,109]. Düşük HLG değeri daha yüksek bir kimyasal reaktiviteye sahip olduğunu gösterir. Düşük HLG değeri ile kimyasal potansiyelin artmasının yanında, elektronegatiflik değerinin düşmesi beklenir. Ayrıca elektriksel iletkenliğin değişimini tespit etmek için ifade edilen denklem 4.1 kullanılır.

$$\sigma = AT^{3/2} exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad (4.1)$$

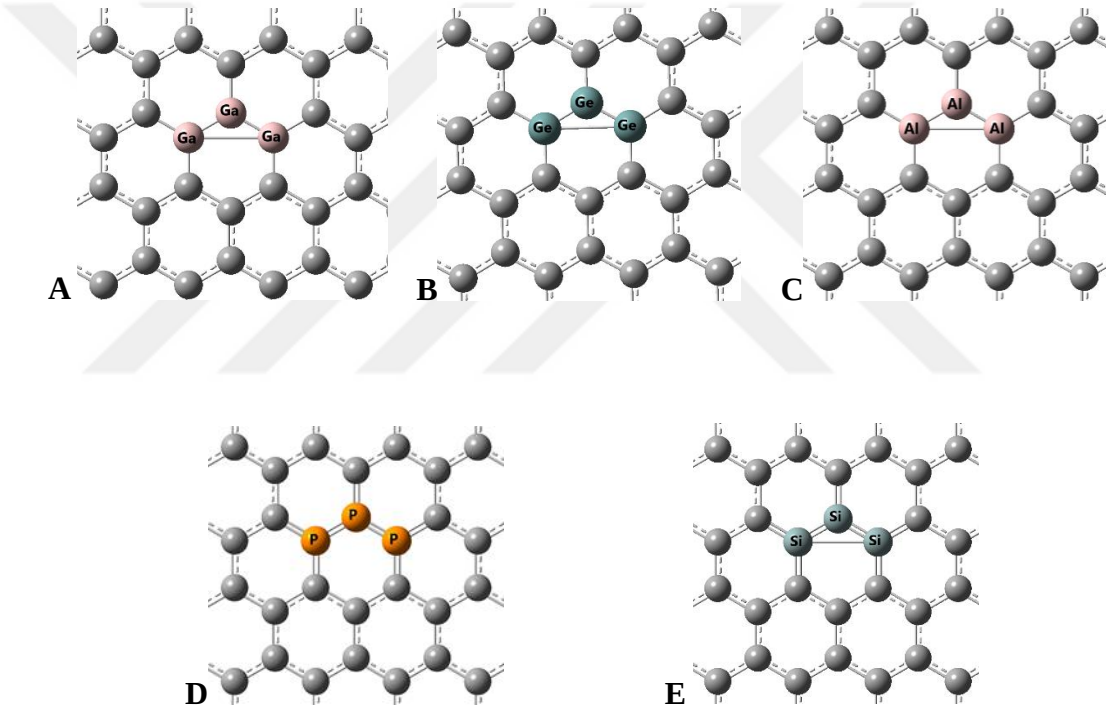
Bu denklemde σ elektriksel iletkenliği, A değeri sabit (elektron/$m^3K^{3/2}$) değerini, E_g değeri ise HOMO-LUMO boşluğunu (HLG), k Boltzmann sabitini ve T sıcaklığı ifade eder. Bu denklem ile uyumlu olarak belirli bir sıcaklık için daha küçük HLG, daha büyük elektriksel iletkenlik demektir. Yapılan çalışmalarda da bu ilişkinin deneysel sonuçlarla doğruluğu kanıtlanmıştır [110]. Fermi değeri yarı iletkenler için elektronlarla dolu olma olasılığının %50 olduğu bant aralığındaki seviyeyi ifade eder. Bu değer (HOMO+LUMO)/2 olarak ifade edilmiştir ve literatür araştırmalarında yapıların karşılaştırılması için kullanılmıştır [104,105]. Fermi değeri saf grafen yapısı için -3.69 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi seviyesindeki artış elektron yoğunluluğunun artışını göstermektedir. Bu sonuçlar yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir

Çizelge 4.1 : Saf grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2"></td><td colspan="3">Saf Grafen Tabakası</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>6.011</td><td rowspan="4">HOMO
</td><td rowspan="4">LUMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.367</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>4.644</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>2.322</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.689</td><td rowspan="4">DOS

</td><td rowspan="4">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflk (χ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.689</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>2.931</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td>-99901.053
-99901.027
-99904.330</td></tr>
</table>

4.1 Tek Tip Atom Yüklü Grafen

Tez kapsamında grafen yapısına eklenen Ga, Ge, Al, P, Si elementlerinin üçlü kombinasyonlarında meydana getirdiği değişiklikler üzerine yoğunlaşıldı. İlk olarak, grafen yapısında meydana gelecek üçlü boşluğun her birine aynı element gelme ihtimali değerlendirildi. Grafen yapılarına eklenen üç aynı atom ile birlikte aşağıda gösterildiği gibi 5 farklı kombinasyon elde edilmiş oldu. Öncelikli olarak, yüklenen atomlarla elde edilen grafen yapılarının spin değerlerinin bulunması için SPE hesapları yapıldı. Yapılar için uygun spin değerleri sonrasında geometriler optimize edildi. Elde edilen yapıların özellikleri ve literatür araştırmaları göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir.

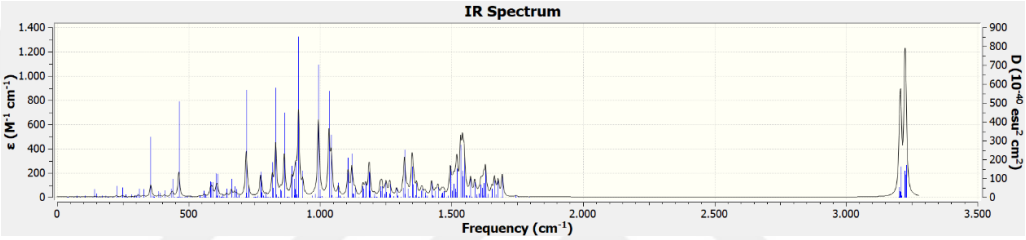


Şekil 4.2 : Tek tip element yüklü grafen kombinasyonlarının optimizasyon sonrası örnek geometrileri.

Elde edilen tüm geometrilerin özellikleri belirlenip, saf grafen yapısıyla karşılaştırıldı. Artan ve azalan özellikler yapılara farklı uygulama alanları için uygunluk sağlamakta. Bu nedenle grafen yapısının elektronik, optik aletlerde kullanabilirliğini arttırmak için elektronegatiflik, elektriksel iletkenlik, kimyasal sertlik gibi özelliklerinin güçlendirilmesi hedeflendi.

4.1.1 Ga-Ga-Ga üçlü yüklenmiş grafen

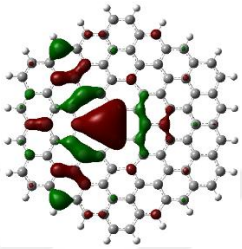
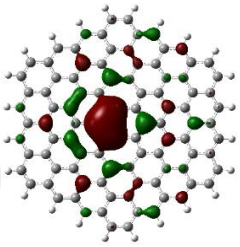
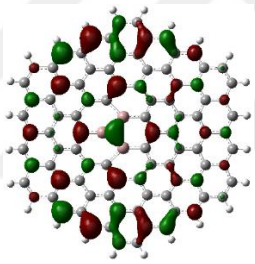
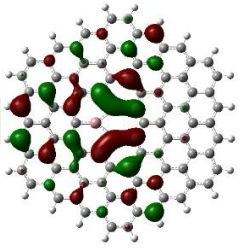
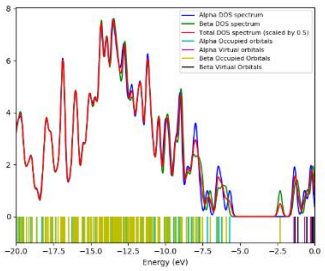
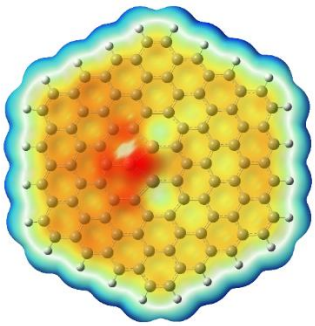
Ga-Ga-Ga yüklü grafen yapısı çift yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Ga-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.64-1.72-1.84 Å olarak kaydedildi. Yapılan Ga yüklü grafen çalışmalarında da Ga-C arası bağlar 1.60-1.87 Å arası değişmektedir [104,111]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.38 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Ga-Ga-Ga arası açı 135° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. Ga yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 918 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına üç adet Ga elementinin katılmasıdır. Şekil 4.3'te değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.3 : Ga-Ga-Ga yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

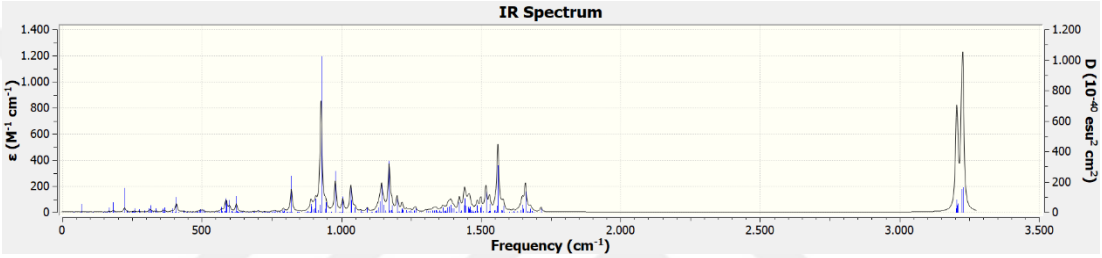
Çift yönlü spin değerine sahip olan Ga yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırıldı. Burda karşılaştırmanın daha etkili olabilmesi için çift yönlü spine sahip olan yapıda HLG değeri en yüksek olan seçildi. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Ga yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.2'de gösterildiği gibi 4.303 eV olarak alfa değeri alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına üç adet Ga elementi eklenmesiyle düştüğü gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Ga-Ga-Ga yüklü grafen yapısı için ise -3.53 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki artış elektron yoğunluluğunun artışını göstermektedir. Bu sonuç Ga yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında Ga elementinin optimizasyon sonrası -0.244 e, -0.037 e ve -0.244 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü -0.525 e olduğu için yükleme yapılan kısım kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.2 : Ga-Ga-Ga yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2"></td><td colspan="4">Ga-Ga-Ga Yüklü Grafen Yapısı</td></tr>
<tr><td>Alfa</td><td>Beta</td><td>Alfa</td><td>Beta</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>5.683</td><td>5.926</td><td rowspan="2">HOMO
</td><td rowspan="2">HOMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.380</td><td>2.309</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>4.303</td><td>3.616</td><td rowspan="2">LUMO
</td><td rowspan="2">LUMO
</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>2.151</td><td>1.808</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.532</td><td>-4.117</td><td rowspan="3">DOS
</td><td rowspan="3">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflik (χ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.532</td><td>4.117</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>2.899</td><td>4.688</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td colspan="2">-253754.791
-253754.765
-253757.995</td><td colspan="2"></td></tr>
</table>

4.1.2 Ge-Ge-Ge üçlü yüklenmiş grafen

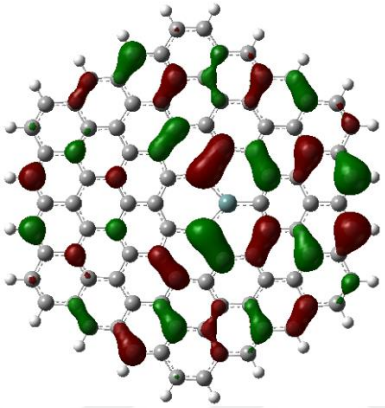
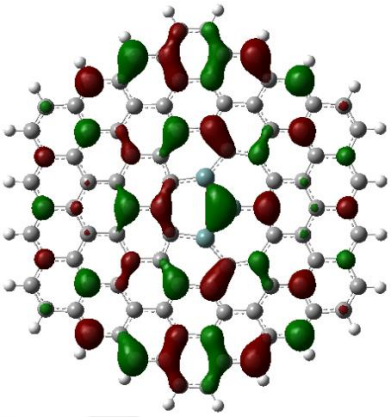
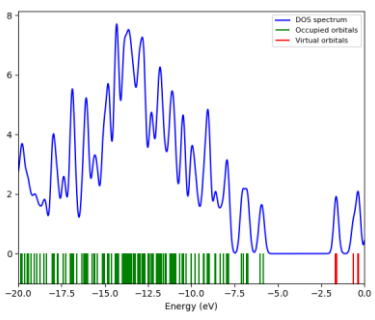
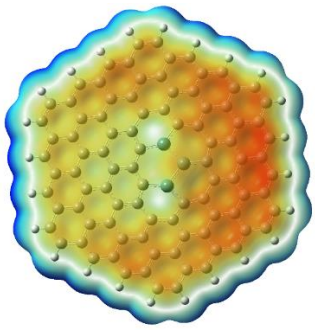
Ge-Ge-Ge yüklü grafen yapısı tek yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Ge-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.66-1.72-1.72 Å olarak kaydedildi. Yapılan Ge yüklü grafen çalışmalarında da Ge-C arası bağlar 1.73-1.84 Å arası değişmektedir [112,113]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.38 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Ge-Ge-Ge arası açı 137° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. Ge yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 922 ve 3226 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına üç adet Ge elementinin katılmasıdır. Şekil 4.3'te değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.4 : Ge-Ge-Ge yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

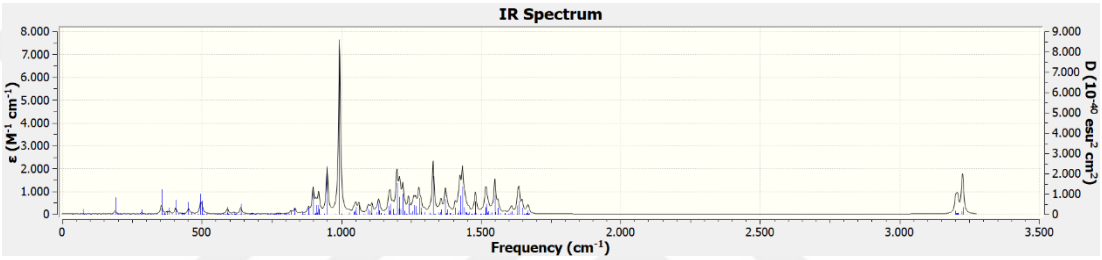
Ge yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olması tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Ge yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.2'de gösterildiği gibi 4.191 eV alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına üç adet Ge elementi eklenmesiyle düştüğü gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Ge-Ge-Ge yüklü grafen yapısı için ise -3.76 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki artış elektron yoğunluluğunun artışını göstermektedir. Bu sonuç Ga yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında Ge elementinin optimizasyon sonrası -0.027, -0.138 e ve -0.027 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü -0.192 e olduğu için yükleme yapılan kısım kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.3 : Ge-Ge-Ge yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2"></td><td colspan="3">Ge-Ge-Ge Yüklü Grafen Tabakası</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>5.855</td><td rowspan="4">HOMO
</td><td rowspan="4">LUMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.664</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>4.191</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>2.095</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.760</td><td rowspan="4">DOS
</td><td rowspan="4">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflk (χ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.760</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>3.373</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td>-266167.53
-266167.50
-266170.72</td></tr>
</table>

4.1.3 P-P-P üçlü yüklenmiş grafen

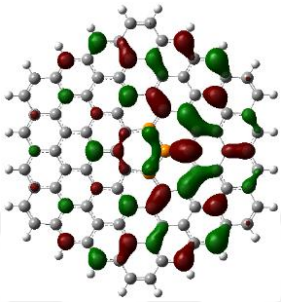
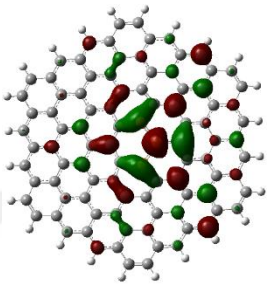
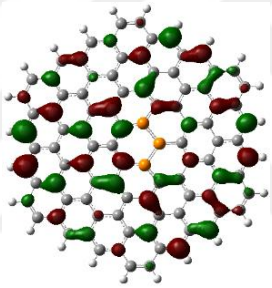
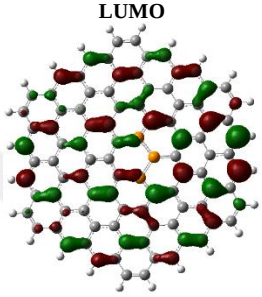
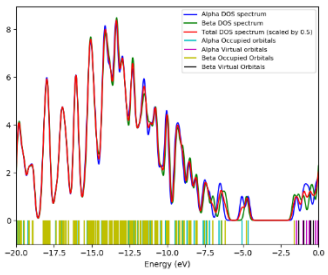
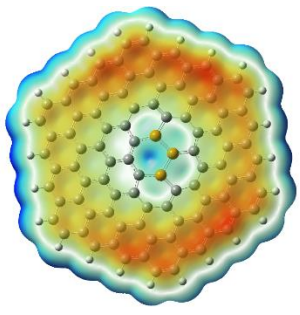
P-P-P yüklü grafen yapısı çift yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride P-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.61-1.65-1.65 Å olarak kaydedildi. Yapılan P yüklü grafen çalışmalarında da P-C arası bağlar 1.36-1.86 Å arası değişmektedir [114]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.38 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca P-P-P arası açı 135° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. P yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 993 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına üç adet P elementinin katılmasıdır. Şekil 4.3'te değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.5 : P-P-P yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

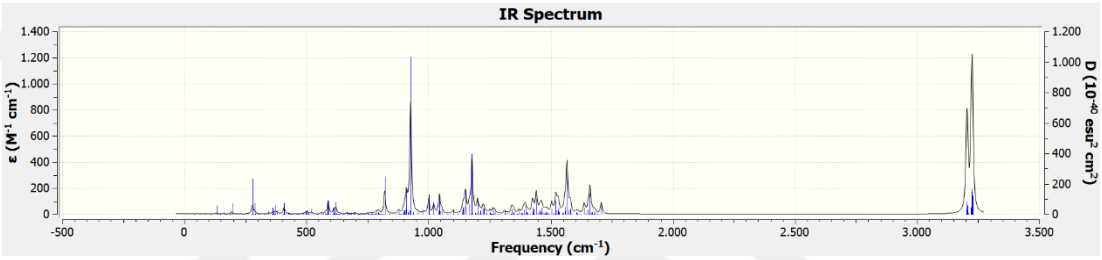
Çift yönlü spin değerine sahip olan P yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırıldı. Burda karşılaştırmanın daha etkili olabilmesi için çift yönlü spine sahip olan yapıda HLG değeri en yüksek olan seçildi. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden P yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.2'de gösterildiği gibi 3.204 eV olarak alfa değeri alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına üç adet P elementi eklenmesiyle düştüğü gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, P-P-P yüklü grafen yapısı için ise -3.059 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki artış elektron yoğunluluğunun artışını göstermektedir. Bu sonuç P yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında P elementinin optimizasyon sonrası 0.366 e, 0.250 e ve 0.366 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü 0.982 e olduğu için yükleme yapılan kısım açık renkte çevresi ise kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.4 : P-P-P yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2"></td><td colspan="4">P-P-P Yüklü Grafen Yapısı</td></tr>
<tr><td>Alfa</td><td>Beta</td><td>Alfa</td><td>Beta</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>4.661</td><td>4.764</td><td rowspan="2">HOMO
</td><td rowspan="2">HOMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.457</td><td>1.611</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>3.204</td><td>3.153</td><td rowspan="2">LUMO
</td><td rowspan="2">LUMO
</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>1.602</td><td>1.577</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.059</td><td>-3.187</td><td rowspan="3">DOS

</td><td rowspan="3">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflik (χ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.059</td><td>3.187</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>2.921</td><td>3.222</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td colspan="2">-124639.584
-124639.559
-124642.831</td><td colspan="2"></td></tr>
</table>

4.1.4 Si-Si-Si üçlü yüklenmiş grafen

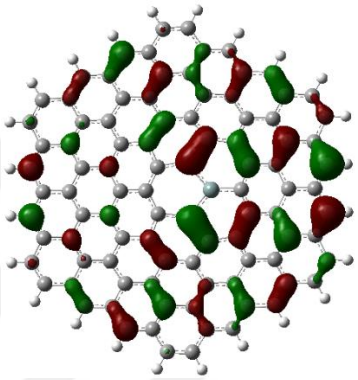
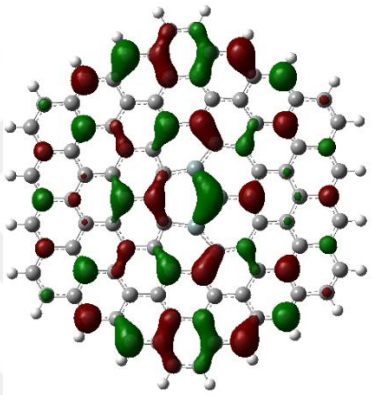
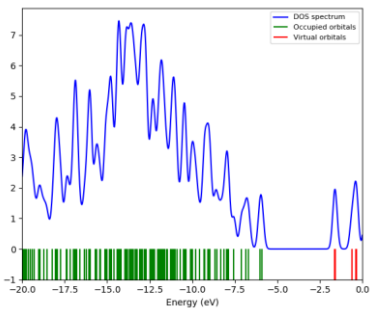
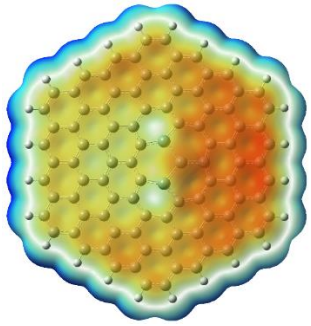
Si-Si-Si yüklü grafen yapısı tek yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Si-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.68-1.62-1.68 Å olarak kaydedildi. Yapılan Si yüklü grafen çalışmalarında da Si-C arası bağlar 1.62-1.83 Å arası değişmektedir [115]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.42 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Si-Si-Si arası açı 138° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. Ge yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 923 ve 3222 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına üç adet Si elementinin katılmasıdır. Şekil 4.6'da değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.6 : Si-Si-Si yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

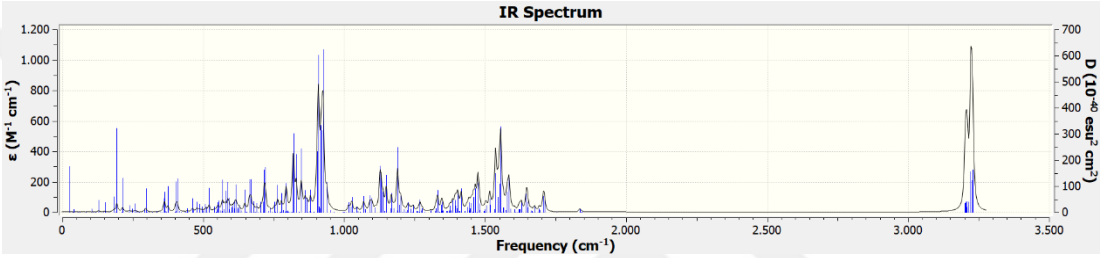
Si yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olması tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Si yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.5'te gösterildiği gibi 4.264 eV alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına üç adet Si elementi eklenmesiyle düştüğü gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Si-Si-Si yüklü grafen yapısı için ise -3.77 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki artış elektron yoğunluluğunun artışını göstermektedir. Bu sonuç Si yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında Si elementinin optimizasyon sonrası 0.248 e, 0.051 e ve 0.248 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü 0.547 e olduğu için yükleme yapılan kısım açık renkte çevresi ise kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.5 : Si-Si-Si yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2"></td><td colspan="3">Si-Si-Si Yüklü Grafen Tabakası</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>5.900</td><td rowspan="4">HOMO
</td><td rowspan="4">LUMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.635</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>4.265</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>2.132</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.768</td><td rowspan="4">DOS
</td><td rowspan="4">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflk (χ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.768</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>3.329</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td>-120406.75
-120406.73
-120409.99</td></tr>
</table>

4.1.5 Al-Al-Al üçlü yüklenmiş grafen

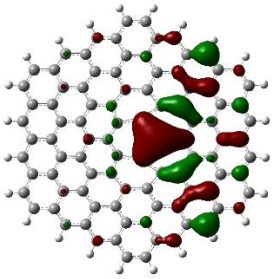
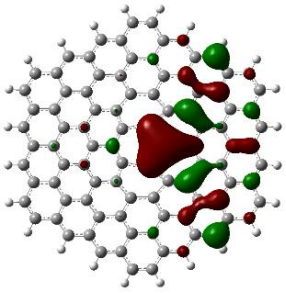
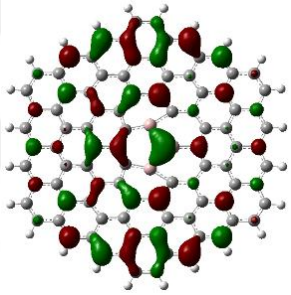
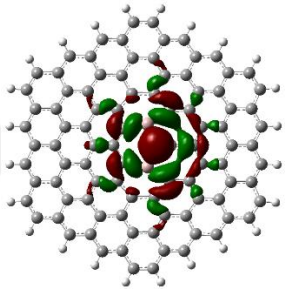
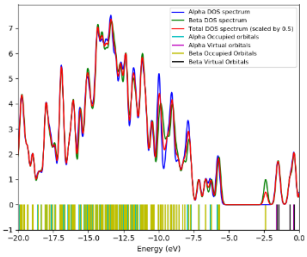
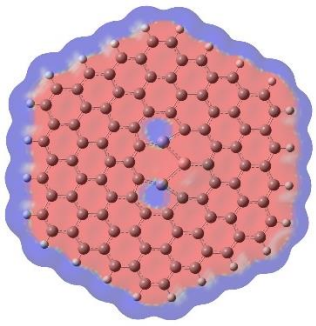
Al-Al-Al yüklü grafen yapısı çift yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Al-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.69-1.75-2.13 Å olarak kaydedildi. Yapılan Al yüklü grafen çalışmalarında da Al-C arası bağlar 1.79-2.10 Å arası değişmektedir [116-118]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.35 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Al-Al-Al arası açı 87° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. Al yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 925 ve 3222 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına üç adet Al elementinin katılmasıdır. Şekil 4.7'de değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.7 : Al-Al-Al yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

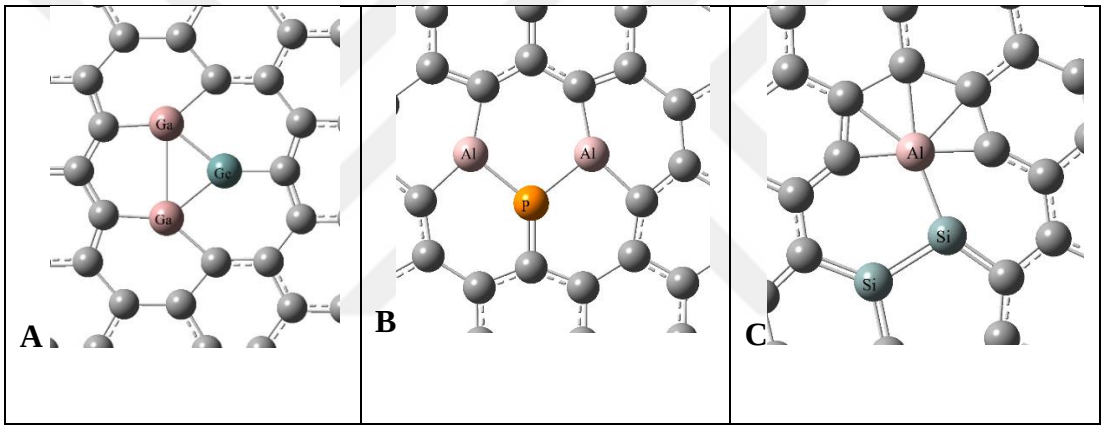
Çift yönlü spin değerine sahip olan Al yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırıldı. Burda karşılaştırmanın daha etkili olabilmesi için çift yönlü spine sahip olan yapıda HLG değeri en yüksek olan seçildi. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Al yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.6'da gösterildiği gibi 4.163 eV olarak alfa değeri alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına üç adet Al elementi eklenmesiyle düştüğü gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Al-Al-Al yüklü grafen yapısı için ise -3.67 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki azalış elektron yoğunluluğunun azaldığını göstermektedir. Bu sonuç Al yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında Al elementinin optimizasyon sonrası 0.051, 0.040 e ve 0.051 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü 0.142 e olduğu için yükleme yapılan kısım açık renkte çevresi ise kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.6 : Al-Al-Al yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2"></td><td colspan="4">Al-Al-Al Yüklü Grafen Yapısı</td></tr>
<tr><td>Alfa</td><td>Beta</td><td>Alfa</td><td>Beta</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>5.748</td><td>5.662</td><td rowspan="2">HOMO
</td><td rowspan="2">HOMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.585</td><td>2.380</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>4.163</td><td>3.282</td><td rowspan="2">LUMO
</td><td rowspan="2">LUMO
</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>2.081</td><td>1.641</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.667</td><td>-4.021</td><td rowspan="3">DOS
</td><td rowspan="3">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatifliğ (λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.667</td><td>4.021</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>3.231</td><td>4.926</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td colspan="2">-116561.718
-116561.692
-116565.021</td></tr>
</table>

4.2 İki Tip Atom Yüklü Grafen

Tez kapsamında grafen yapısına eklenen Ga, Ge, Al, P, Si elementlerinin üçlü kombinasyonlarında meydana getirdiği değişiklikler üzerine yoğunlaşıldı. İkinci olarak, grafen yapısında meydana gelecek üçlü boşluğun ikisine aynı birine farklı element gelme ihtimali değerlendirildi. Grafen yapılarına eklenen iki farklı atom ile birlikte 20 farklı kombinasyon elde edilmiş oldu. Bu kombinasyonlarda X-X-Y ve X-Y-X konumlanması dikkate alınıp her kombinasyon için düşük enejili durum ele alındı. Öncelikli olarak, yüklenen atomlarla elde edilen grafen yapılarının spin değerlerinin bulunması için SPE hesapları yapıldı. Yapılar için uygun spin değerleri sonrasında geometriler optimize edildi. Elde edilen yapıların özellikleri ve literatür araştırmaları göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir.

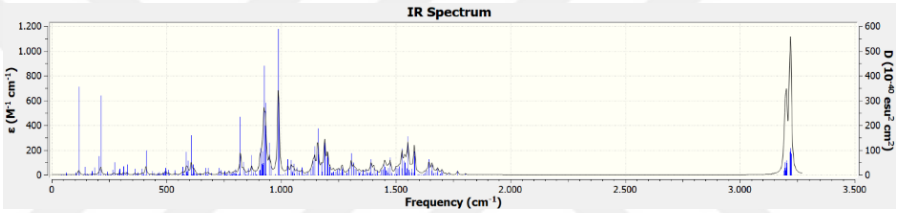


Şekil 4.8 : İki tip element yüklü grafen kombinasyonlarının optimizasyon sonrası örnek geometrileri.

Elde edilen tüm geometrilerin özellikleri belirlenip, saf grafen yapısıyla karşılaştırıldı. Artan ve azalan özellikler yapılara farklı uygulama alanları için uygunluk sağlamakta. Bu nedenle grafen yapısının elektronik, optik aletlerde kullanabilirliğini arttırmak için elektronegatiflik, elektriksel iletkenlik, kimyasal sertlik gibi özelliklerinin güçlendirilmesi hedeflendi.

4.2.1 Ga-Ga-Ge üçlü yüklenmiş grafen

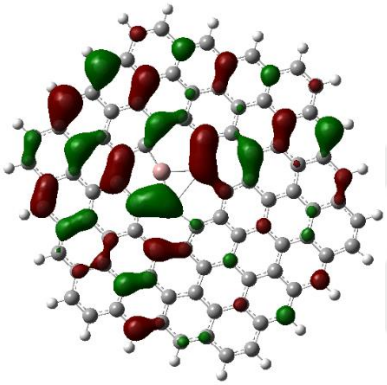
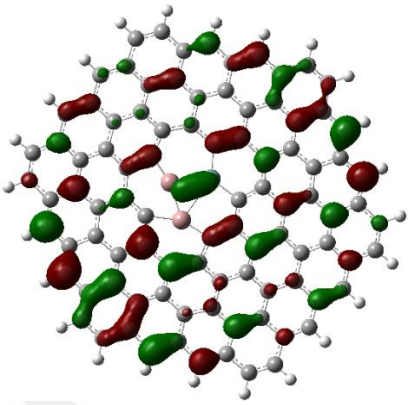
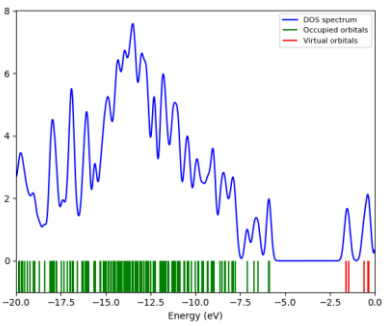
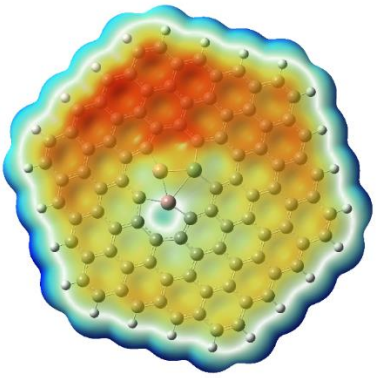
GaGaGe ve GaGeGa geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji GaGaGe kombinasyonundan elde edildi. Ga-Ga-Ge yüklü grafen yapısı tek yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Ga-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.66-1.67-1.82 Å, Ge-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.75-1.78 Å olarak kaydedildi. Yapılan Ga ve Ge yüklü grafen çalışmalarında da Ga-C ve Ge-C arası bağlar literatürle uyumludur [104,111-113]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.36 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Ga-Ga-Ge arası açı 78° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. Ga-Ga-Ge yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 989 ve 3221 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına iki farklı tip elementin katılmasıdır. Şekil 4.9'da değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.9 : Ga-Ga-Ge yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

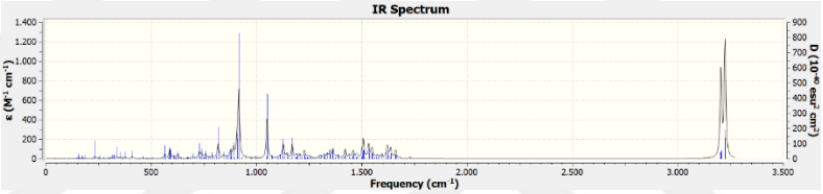
Ga-Ga-Ge yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olması tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Ga-Ga-Ge yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.7'de gösterildiği gibi 4.273 eV alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Ga-Ga-Ge elementlerinin eklenmesiyle düştüğü gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Ga-Ga-Ge yüklü grafen yapısı için ise -3.75 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki artış elektron yoğunluluğunun artışını göstermektedir. Bu sonuç Ga-Ga-Ge yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Ga elementinin -0.213 e , -0.114 e; Ge elementinin ise 0.088 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü -0.239 e olduğu için yükleme yapılan kısım kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.7 : Ga-Ga-Ge yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2"></td><td colspan="3">Ga-Ga-Ge Yüklü Grafen Tabakası</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>5.885</td><td rowspan="4">HOMO
</td><td rowspan="4">LUMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.612</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>4.273</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>2.137</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.748</td><td rowspan="4">DOS

</td><td rowspan="4">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflk (ᵡ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.748</td></tr>
<tr><td>Elektrofilillik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>3.288</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td>-257893.27
-257893.24
-257896.54</td></tr>
</table>

4.2.2 Ga-P-Ga üçlü yüklenmiş grafen

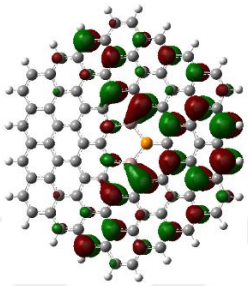
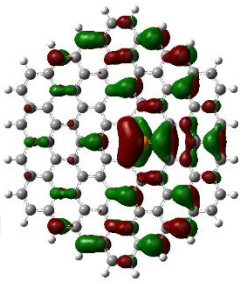
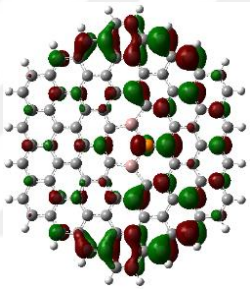
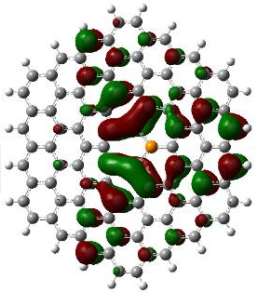
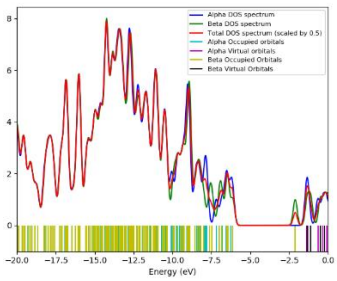
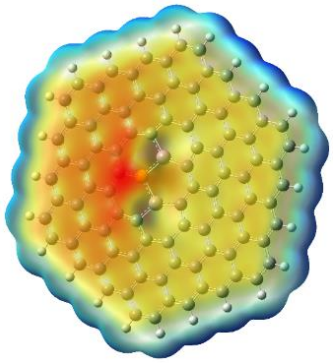
GaGaP ve GaPGa geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji GaPGa kombinasyonundan elde edildi. Ga-P-Ga yüklü grafen yapısı çift yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Ga-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.74-1.75 Å, P-C arası bağ uzunluğu 1.60 Å olarak kaydedildi. Yapılan Ga ve P yüklü grafen çalışmalarında da Ga-C ve P-C arası bağlar literatürle uyumludur [104,111,114]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.40 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Ga-P-Ga arası açı 99° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. Ga-P-Ga yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 916 ve 3221 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına Ga-P-Ga elementlerinin katılmasıdır. Şekil 4.10'da değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.10 : Ga-P-Ga yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

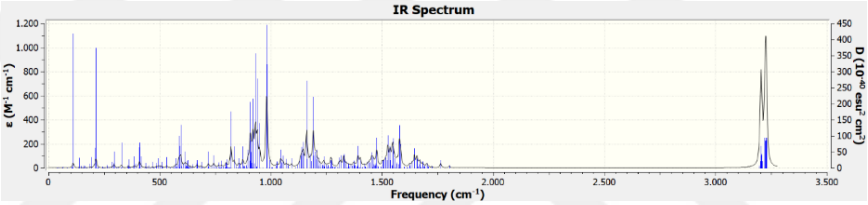
Çift yönlü spin değerine sahip olan Ga-P-Ga yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırıldı. Burda karşılaştırmanın daha etkili olabilmesi için çift yönlü spine sahip olan yapıda HLG değeri en yüksek olan seçildi. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Ga-P-Ga yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.8'de gösterildiği gibi 4.74 eV olarak alfa değeri alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Ga-P-Ga elementlerinin eklenmesiyle arttığı gözlemlenmiştir. Bu artışı DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Ga-P-Ga yüklü grafen yapısı için ise -3.76 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki artış elektron yoğunluluğunun artışını göstermektedir. Bu sonuç Ga-P-Ga yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Ga elementinin -0.360 e, -0.360 e; P elementinin ise 0.415 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü -0.305 e olduğu için yükleme yapılan kısım kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.8 : Ga-P-Ga yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2"></td><td colspan="4">Ga-P-Ga Yüklü Grafen Yapısı</td></tr>
<tr><td>Alfa</td><td>Beta</td><td>Alfa</td><td>Beta</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>6.127</td><td>6.127</td><td rowspan="2">HOMO
</td><td rowspan="2">HOMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.389</td><td>2.109</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>4.738</td><td>4.018</td><td rowspan="2">LUMO
</td><td rowspan="2">LUMO
</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>2.369</td><td>2.009</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.758</td><td>-4.118</td><td rowspan="3">DOS
</td><td rowspan="3">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflik (ʎ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.758</td><td>4.118</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>2.980</td><td>4.221</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td colspan="2">-210716.387
-210716.361
-210719.564</td><td colspan="2"></td></tr>
</table>

4.2.3 Ga-Ga-Si üçlü yüklenmiş grafen

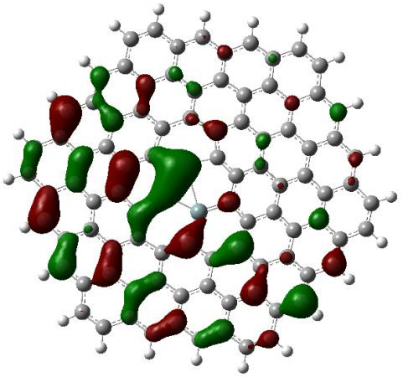
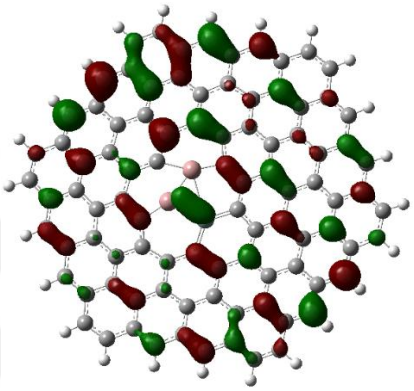
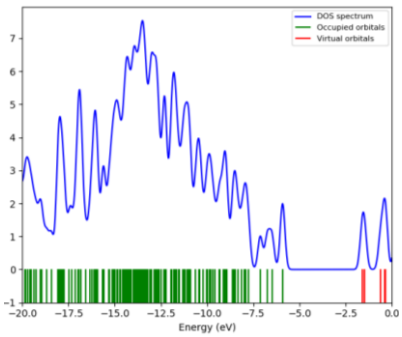
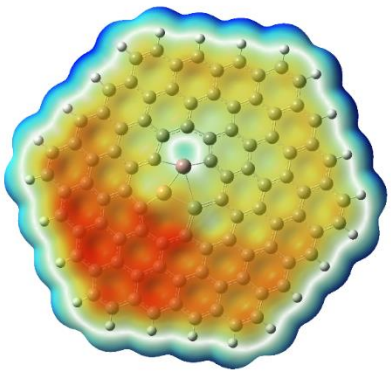
GaGaSi ve GaSiGa geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji GaGaSi kombinasyonundan elde edildi. Ga-Ga-Si yüklü grafen yapısı tek yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Ga-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.66-1.67-1.81 Å, Si-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.71-1.74 Å olarak kaydedildi. Yapılan Ga ve Si yüklü grafen çalışmalarında da Ga-C ve Si-C arası bağlar literatürle uyumludur [104,111,115]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.36 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Ga-Ga-Si arası açı 80° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. Ga-Ga-Si yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 980 ve 3224 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına iki farklı tip elementin katılmasıdır. Şekil 4.11'de değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.11 : Ga-Ga-Si yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

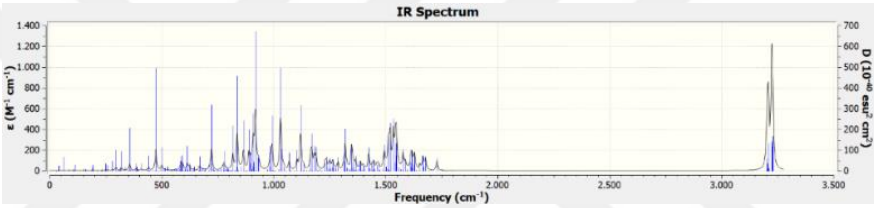
Ga-Ga-Si yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olması tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Ga-Ga-Si yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.9'da gösterildiği gibi 4.294 eV alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Ga-Ga-Si elementlerinin eklenmesiyle düştüğü gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Ga-Ga-Si yüklü grafen yapısı için ise -3.75 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki artış elektron yoğunluluğunun artışını göstermektedir. Bu sonuç Ga-Ga-Si yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Ga elementinin -0.098 e, -0.297 e; Si elementinin ise 0.461 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü 0.066 e olduğu için yükleme yapılan kısım açık renkte çevresi ise kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.9 : Ga-Ga-Si yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2"></td><td colspan="3">Ga-Ga-Si Yüklü Grafen Tabakası</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>5.900</td><td rowspan="4">HOMO
</td><td rowspan="4">LUMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.606</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>4.294</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>2.147</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.753</td><td rowspan="3">DOS

</td><td rowspan="3">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatifik (Λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.753</td></tr>
<tr><td>Elektrofilillik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>3.281</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td>-209305.63
-209305.61
-209308.88</td><td colspan="2"></td></tr>
</table>

4.2.4 Ga-Al-Ga üçlü yüklenmiş grafen

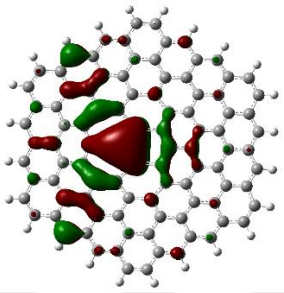
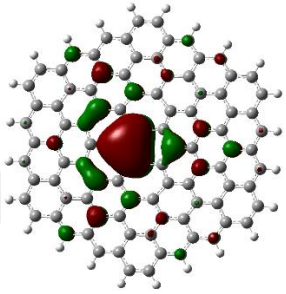
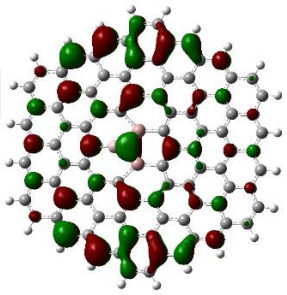
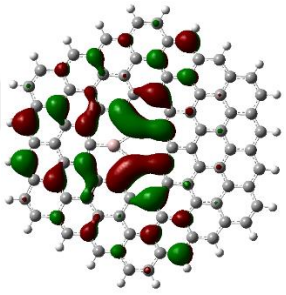
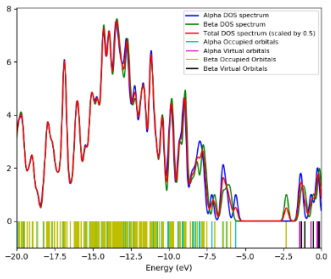
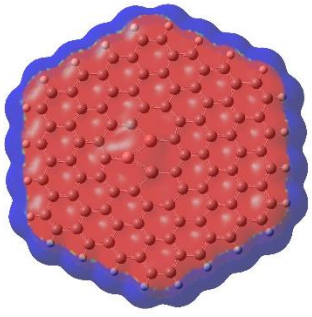
GaGaAl ve GaAlGa geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji GaAlGa kombinasyonundan elde edildi. Ga-Al-Ga yüklü grafen yapısı çift yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Ga-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.73-1.84 Å, Al-C arası bağ uzunluğu 1.63 Å olarak kaydedildi. Yapılan Ga ve Al yüklü grafen çalışmalarında da Ga-C ve Al-C arası bağlar literatürle uyumludur [104,111,116-118]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.38 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Ga-Al-Ga arası açı 69° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. Ga-Al-Ga yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 918 ve 3223 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına Ga-Al-Ga elementlerinin katılmasıdır. Şekil 4.12'de değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.12 : Ga-Al-Ga yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

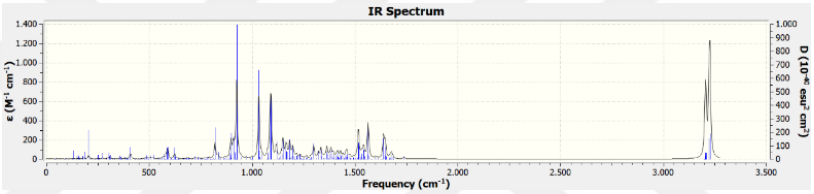
Çift yönlü spin değerine sahip olan Ga-Al-Ga yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırıldı. Burda karşılaştırmanın daha etkili olabilmesi için çift yönlü spine sahip olan yapıda HLG değeri en yüksek olan seçildi. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Ga-Al-Ga yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.10'da gösterildiği gibi 4.21 eV olarak alfa değeri alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Ga-Al-Ga elementlerinin eklenmesiyle azaldığı gözlemlenmiştir. Bu azalışı DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Ga-Al-Ga yüklü grafen yapısı için ise -3.51 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki azalma elektron yoğunluluğunun azaldığını göstermektedir. Bu sonuç Ga-Al-Ga yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Ga elementinin -0.182 e, -0.182 e; Al elementinin ise 0.173 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü -0.191 e olduğu için yükleme yapılan kısım kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.10 : Ga-Al-Ga yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2"></td><td colspan="4">Ga-Al-Ga Yüklü Grafen Yapısı</td></tr>
<tr><td>Alfa</td><td>Beta</td><td>Alfa</td><td>Beta</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>5.613</td><td>5.963</td><td rowspan="2">HOMO
</td><td rowspan="2">HOMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.406</td><td>2.290</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>4.207</td><td>3.673</td><td rowspan="2">LUMO
</td><td rowspan="2">LUMO
</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>2.103</td><td>1.836</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.509</td><td>-4.127</td><td rowspan="3">DOS

</td><td rowspan="3">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflik (λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.509</td><td>4.127</td></tr>
<tr><td>Elektrofilillik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>2.927</td><td>4.636</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td colspan="2">-208023.705
-208023.680
-208026.962</td><td colspan="2"></td></tr>
</table>

4.2.5 Ge-Ga-Ge üçlü yüklenmiş grafen

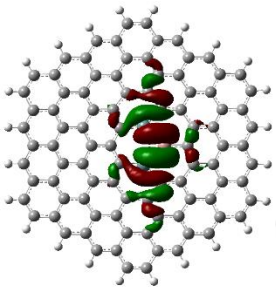
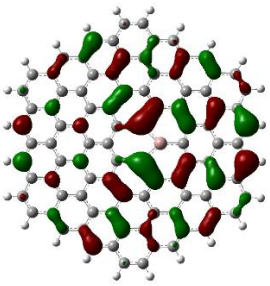
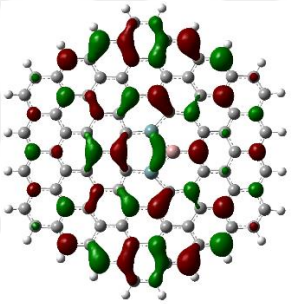
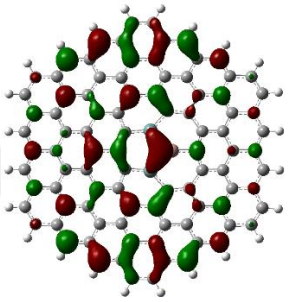
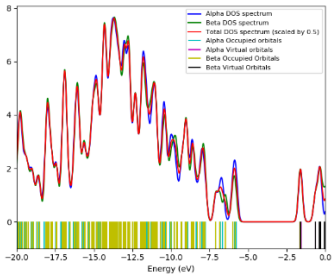
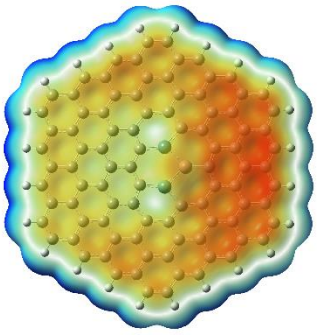
GeGeGa ve GeGaGe geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji GeGaGe kombinasyonundan elde edildi. Ge-Ga-Ge yüklü grafen yapısı çift yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Ge-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.71-1.76 Å, Ga-C arası bağ uzunluğu 1.65 Å olarak kaydedildi. Yapılan Ge ve Ga yüklü grafen çalışmalarında da Ge-C ve Ga-C arası bağlar literatürle uyumludur [104,111-113]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.40 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Ge-Ga-Ge arası açı 87° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. Ge-Ga-Ge yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 925, 1033 ve 3222 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına Ge-Ga-Ge elementlerinin katılmasıdır. Şekil 4.13'te değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.13 : Ge-Ga-Ge yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

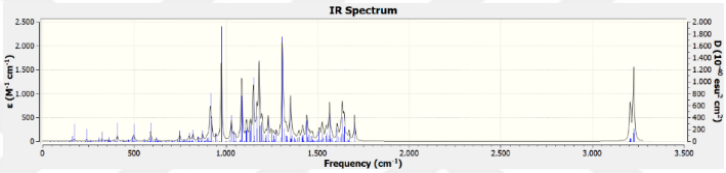
Çift yönlü spin değerine sahip olan Ge-Ga-Ge yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırıldı. Burda karşılaştırmanın daha etkili olabilmesi için çift yönlü spine sahip olan yapıda HLG değeri en yüksek olan seçildi. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Ge-Ga-Ge yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.11'de gösterildiği gibi 4.201 eV olarak beta değeri alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Ge-Ga-Ge elementlerinin eklenmesiyle azaldığı gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Ge-Ga-Ge yüklü grafen yapısı için ise -3.73 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki artış elektron yoğunluluğunun artışını göstermektedir. Bu sonuç Ge-Ga-Ge yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Ge elementinin -0.078 e, -0.078 e; Ga elementinin ise -0.207 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü -0.363 e olduğu için yükleme yapılan kısım kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.11 : Ge-Ga-Ge yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2"></td><td colspan="4">Ge-Ga-Ge Yüklü Grafen Yapısı</td></tr>
<tr><td>Alfa</td><td>Beta</td><td>Alfa</td><td>Beta</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>5.771</td><td>5.833</td><td rowspan="2">HOMO
</td><td rowspan="2">HOMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.621</td><td>1.632</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>4.150</td><td>4.201</td><td rowspan="2">LUMO
</td><td rowspan="2">LUMO
</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>2.075</td><td>2.101</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.696</td><td>-3.733</td><td rowspan="4">DOS
</td><td rowspan="4">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflik (λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.696</td><td>3.733</td></tr>
<tr><td>Elektrofilillik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>3.292</td><td>3.316</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td colspan="2">-262029.229
-262029.203
-262032.434</td></tr>
</table>

4.2.6 Ge-P-Ge üçlü yüklenmiş grafen

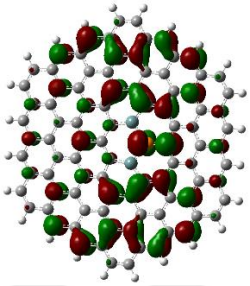
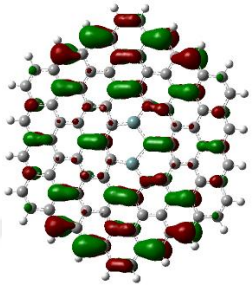
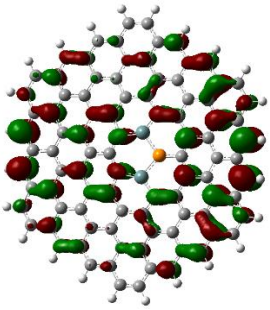
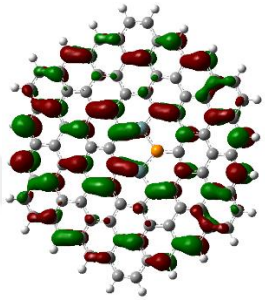
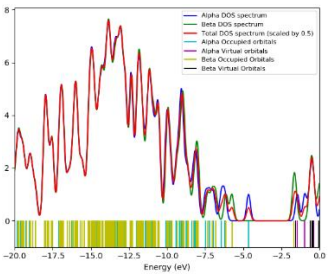
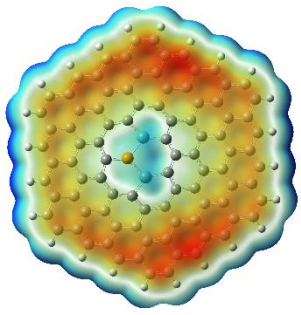
GeGeP ve GePGe geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji GePGe kombinasyonundan elde edildi. Ge-P-Ge yüklü grafen yapısı çift yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Ge-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.71-1.72 Å, P-C arası bağ uzunluğu 1.59 Å olarak kaydedildi. Yapılan Ge ve P yüklü grafen çalışmalarında da Ge-C ve P-C arası bağlar literatürle uyumludur [112-114]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.40 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Ge-P-Ge arası açı 100° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. Ge-P-Ge yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 976, 1308 ve 3223 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına Ge-P-Ge elementlerinin katılmasıdır. Şekil 4.14'te değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.14 : Ge-P-Ge yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

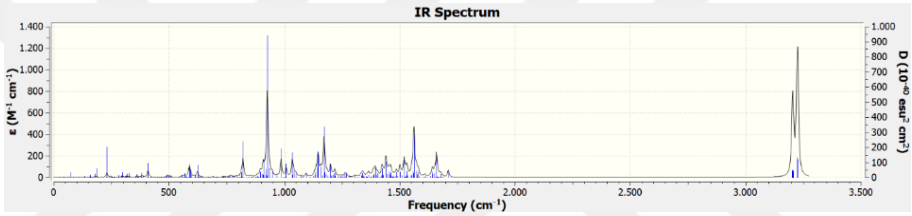
Çift yönlü spin değerine sahip olan Ge-P-Ge yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırıldı. Burda karşılaştırmanın daha etkili olabilmesi için çift yönlü spine sahip olan yapıda HLG değeri en yüksek olan seçildi. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Ge-P-Ge yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.12'de gösterildiği gibi 4.054 eV olarak beta değeri alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Ge-P-Ge elementlerinin eklenmesiyle azaldığı gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Ge-P-Ge yüklü grafen yapısı için ise -3.72 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki artış elektron yoğunluluğunun artışını göstermektedir. Bu sonuç Ge-P-Ge yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Ge elementinin -0.126 e, -0.126 e; P elementinin ise 0.482 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü 0.230 e olduğu için yükleme yapılan kısım açık renkte çevresi ise kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.12 : Ge-P-Ge yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2"></td><td colspan="4">Ge-P-Ge Yüklü Grafen Yapısı</td></tr>
<tr><td>Alfa</td><td>Beta</td><td>Alfa</td><td>Beta</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>4.647</td><td>5.744</td><td rowspan="2">HOMO
</td><td rowspan="2">HOMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.443</td><td>1.690</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>3.204</td><td>4.054</td><td rowspan="2">LUMO
</td><td rowspan="2">LUMO
</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>1.602</td><td>2.027</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.045</td><td>-3.717</td><td rowspan="3">DOS
</td><td rowspan="3">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflik (λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.045</td><td>3.717</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>2.893</td><td>3.408</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td colspan="2">-218992.470
-218992.445
-218995.625</td><td colspan="2"></td></tr>
</table>

4.2.7 Ge-Ge-Si üçlü yüklenmiş grafen

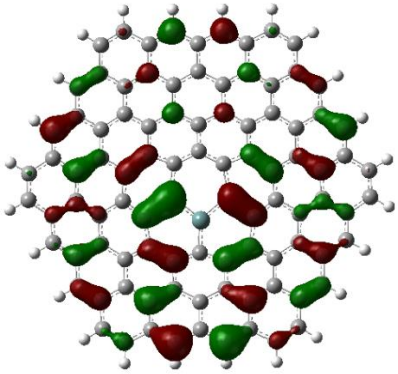
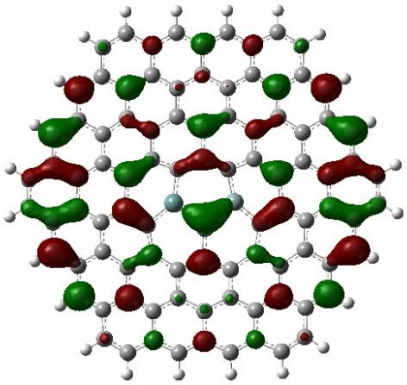
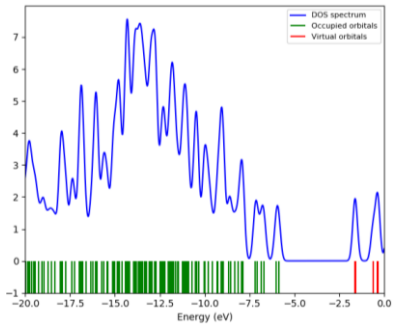
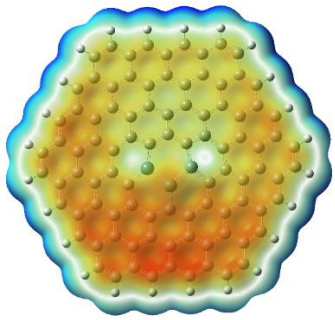
GeGeSi ve GeSiGe geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji GeGeSi kombinasyonundan elde edildi. Ge-Ge-Si yüklü grafen yapısı tek yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Ge-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.72-1.67-1.72 Å, Si-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.67-1.66 Å olarak kaydedildi. Yapılan Ge ve Si yüklü grafen çalışmalarında da Ge-C ve Si-C arası bağlar literatürle uyumludur [112,113,115]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.41 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Ge-Ge-Si arası açı 102° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. Ge-Ge-Si yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 928 ve 3222 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına iki farklı tip elementin katılmasıdır. Şekil 4.15'te değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.15 : Ge-Ge-Si yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

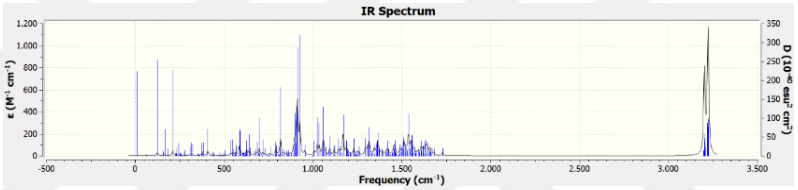
Ge-Ge-Si yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olması tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Ge-Ge-Si yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.13'te gösterildiği gibi 4.228 eV alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Ge-Ge-Si elementlerinin eklenmesiyle düştüğü gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Ge-Ge-Si yüklü grafen yapısı için ise -3.76 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki artış elektron yoğunluluğunun artışını göstermektedir. Bu sonuç Ge-Ge-Si yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Ge elementinin -0.020 e, -0.169 e; Si elementinin ise 0.382 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü 0.193 e olduğu için yükleme yapılan kısım açık renkte çevresi ise kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.13 : Ge-Ge-Si yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2"></td><td colspan="3">Ge-Ge-Si Yüklü Grafen Tabakası</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>5.875</td><td rowspan="4">HOMO
</td><td rowspan="4">LUMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.647</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>4.228</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>2.114</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.761</td><td rowspan="4">DOS

</td><td rowspan="4">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflik (λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.761</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>3.344</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td>-217580.67
-217580.65
-217583.91</td></tr>
</table>

4.2.8 Ge-Ge-Al üçlü yüklenmiş grafen

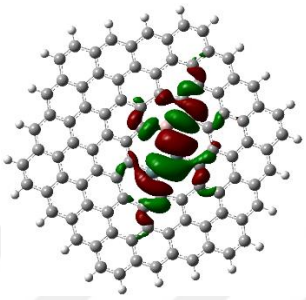
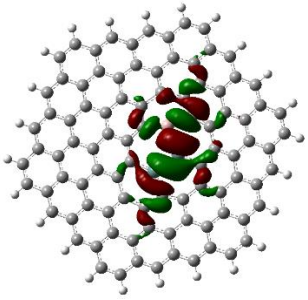
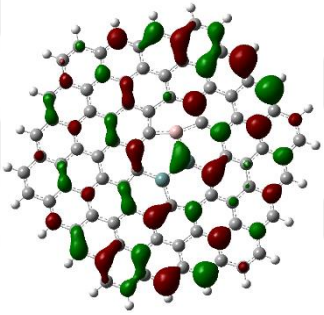
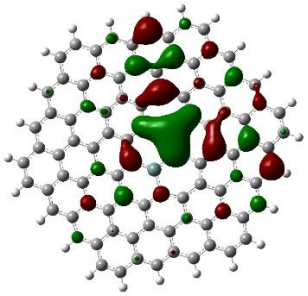
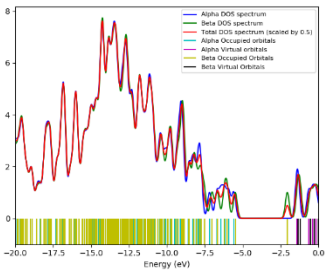
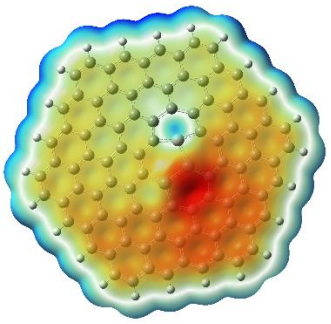
GeGeAl ve GeAlGe geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji GeGeAl kombinasyonundan elde edildi. Ge-Ge-Al yüklü grafen yapısı çift yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Ge-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.69-1.73 Å, Al-C arası bağ uzunluğu 1.74-1.73 Å olarak kaydedildi. Yapılan Ge ve Al yüklü grafen çalışmalarında da Ge-C ve Al-C arası bağlar literatürle uyumludur [112,113,116-118]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.39 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Ge-Ge-Al arası açı 104° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. Ge-Al-Ge yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 925, 3202 ve 3223 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına Ge-Al-Ge elementlerinin katılmasıdır. Şekil 4.16'da değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.16 : Ge-Ge-Al yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

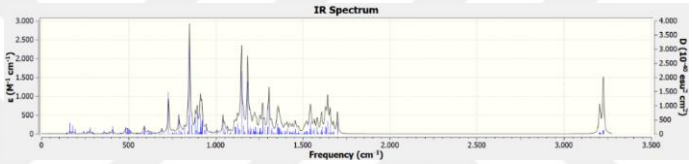
Çift yönlü spin değerine sahip olan Ge-Ge-Al yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırıldı. Burda karşılaştırmanın daha etkili olabilmesi için çift yönlü spine sahip olan yapıda HLG değeri en yüksek olan seçildi. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Ge-Ge-Al yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.14'te gösterildiği gibi 4.161 eV olarak alfa değeri alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Ge-Ge-Al elementlerinin eklenmesiyle azaldığı gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Ge-Ge-Al yüklü grafen yapısı için ise -3.50 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki azalma elektron yoğunluluğunun düşüşünü göstermektedir. Bu sonuç Ge-Ge-Al yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Ge elementinin -0.044 e, -0.109 e; Al elementinin ise 0.084 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü -0.069 e olduğu için yükleme yapılan kısım kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.14 : Ge-Ge-Al yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2"></td><td colspan="4">Ge-Ge-Al Yüklü Grafen Yapısı</td></tr>
<tr><td>Alfa</td><td>Beta</td><td>Alfa</td><td>Beta</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>5.584</td><td>5.486</td><td rowspan="2">HOMO
</td><td rowspan="2">HOMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.423</td><td>2.050</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>4.161</td><td>3.436</td><td rowspan="2">LUMO
</td><td rowspan="2">LUMO
</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>2.080</td><td>1.718</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.503</td><td>-3.768</td><td rowspan="3">DOS
</td><td rowspan="3">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflik (λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.503</td><td>3.768</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>2.950</td><td>4.133</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td colspan="2">-216298.606
-216298.580
-216301.930</td><td colspan="2"></td></tr>
</table>

4.2.9 P-P-Ga üçlü yüklenmiş grafen

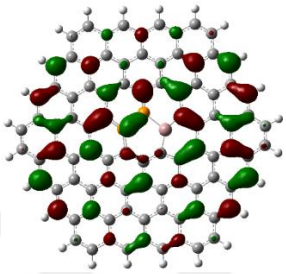
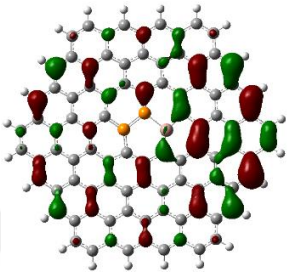
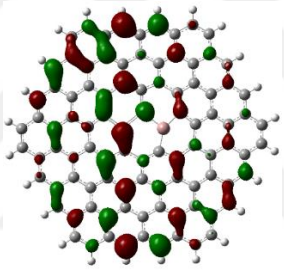
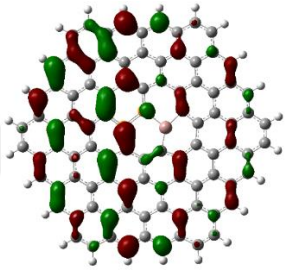
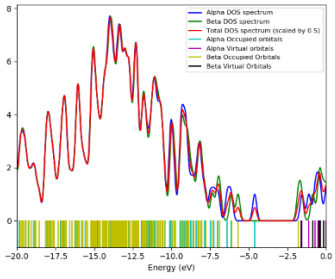
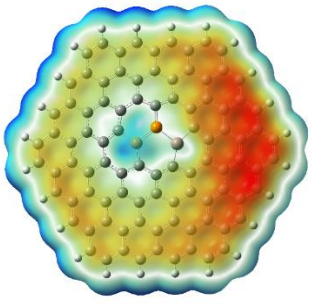
PPGa ve PGaP geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji PPGa kombinasyonundan elde edildi. P-P-Ga yüklü grafen yapısı çift yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Ga-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.72-1.71 Å, P-C arası bağ uzunluğu 1.65-1.63-1.60 Å olarak kaydedildi. Yapılan Ga ve P yüklü grafen çalışmalarında da Ga-C ve P-C arası bağlar literatürle uyumludur [104,111,114]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.37 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca P-P-Ga arası açı 103° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. P-P-Ga yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 849 ve 3221 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına P-P-Ga elementlerinin katılmasıdır. Şekil 4.17'de değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.17 : P-P-Ga yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

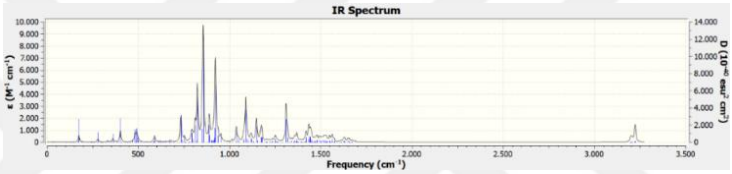
Çift yönlü spin değerine sahip olan P-P-Ga yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırıldı. Burda karşılaştırmanın daha etkili olabilmesi için çift yönlü spine sahip olan yapıda HLG değeri en yüksek olan seçildi. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden P-P-Ga yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.15'te gösterildiği gibi 3.904 eV olarak beta değeri alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına P-P-Ga elementlerinin eklenmesiyle azaldığı gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, P-P-Ga yüklü grafen yapısı için ise -3.74 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki artış elektron yoğunluluğunun artışını göstermektedir. Bu sonuç P-P-Ga yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası P elementinin 0.354 e, 0.441 e; Ga elementinin ise -0.374 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü 0.421 e olduğu için yükleme yapılan kısım açık renkte çevresi ise kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.15 : P-P-Ga yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2"></td><td colspan="4">P-P-Ga Yüklü Grafen Yapısı</td></tr>
<tr><td>Alfa</td><td>Beta</td><td>Alfa</td><td>Beta</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>4.164</td><td>5.690</td><td rowspan="2">HOMO
</td><td rowspan="2">HOMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.546</td><td>1.784</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>3.068</td><td>3.904</td><td rowspan="2">LUMO
</td><td rowspan="2">LUMO
</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>1.534</td><td>1.952</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.080</td><td>-3.737</td><td rowspan="3">DOS
</td><td rowspan="3">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflik (λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.080</td><td>3.737</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>3.092</td><td>3.576</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td colspan="2">-167678.767
-167678.742
-167681.998</td><td colspan="2"></td></tr>
</table>

4.2.10 P-P-Ge üçlü yüklenmiş grafen

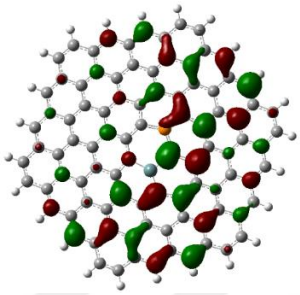
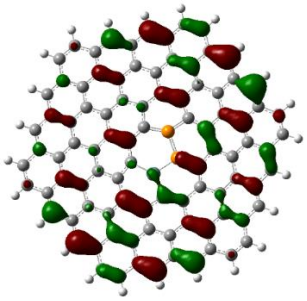
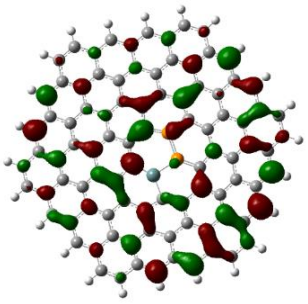
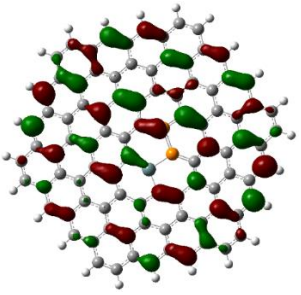
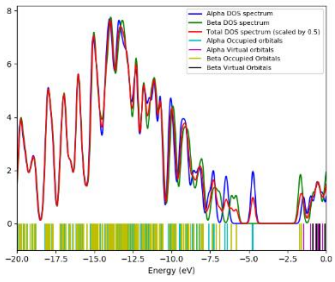
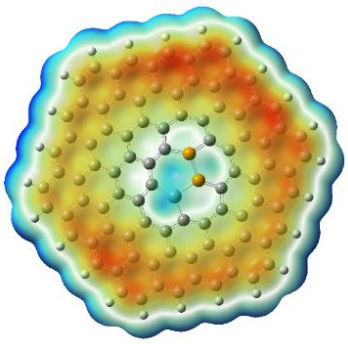
PPGe ve PGeP geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji PPGe kombinasyonundan elde edildi. P-P-Ge yüklü grafen yapısı çift yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Ge-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.70-1.71 Å, P-C arası bağ uzunluğu 1.66-1.64-1.60 Å olarak kaydedildi. Yapılan Ge ve P yüklü grafen çalışmalarında da Ge-C ve P-C arası bağlar literatürle uyumludur [112-114]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.41 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca P-P-Ge arası açı 104° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. P-P-Ge yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 850 ve 3221 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına P-P-Ge elementlerinin katılmasıdır. Şekil 4.18'de değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.18 : P-P-Ge yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

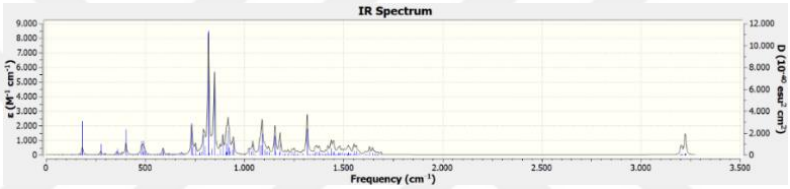
Çift yönlü spin değerine sahip olan P-P-Ge yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırıldı. Burda karşılaştırmanın daha etkili olabilmesi için çift yönlü spine sahip olan yapıda HLG değeri en yüksek olan seçildi. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden P-P-Ge yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.16'da gösterildiği gibi 4.100 eV olarak beta değeri alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına P-P-Ge elementlerinin eklenmesiyle azaldığı gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, P-P-Ge yüklü grafen yapısı için ise -3.76 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki artış elektron yoğunluluğunun artışını göstermektedir. Bu sonuç P-P-Ge yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası P elementinin 0.334 e, -0.349 e; Ge elementinin ise -0.096 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü 0.587 e olduğu için yükleme yapılan kısım açık renkte çevresi ise kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.16 : P-P-Ge yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2"></td><td colspan="4">P-P-Ge Yüklü Grafen Yapısı</td></tr>
<tr><td>Alfa</td><td>Beta</td><td>Alfa</td><td>Beta</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>4.707</td><td>5.812</td><td rowspan="2">HOMO
</td><td rowspan="2">HOMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.468</td><td>1.712</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>3.239</td><td>4.100</td><td rowspan="2">LUMO
</td><td rowspan="2">LUMO
</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>1.619</td><td>2.050</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.087</td><td>-3.762</td><td rowspan="3">DOS
</td><td rowspan="3">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflik (λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.087</td><td>3.762</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>2.943</td><td>3.452</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td colspan="2">-171815.791
-171815.765
-171819.056</td><td colspan="2"></td></tr>
</table>

4.2.11 P-P-Si üçlü yüklenmiş grafen

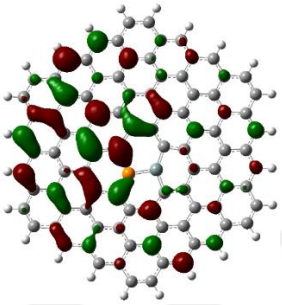
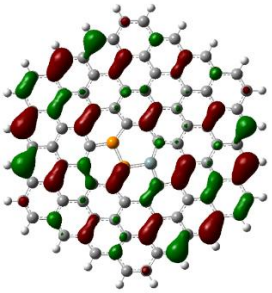
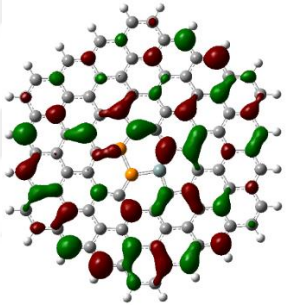
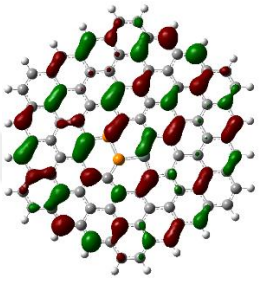
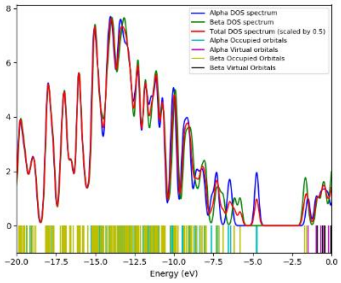
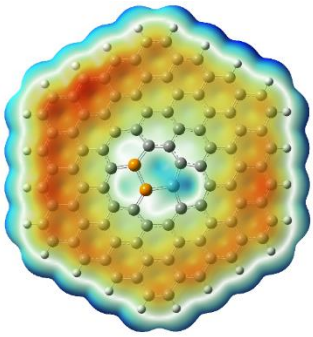
PPSi ve PSiP geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji PPSi kombinasyonundan elde edildi. P-P-Si yüklü grafen yapısı çift yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride P-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.66-1.64-1.61 Å, Si-C arası bağ uzunluğu 1.66-1.65 Å olarak kaydedildi. Yapılan P ve Si yüklü grafen çalışmalarında da P-C ve Si-C arası bağlar literatürle uyumludur [114,115]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.41 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca P-P-Si arası açı 106° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. P-P-Si yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 819 ve 3220 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına P-P-Si elementlerinin katılmasıdır. Şekil 4.19'da değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.19 : P-P-Si yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

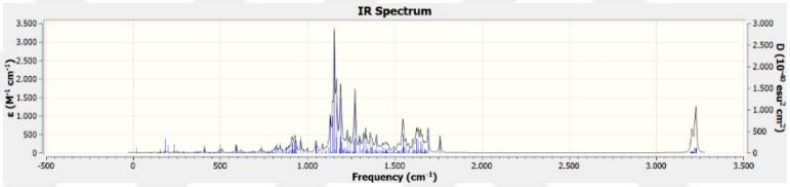
Çift yönlü spin değerine sahip olan P-P-Si yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırıldı. Burda karşılaştırmanın daha etkili olabilmesi için çift yönlü spine sahip olan yapıda HLG değeri en yüksek olan seçildi. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden P-P-Si yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.17'de gösterildiği gibi 4.084 eV olarak beta değeri alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına P-P-Si elementlerinin eklenmesiyle azaldığı gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, P-P-Si yüklü grafen yapısı için ise -3.76 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki artış elektron yoğunluluğunun artışını göstermektedir. Bu sonuç P-P-Si yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası P elementinin 0.318 e, 0.206 e; Si elementinin ise 0.314 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü 0.838 e olduğu için yükleme yapılan kısım açık renkte çevresi ise kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.17 : P-P-Si yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2"></td><td colspan="4">P-P-Si Yüklü Grafen Yapısı</td></tr>
<tr><td>Alfa</td><td>Beta</td><td>Alfa</td><td>Beta</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>4.719</td><td>5.801</td><td rowspan="2">HOMO
</td><td rowspan="2">HOMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.491</td><td>1.717</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>3.228</td><td>4.084</td><td rowspan="2">LUMO
</td><td rowspan="2">LUMO
</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>1.614</td><td>2.042</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.105</td><td>-3.760</td><td rowspan="3">DOS
</td><td rowspan="3">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflik (ʎ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.105</td><td>3.760</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>2.986</td><td>3.461</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td colspan="2">-123229.509
-123229.483
-123232.728</td><td colspan="2"></td></tr>
</table>

4.2.12 P-P-Al üçlü yüklenmiş grafen

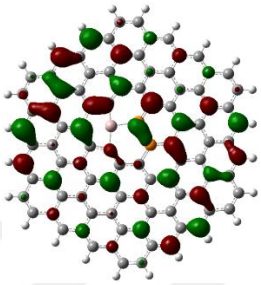
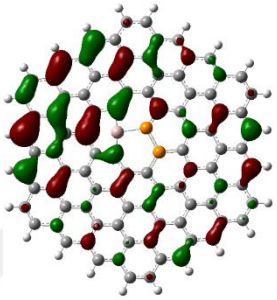
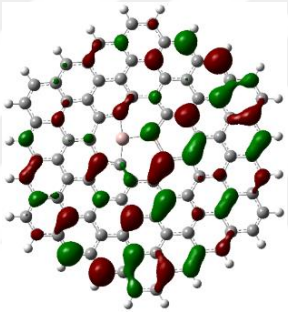
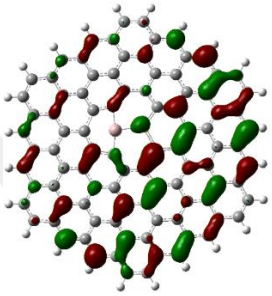
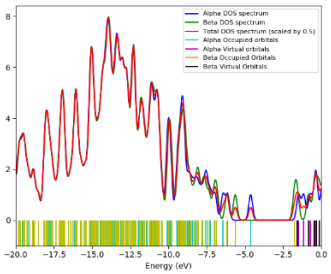
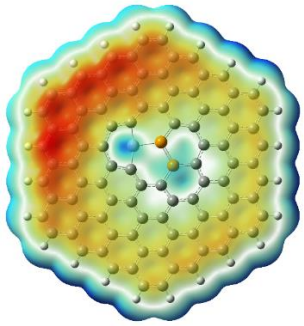
PPAl ve PAlP geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji PPAl kombinasyonundan elde edildi. P-P-Al yüklü grafen yapısı çift yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride P-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.65-1.64-1.66 Å, Al-C arası bağ uzunluğu 1.69-1.70 Å olarak kaydedildi. Yapılan P ve Al yüklü grafen çalışmalarında da P-C ve Al-C arası bağlar literatürle uyumludur [114,116-118]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.40 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca P-P-Al arası açı 110° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. P-P-Al yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 1153 ve 3220 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına P-P-Al elementlerinin katılmasıdır. Şekil 4.20'de değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.20 : P-P-Al yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

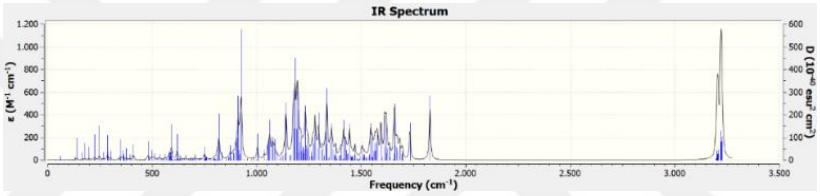
Çift yönlü spin değerine sahip olan P-P-Al yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırıldı. Burda karşılaştırmanın daha etkili olabilmesi için çift yönlü spine sahip olan yapıda HLG değeri en yüksek olan seçildi. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden P-P-Al yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.18'de gösterildiği gibi 3.904 eV olarak beta değeri alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına P-P-Al elementlerinin eklenmesiyle azaldığı gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, P-P-Al yüklü grafen yapısı için ise -3.74 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki artış elektron yoğunluluğunun artışını göstermektedir. Bu sonuç P-P-Al yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası P elementinin 0.235 e, 0.377 e; Al elementinin ise -0.061 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü 0.551 e olduğu için yükleme yapılan kısım açık renkte çevresi ise kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.18 : P-P-Al yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2"></td><td colspan="4">P-P-Al Yüklü Grafen Yapısı</td></tr>
<tr><td>Alfa</td><td>Beta</td><td>Alfa</td><td>Beta</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>4.614</td><td>5.689</td><td rowspan="2">HOMO
</td><td rowspan="2">HOMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.546</td><td>1.785</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>3.068</td><td>3.904</td><td rowspan="2">LUMO
</td><td rowspan="2">LUMO
</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>1.534</td><td>1.952</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.080</td><td>-3.737</td><td rowspan="3">DOS
</td><td rowspan="3">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflik (λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.080</td><td>3.737</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>3.091</td><td>3.576</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td colspan="2">-121949.300
-121949.275
-121952.601</td><td colspan="2"></td></tr>
</table>

4.2.13 Si-Si-Ga üçlü yüklenmiş grafen

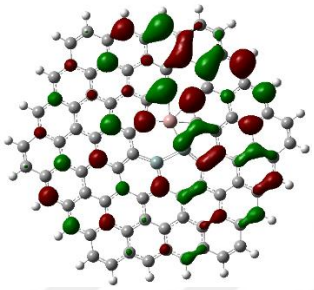
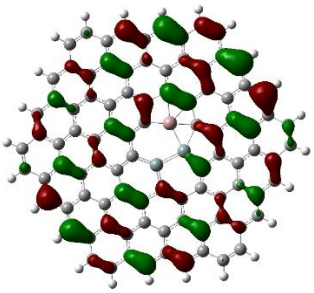
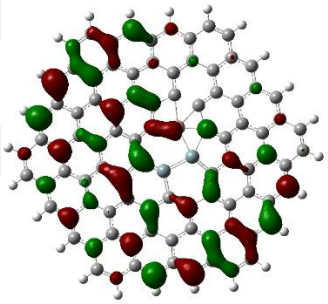
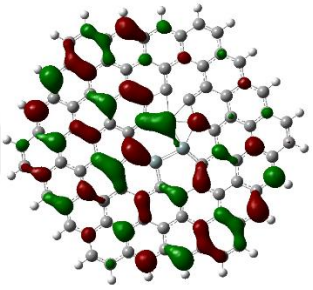
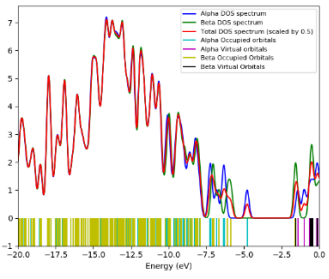
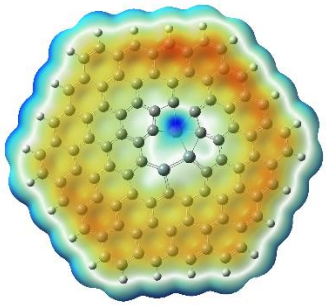
SiSiGa ve SiGaSi geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji SiSiGa kombinasyonundan elde edildi. Si-Si-Ga yüklü grafen yapısı çift yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Si-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.71-1.65-1.73 Å, Ga-C arası bağ uzunluğu 1.77-1.68 Å olarak kaydedildi. Yapılan Si ve Ga yüklü grafen çalışmalarında da Ga-C ve Si-C arası bağlar literatürle uyumludur [104,111,115]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.40 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Si-Si-Ga arası açı 89° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. Si-Si-Ga yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 927 ve 3221 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına Si-Si-Ga elementlerinin katılmasıdır. Şekil 4.21'de değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.21 : Si-Si-Ga yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

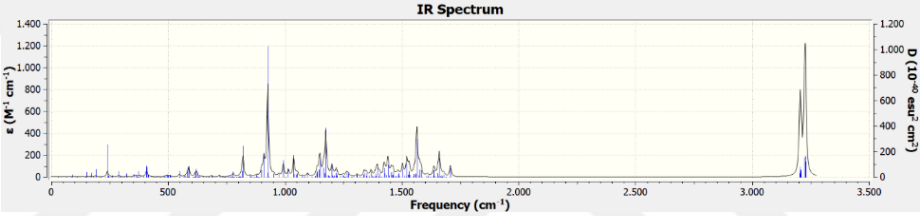
Çift yönlü spin değerine sahip olan Si-Si-Ga yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırıldı. Burda karşılaştırmanın daha etkili olabilmesi için çift yönlü spine sahip olan yapıda HLG değeri en yüksek olan seçildi. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Si-Si-Ga yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.19'da gösterildiği gibi 4.281 eV olarak beta değeri alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Si-Si-Ga elementlerinin eklenmesiyle azaldığı gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Si-Si-Ga yüklü grafen yapısı için ise -3.72 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki artış elektron yoğunluluğunun artışını göstermektedir. Bu sonuç Si-Si-Ga yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Si elementinin 0.271 e, 0.272 e; Ga elementinin ise -0.318 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü 0.225 e olduğu için yükleme yapılan kısım açık renkte çevresi ise kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.19 : Si-Si-Ga yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2"></td><td colspan="4">Si-Si-Ga Yüklü Grafen Yapısı</td></tr>
<tr><td>Alfa</td><td>Beta</td><td>Alfa</td><td>Beta</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>4.779</td><td>5.856</td><td rowspan="2">HOMO
</td><td rowspan="2">HOMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.417</td><td>1.575</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>3.362</td><td>4.281</td><td rowspan="2">LUMO
</td><td rowspan="2">LUMO
</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>1.681</td><td>2.140</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.098</td><td>-3.716</td><td rowspan="3">DOS
</td><td rowspan="3">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflik (λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.098</td><td>3.716</td></tr>
<tr><td>Elektrofilillik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>2.854</td><td>3.225</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td colspan="2">-164855.032
-164855.006
-164858.274</td><td colspan="2"></td></tr>
</table>

4.2.14 Si-Ge-Si üçlü yüklenmiş grafen

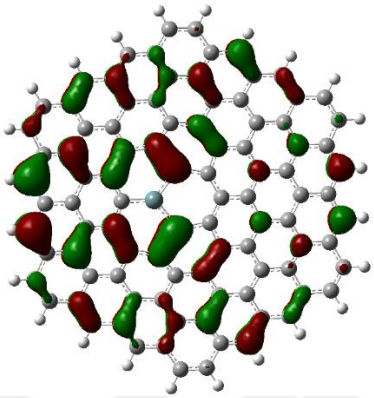
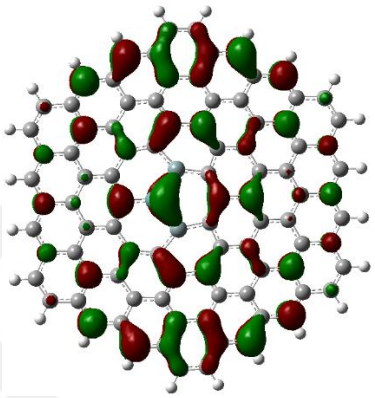
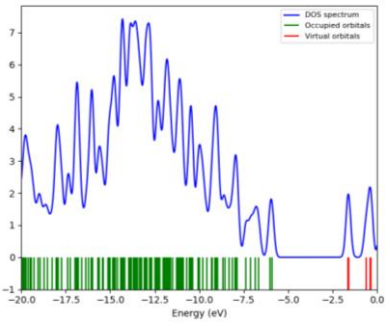
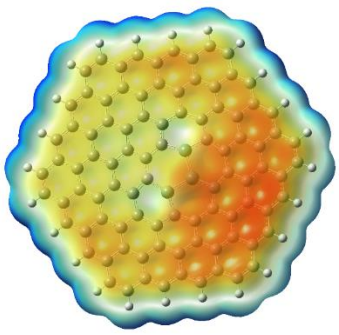
SiSiGe ve SiGeSi geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji SiGeSi kombinasyonundan elde edildi. Si-Ge-Si yüklü grafen yapısı tek yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Si-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.66-1.67 Å, Ge-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.67 Å olarak kaydedildi. Yapılan Ge ve Si yüklü grafen çalışmalarında da Ge-C ve Si-C arası bağlar literatürle uyumludur [112,113,115]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.41 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Si-Ge-Si arası açı 104° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. Si-Ge-Si yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 926 ve 3222 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına iki farklı tip elementin katılmasıdır. Şekil 4.22'de değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.22 : Si-Ge-Si yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

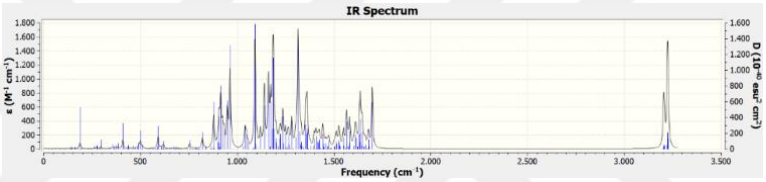
Si-Ge-Si yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olması tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Si-Ge-Si yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.20'de gösterildiği gibi 4.263 eV alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Si-Ge-Si elementlerinin eklenmesiyle düştüğü gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Si-Ge-Si yüklü grafen yapısı için ise -3.76 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki artış elektron yoğunluluğunun artışını göstermektedir. Bu sonuç Si-Ge-Si yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Si elementinin 0.367 e, 0.367 e; Ge elementinin ise -0.198 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü 0.536 e olduğu için yükleme yapılan kısım açık renkte çevresi ise kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.20 : Si-Ge-Si yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2"></td><td colspan="3">Si-Ge-Si Yüklü Grafen Tabakası</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>5.895</td><td rowspan="4">HOMO
</td><td rowspan="4">LUMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.632</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>4.263</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>2.132</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.764</td><td rowspan="4">DOS

</td><td rowspan="4">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflk (λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.764</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>3.323</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td>-168993.92
-168993.90
-168997.12</td></tr>
</table>

4.2.15 Si-P-Si üçlü yüklenmiş grafen

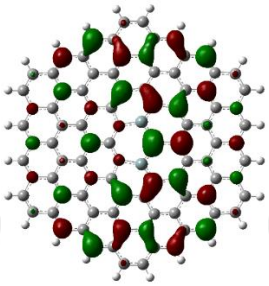
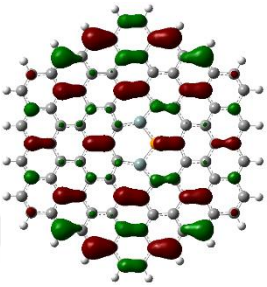
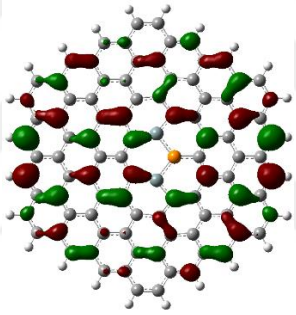
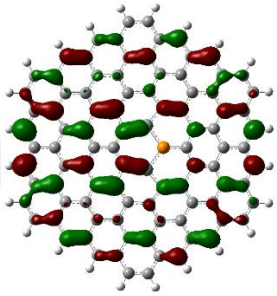
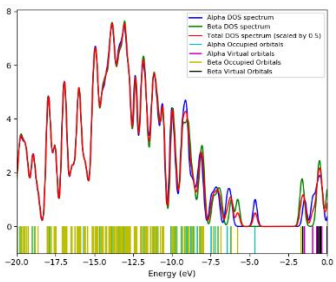
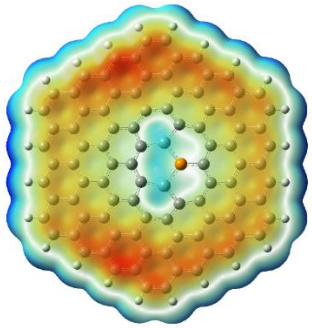
SiSiP ve SiPSi geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji SiPSi kombinasyonundan elde edildi. Si-P-Si yüklü grafen yapısı çift yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Si-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.66-1.67 Å, P-C arası bağ uzunluğu 1.62 Å olarak kaydedildi. Yapılan Si ve P yüklü grafen çalışmalarında da Si-C ve P-C arası bağlar literatürle uyumludur [114,115]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.41 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Si-P-Si arası açı 105° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. Si-P-Si yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 1092, 1315 ve 3222 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına Si-P-Si elementlerinin katılmasıdır. Şekil 4.23'te değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.23 : Si-P-Si yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

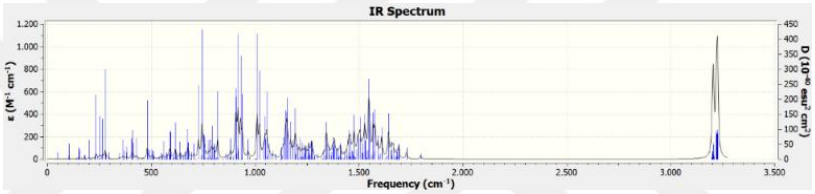
Çift yönlü spin değerine sahip olan Si-P-Si yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırıldı. Burda karşılaştırmanın daha etkili olabilmesi için çift yönlü spine sahip olan yapıda HLG değeri en yüksek olan seçildi. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Si-P-Si yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.21'de gösterildiği gibi 4.082 eV olarak beta değeri alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Si-P-Si elementlerinin eklenmesiyle azaldığı gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Si-P-Si yüklü grafen yapısı için ise -3.72 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki artış elektron yoğunluluğunun artışını göstermektedir. Bu sonuç Si-P-Si yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Si elementinin 0.296 e, 0.297 e; P elementinin ise 0.182 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü 0.775 e olduğu için yükleme yapılan kısım açık renkte çevresi ise kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.21 : Si-P-Si yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2"></td><td colspan="4">Si-P-Si Yüklü Grafen Yapısı</td></tr>
<tr><td>Alfa</td><td>Beta</td><td>Alfa</td><td>Beta</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>4.639</td><td>5.760</td><td rowspan="2">HOMO
</td><td rowspan="2">HOMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.452</td><td>1.678</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>3.187</td><td>4.082</td><td rowspan="2">LUMO
</td><td rowspan="2">LUMO
</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>1.452</td><td>2.041</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.045</td><td>-3.719</td><td rowspan="3">DOS
</td><td rowspan="3">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflik (λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.045</td><td>3.719</td></tr>
<tr><td>Elektrofilillik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>2.910</td><td>3.388</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td colspan="2">-121819.473
-121819.448
-121822.739</td><td colspan="2"></td></tr>
</table>

4.2.16 Si-Si-Al üçlü yüklenmiş grafen

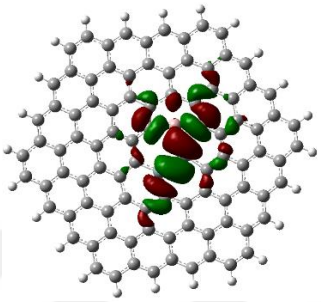
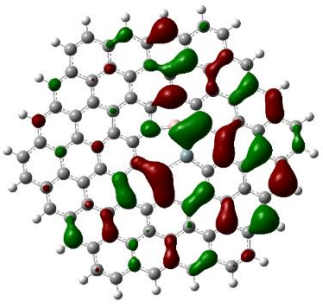
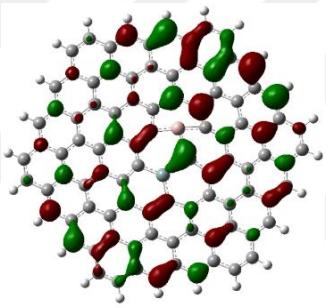
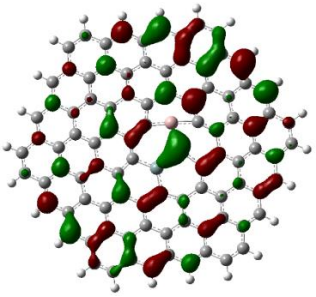
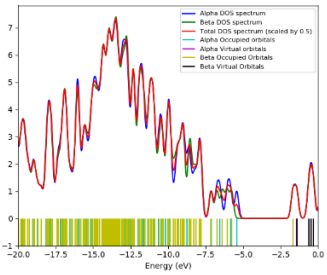
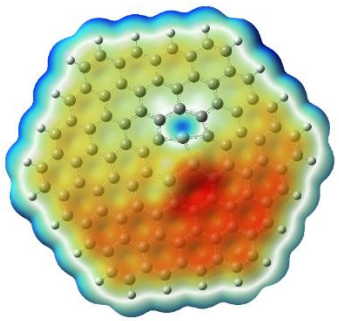
SiSiAl ve SiAlSi geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji SiSiAl kombinasyonundan elde edildi. Si-Si-Al yüklü grafen yapısı çift yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Si-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.67-1.71 Å, Al-C arası bağ uzunluğu 1.70 Å olarak kaydedildi. Yapılan Si ve Al yüklü grafen çalışmalarında da Si-C ve Al-C arası bağlar literatürle uyumludur [115,116-118]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.40 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Si-Si-Al arası açı 101° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. Si-Si-Al yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 744, 1009 ve 3222 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına Si-Si-Al elementlerinin katılmasıdır. Şekil 4.24'te değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.24 : Si-Si-Al yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

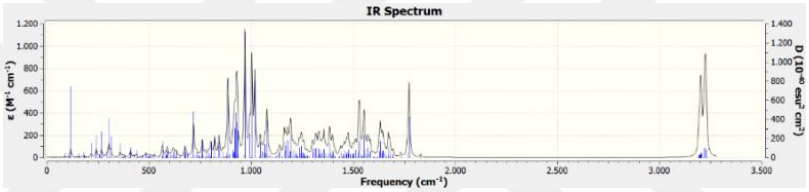
Çift yönlü spin değerine sahip olan Si-Si-Al yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırıldı. Burda karşılaştırmanın daha etkili olabilmesi için çift yönlü spine sahip olan yapıda HLG değeri en yüksek olan seçildi. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Si-Si-Al yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.22'de gösterildiği gibi 4.095 eV olarak beta değeri alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Si-Si-Al elementlerinin eklenmesiyle azaldığı gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Si-Si-Al yüklü grafen yapısı için ise -3.72 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki artış elektron yoğunluluğunun artışını göstermektedir. Bu sonuç Si-Si-Al yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Si elementinin 0.207 e, 0.154 e; Al elementinin ise -0.176 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü 0.185 e olduğu için yükleme yapılan kısım açık renkte çevresi ise kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.22 : Si-Si-Al yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2"></td><td colspan="4">Si-Si-Al Yüklü Grafen Yapısı</td></tr>
<tr><td>Alfa</td><td>Beta</td><td>Alfa</td><td>Beta</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>5.419</td><td>5.764</td><td rowspan="2">HOMO
</td><td rowspan="2">HOMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.666</td><td>1.669</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>3.753</td><td>4.095</td><td rowspan="2">LUMO
</td><td rowspan="2">LUMO
</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>1.876</td><td>2.047</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.543</td><td>-3.717</td><td rowspan="3">DOS
</td><td rowspan="3">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflik (λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.543</td><td>3.717</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>3.345</td><td>3.374</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td colspan="2">-119125.428
-119125.403
-119128.654</td><td colspan="2"></td></tr>
</table>

4.2.17 Al-Al-Ga üçlü yüklenmiş grafen

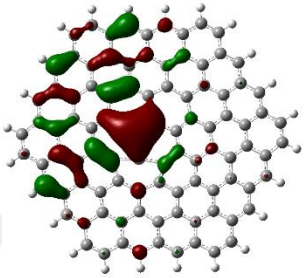
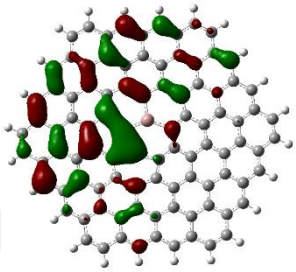
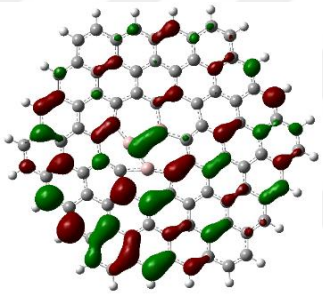
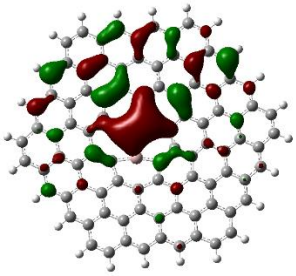
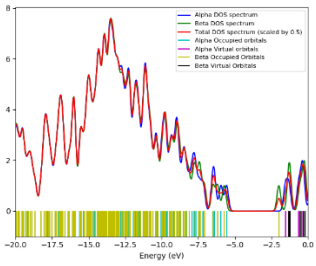
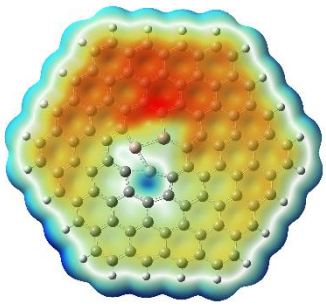
AlAlGa ve AlGaAl geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji AlAlGa kombinasyonundan elde edildi. Al-Al-Ga yüklü grafen yapısı çift yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Al-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.78-2.13-1.88 Å, Ga-C arası bağ uzunluğu 1.80-1.85 Å olarak kaydedildi. Yapılan Al ve Ga yüklü grafen çalışmalarında da Al-C ve Ga-C arası bağlar literatürle uyumludur [104,111,116-118]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.39 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Al-Al-Ga arası açı 77° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. Al-Al-Ga yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 968, 1773 ve 3223 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına Al-Al-Ga elementlerinin katılmasıdır. Şekil 4.25'te değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.25 : Al-Al-Ga yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

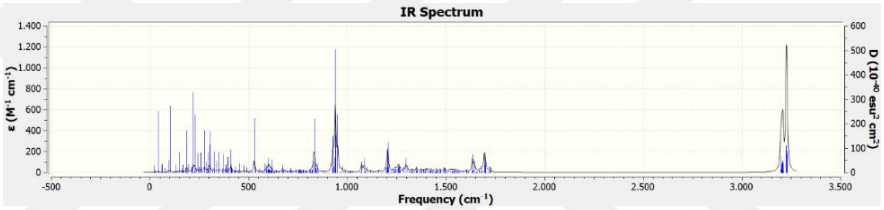
Çift yönlü spin değerine sahip olan Al-Al-Ga yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırıldı. Burda karşılaştırmanın daha etkili olabilmesi için çift yönlü spine sahip olan yapıda HLG değeri en yüksek olan seçildi. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Al-Al-Ga yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.23'te gösterildiği gibi 4.026 eV olarak alfa değeri alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Al-Al-Ga elementlerinin eklenmesiyle azaldığı gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Al-Al-Ga yüklü grafen yapısı için ise -3.55 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki azalış elektron yoğunluluğunun azaldığını göstermektedir. Bu sonuç Al-Al-Ga yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Al elementinin 0.107 e, -0.087 e; Ga elementinin ise -0.096 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü -0.076 e olduğu için yükleme yapılan kısım kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.23 : Al-Al-Ga yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2"></td><td colspan="4">Al-Al-Ga Yüklü Grafen Yapısı</td></tr>
<tr><td>Alfa</td><td>Beta</td><td>Alfa</td><td>Beta</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>5.559</td><td>5.724</td><td rowspan="2">HOMO
</td><td rowspan="2">HOMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.533</td><td>1.987</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>4.026</td><td>3.857</td><td rowspan="2">LUMO
</td><td rowspan="2">LUMO
</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>2.013</td><td>1.928</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.546</td><td>-3.855</td><td rowspan="4">DOS
</td><td rowspan="4">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflik (λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.546</td><td>3.855</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>3.123</td><td>3.854</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td colspan="2">-162294.197
-162294.120
-162297.428</td></tr>
</table>

4.2.18 Al-Al-Ge üçlü yüklenmiş grafen

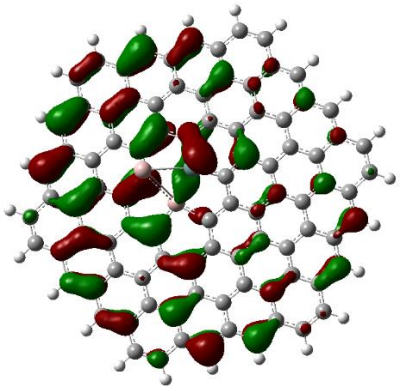
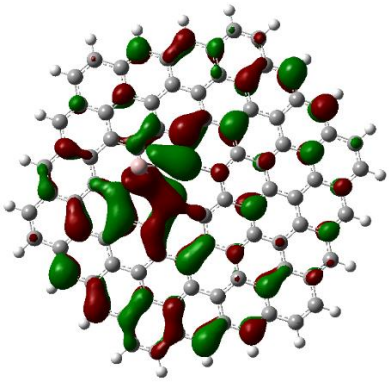
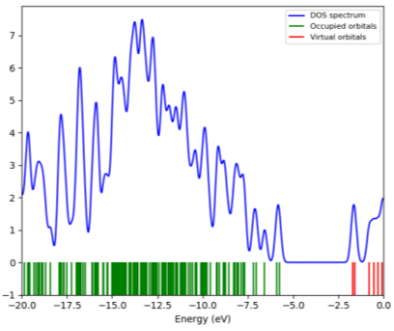
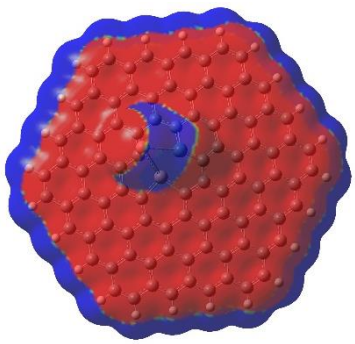
AlAlGe ve AlGeAl geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji AlAlGe kombinasyonundan elde edildi. Al-Al-Ge yüklü grafen yapısı tek yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Al-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.90-2.00 Å, Ge-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.87 Å olarak kaydedildi. Yapılan Al ve Ge yüklü grafen çalışmalarında da Al-C ve Ge-C arası bağlar literatürle uyumludur [112,113,116-118]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.42 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Al-Al-Ge arası açı 79° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. Al-Al-Ge yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 941 ve 3226 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına iki farklı tip elementin katılmasıdır. Şekil 4.26'da değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.26 : Al-Al-Ge yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

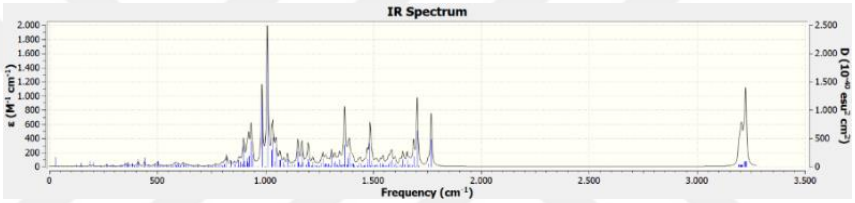
Al-Al-Ge yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olması tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Al-Al-Ge yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.24'te gösterildiği gibi 4.059 eV alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Al-Al-Ge elementlerinin eklenmesiyle düştüğü gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Al-Al-Ge yüklü grafen yapısı için ise -3.73 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki artış elektron yoğunluluğunun artışını göstermektedir. Bu sonuç Al-Al-Ge yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Al elementinin 0.416 e, 0.224 e; Ge elementinin ise -0.150 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü 0.490 e olduğu için yükleme yapılan kısım açık renkte çevresi ise kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.24 : Al-Al-Ge yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

		Al-Al-Ge Yüklü Grafen Tabakası		
I	−εHOMO	5.761	**HOMO** 	**LUMO** 
A	−εLUMO	1.702		
HLG	HOMO-LUMO	4.059		
Kimyasal Sertlik(η)	(I – A) /2	2.030		
Kimyasal Potansiyel (μ)	−(I+A)/2	-3.731	**DOS** 	**ESP** 
Elektronegatiflik (Λ)	(I + A)/2	3.731		
Elektrofililik (ω)	$\frac{\mu^2}{2\eta}$	3.430		
Enerji	E G H	-166442.40 -166442.38 -166445.97		

4.2.19 Al-Al-P üçlü yüklenmiş grafen

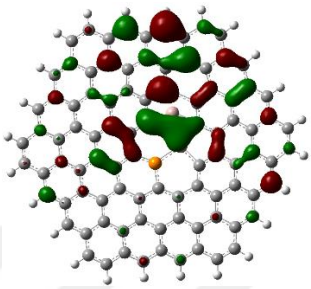
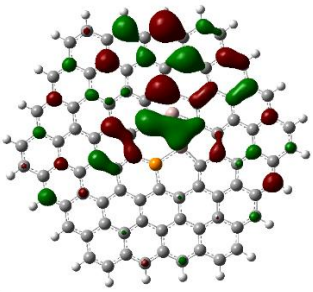
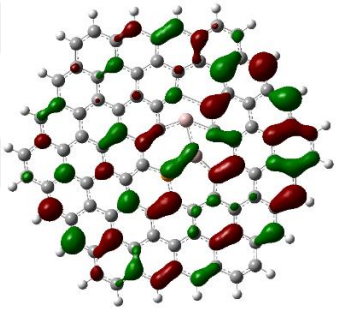
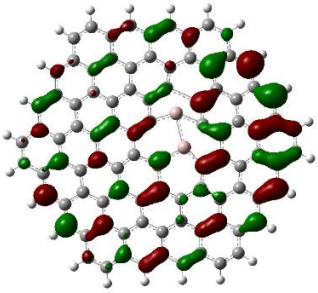
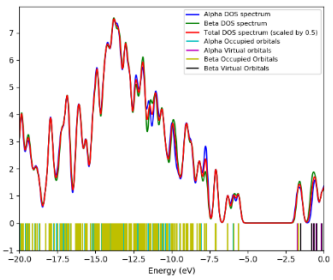
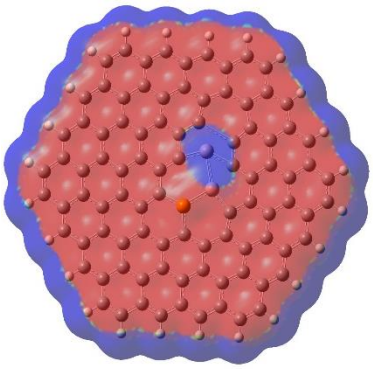
AlAlP ve AlPAl geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji AlAlP kombinasyonundan elde edildi. Al-Al-P yüklü grafen yapısı çift yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Al-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.78-1.79-1.93 Å, P-C arası bağ uzunluğu 1.68-1.69 Å olarak kaydedildi. Yapılan Al ve P yüklü grafen çalışmalarında da Al-C ve P-C arası bağlar literatürle uyumludur [114,116-118]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.41 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Al-Al-P arası açı 109° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. Al-Al-P yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 1003 ve 3222 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına Al-Al-P elementlerinin katılmasıdır. Şekil 4.27'de değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.27 : Al-Al-P yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

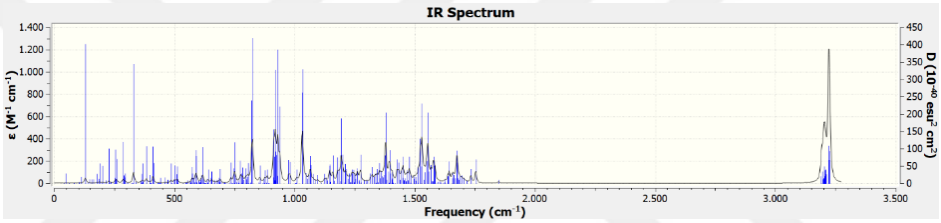
Çift yönlü spin değerine sahip olan Al-Al-P yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırıldı. Burda karşılaştırmanın daha etkili olabilmesi için çift yönlü spine sahip olan yapıda HLG değeri en yüksek olan seçildi. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Al-Al-P yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.25'te gösterildiği gibi 3.918 eV olarak beta değeri alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Al-Al-P elementlerinin eklenmesiyle azaldığı gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Al-Al-P yüklü grafen yapısı için ise -3.64 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki azalma elektron yoğunluluğunun azaldığını göstermektedir. Bu sonuç Al-Al-P yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Al elementinin -0.220 e, 0.020 e; P elementinin ise 0.326 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü 0.126 e olduğu için yükleme yapılan kısım açık renkte çevresi ise kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.25 : Al-Al-P yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2"></td><td colspan="4">Al-Al-P Yüklü Grafen Yapısı</td></tr>
<tr><td>Alfa</td><td>Beta</td><td>Alfa</td><td>Beta</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>5.607</td><td>5.599</td><td rowspan="2">HOMO
</td><td rowspan="2">HOMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.734</td><td>1.681</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>3.873</td><td>3.918</td><td rowspan="2">LUMO
</td><td rowspan="2">LUMO
</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>1.937</td><td>1.959</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.671</td><td>-3.640</td><td rowspan="3">DOS
</td><td rowspan="3">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflik (λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.671</td><td>3.640</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>3.479</td><td>3.382</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td colspan="2">-119258.193
-119258.167
-119261.439</td></tr>
</table>

4.2.20 Al-Al-Si üçlü yüklenmiş grafen

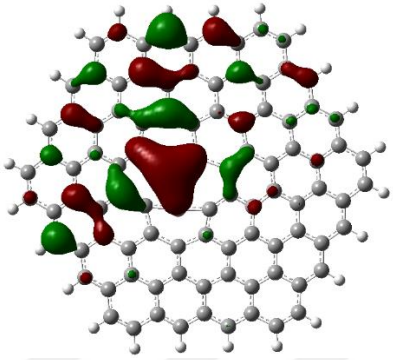
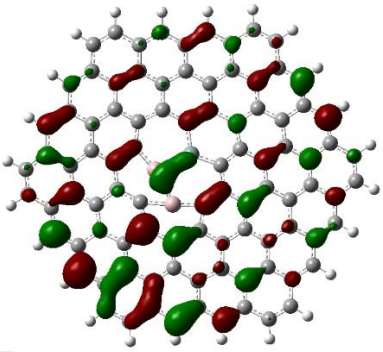
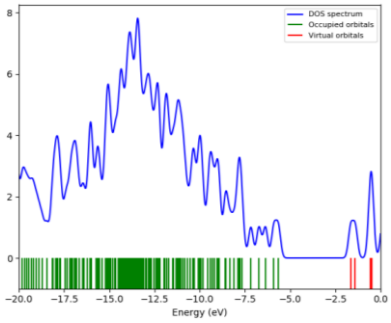
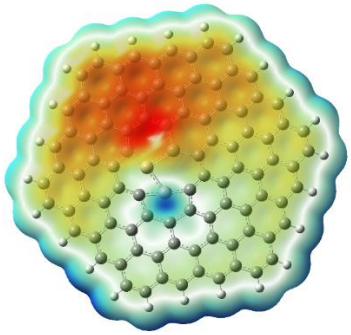
AlAlSi ve AlSiAl geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji AlAlSi kombinasyonundan elde edildi. Al-Al-Si yüklü grafen yapısı tek yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Al-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.68-1.76-1.91 Å, Si-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.72-1.77 Å olarak kaydedildi. Yapılan Al ve Si yüklü grafen çalışmalarında da Al-C ve Si-C arası bağlar literatürle uyumludur [115-118]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.40 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Al-Al-Si arası açı 87° bulunmuştur. Bu değer de litaratürle uygunluk göstermektedir. Al-Al-Si yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 825 ve 3221 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına iki farklı tip elementin katılmasıdır. Şekil 4.28'de değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.28 : Al-Al-Si yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

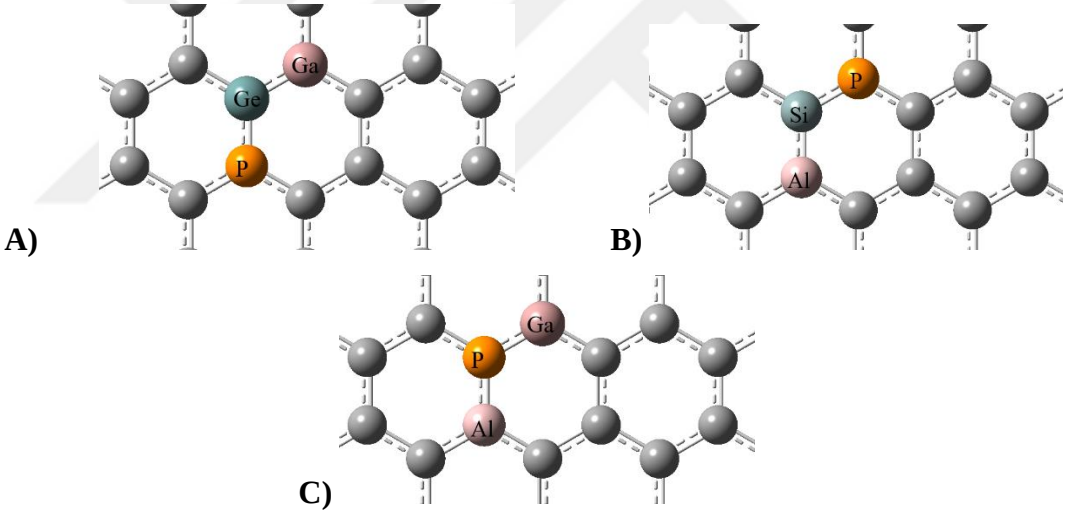
Al-Al-Si yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olması tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Al-Al-Si yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.26'da gösterildiği gibi 3.999 eV alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Al-Al-Si elementlerinin eklenmesiyle düştüğü gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Al-Al-Si yüklü grafen yapısı için ise -3.65 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki azalma elektron yoğunluluğunun azaldığını göstermektedir. Bu sonuç Al-Al-Si yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Al elementinin -0.231 e, -0.020 e; Si elementinin ise 0.231 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü -0.020 e olduğu için yükleme yapılan kısım kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.26 : Al-Al-Si yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2"></td><td colspan="3">Al-Al-Si Yüklü Grafen Tabakası</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>5.648</td><td rowspan="4">HOMO
</td><td rowspan="4">LUMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.649</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>3.999</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>1.999</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.649</td><td rowspan="4">DOS

</td><td rowspan="4">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflk (Λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.649</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>3.329</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td>-117845.60
-117845.58
-117848.81</td></tr>
</table>

4.3 Üç Tip Atom Yüklü Grafen

Tez kapsamında grafen yapısına eklenen Ga, Ge, Al, P, Si elementlerinin üçlü kombinasyonlarında meydana getirdiği değişiklikler üzerine yoğunlaşıldı. Son olarak, grafen yapısında meydana gelecek üçlü boşluğun herbirine birbirinden farklı element gelme ihtimali değerlendirildi. Grafen yapılarına eklenen iki farklı atom ile birlikte 10 farklı kombinasyon elde edilmiş oldu. Bu kombinasyonlarda X-Y-Z, X-Z-Y ve Y-X-Z konumlanması dikkate alınıp her kombinasyon için düşük enejili durum ele alındı. Bu kombinasyonlarda Z-Y-X, Y-Z-X ve Z-X-Y ele aldıklarımızın simetriği olduğu için ve karbon halkasına yerleştirileceği için alınan kombinasyonlarla aynı sonucu vereceği öngörüldü. Öncelikli olarak, yüklenen atomlarla elde edilen grafen yapılarının spin değerlerinin bulunması için SPE hesapları yapıldı. Yapılar için uygun spin değerleri sonrasında geometriler optimize edildi. Elde edilen yapıların özellikleri ve literatür araştırmaları göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir.

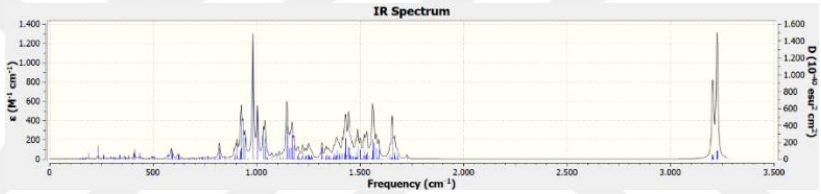


Şekil 4.29 : Üç tip element yüklü grafen kombinasyonlarının optimizasyon sonrası örnek geometrileri.

Elde edilen tüm geometrilerin özellikleri belirlenip, saf grafen yapısıyla karşılaştırıldı. Artan ve azalan özellikler yapılara farklı uygulama alanları için uygunluk sağlamakta. Bu nedenle grafen yapısının elektronik, optik aletlerde kullanabilirliğini arttırmak için elektronegatiflik, elektriksel iletkenlik, kimyasal sertlik gibi özelliklerinin güçlendirilmesi hedeflendi.

4.3.1 Ga-P-Ge üçlü yüklenmiş grafen

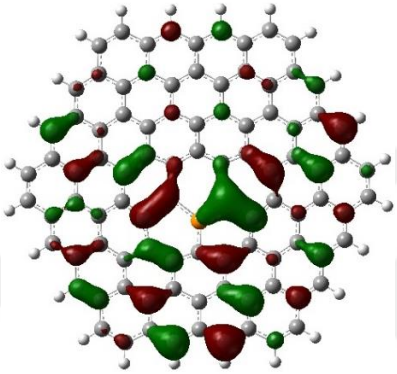
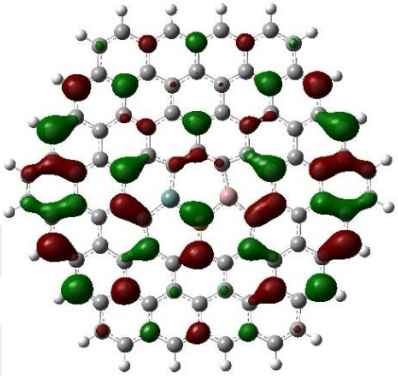
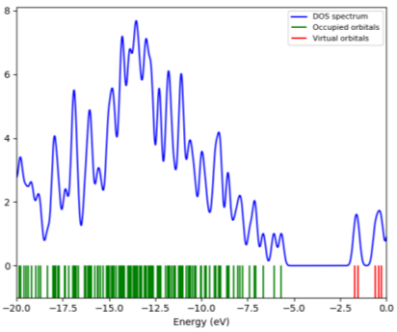
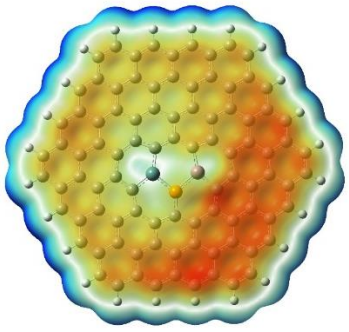
GaGeP, GaPGe ve GeGaP geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji GaPGe kombinasyonundan elde edildi. Ga-P-Ge yüklü grafen yapısı tek yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Ga-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.72-1.73 Å, Ge-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.71-1.73 Å, P-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.60 Å olarak kaydedildi. Yapılan Ga, Ge ve P yüklü grafen çalışmalarında da Ga-C, Ge-C ve P-C arası bağlar literatürle uyumludur [104,111-114]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.40 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Ga-P-Ge arası açı 100° bulunmuştur. Ga-P-Ge yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 983 ve 3221 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına üç farklı tip elementin katılmasıdır. Şekil 4.30'da değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.30 : Ga-P-Ge yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

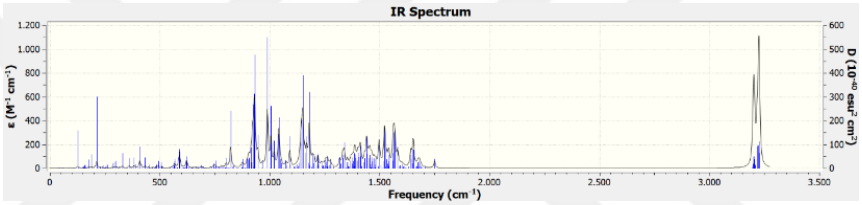
Ga-P-Ge yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olması tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Ga-P-Ge yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.27'de gösterildiği gibi 3.980 eV alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Ga-P-Ge elementlerinin eklenmesiyle düştüğü gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Ga-P-Ge yüklü grafen yapısı için ise -3.67 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki azalma elektron yoğunluluğunun azaldığını göstermektedir. Bu sonuç Al-Al-Si yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Ga elementinin -0.388 e, P elementinin 0.467 e, Ge elementinin ise -0.097 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü -0.018 e olduğu için yükleme yapılan kısım kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.27 : Ga-P-Ge yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2"></td><td colspan="3">Ga-P-Ge Yüklü Grafen Tabakası</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>5.678</td><td rowspan="4">HOMO
</td><td rowspan="4">LUMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.699</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>3.980</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>1.990</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.689</td><td rowspan="4">DOS

</td><td rowspan="4">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflk (λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.689</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>3.418</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td>-214854.87
-214854.85
-214858.03</td></tr>
</table>

4.3.2 Ga-Ge-Si üçlü yüklenmiş grafen

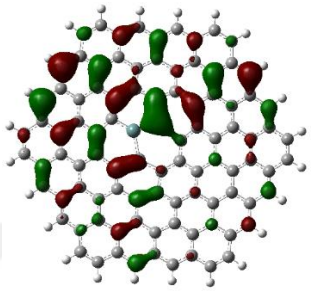
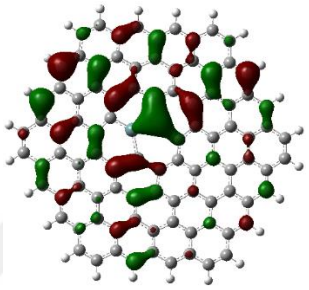
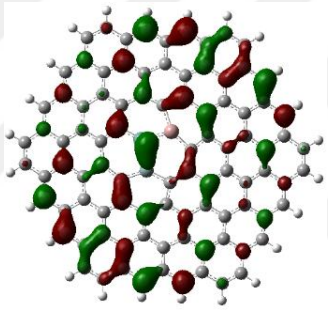
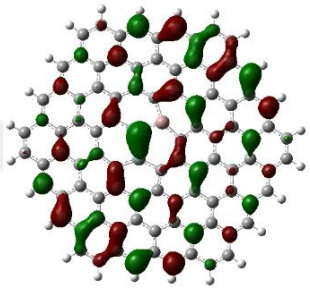
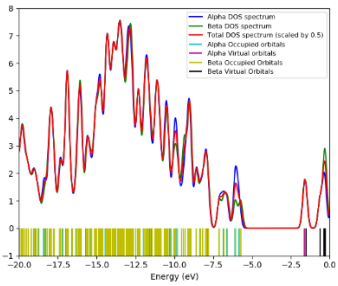
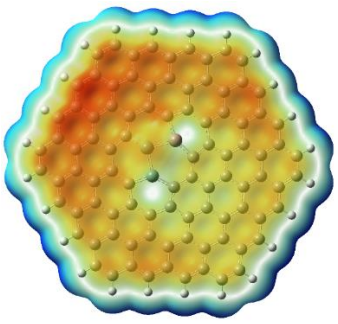
GaGeSi, GaSiGe ve GeGaSi geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji GaGeSi kombinasyonundan elde edildi. Ga-Ge-Si yüklü grafen yapısı çift yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Ga-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.76-1.70 Å, Ge-C arası bağ uzunluğu 1.67 Å, Si-C arası bağ uzunluğu 1.68-1.70 Å olarak kaydedildi. Yapılan Ga, Ge ve Si yüklü grafen çalışmalarında da Ga-C, Ge-C ve Si-C arası bağlar literatürle uyumludur [104,111-113,115]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.38 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Ga-Ge-Si arası açı 94° bulunmuştur. Ga-Ge-Si yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 989 ve 3223 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına Ga-Ge-Si elementlerinin katılmasıdır. Şekil 4.31'de değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.31 : Ga-Ge-Si yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

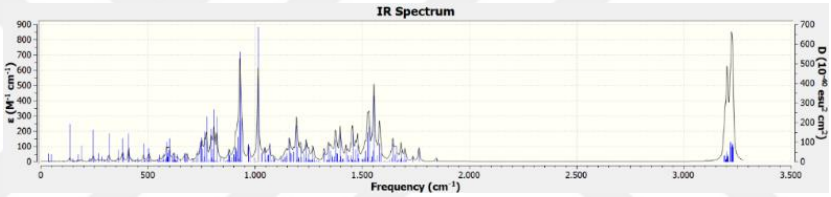
Çift yönlü spin değerine sahip olan Ga-Ge-Si yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırıldı. Burda karşılaştırmanın daha etkili olabilmesi için çift yönlü spine sahip olan yapıda HLG değeri en yüksek olan seçildi. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Ga-Ge-Si yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.28'de gösterildiği gibi 4.202 eV olarak alfa değeri alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Ga-Ge-Si elementlerinin eklenmesiyle azaldığı gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Ga-Ge-Si yüklü grafen yapısı için ise -3.74 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki artış elektron yoğunluluğunun arttığını göstermektedir. Bu sonuç Ga-Ge-Si yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Ga elementinin -0.232 e, Ge elementinin -0.073 e, Si elementinin ise 0.397 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü 0.092 e olduğu için yükleme yapılan kısım açık renkte çevresi ise kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.28 : Ga-Ge-Si yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2"></td><td colspan="4">Ga-Ge-Si Yüklü Grafen Yapısı</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td><td>Alfa</td><td>Beta</td><td>Alfa</td><td>Beta</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>5.845</td><td>5.725</td><td rowspan="2">HOMO
</td><td rowspan="2">HOMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.643</td><td>1.653</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>4.202</td><td>4.072</td><td rowspan="2">LUMO
</td><td rowspan="2">LUMO
</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>2.101</td><td>1.652</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.744</td><td>-3.689</td><td rowspan="3">DOS
</td><td rowspan="3">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflik (Λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.744</td><td>3.689</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>3.335</td><td>3.341</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td colspan="2">-213442.356
213442.331
-213445.560</td><td colspan="2"></td></tr>
</table>

4.3.3 Ge-Ga-Al üçlü yüklenmiş grafen

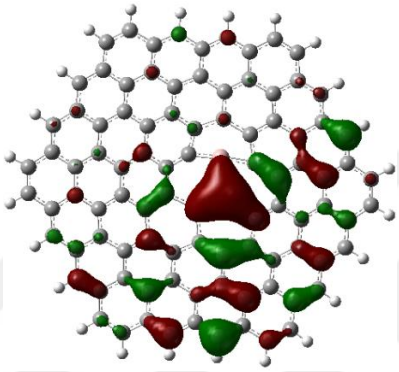
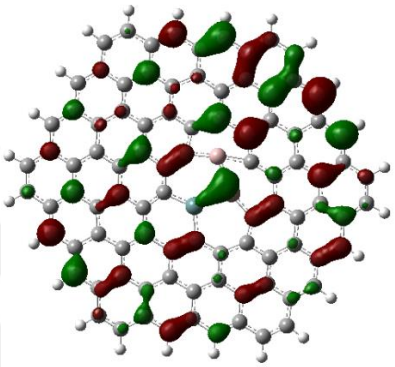
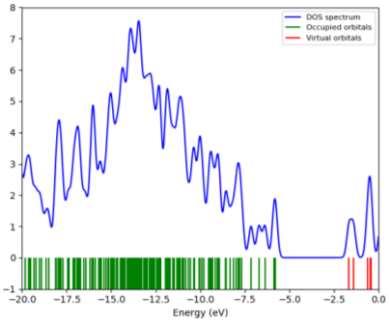
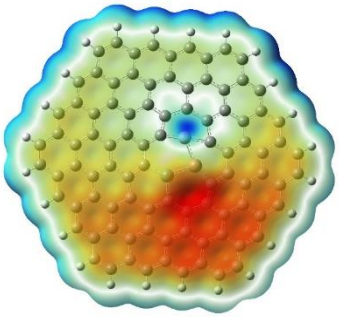
GaGeAl, GaAlGe ve GeGaAl geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji GeGaAl kombinasyonundan elde edildi. Ge-Ga-Al yüklü grafen yapısı tek yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Ga-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.75-1.79 Å, Ge-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.70-1.95 Å, Al-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.68 Å olarak kaydedildi. Yapılan Ga, Ge ve Al yüklü grafen çalışmalarında da Ga-C, Ge-C ve Al-C arası bağlar literatürle uyumludur [104,111-113,116-118]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.39 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Ge-Ga-Al arası açı 89° bulunmuştur. Ge-Ga-Al yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 926, 1014 ve 3221 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına üç farklı tip elementin katılmasıdır. Şekil 4.32'de değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.32 : Ge-Ga-Al yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

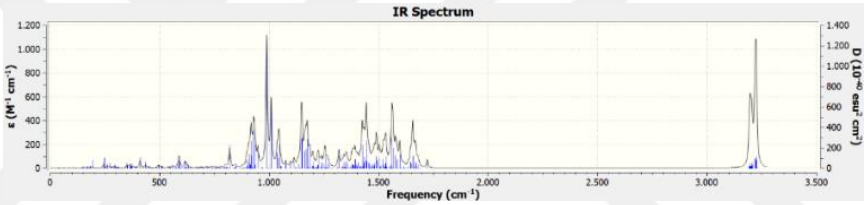
Ge-Ga-Al yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olması tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Ge-Ga-Al yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.29'da gösterildiği gibi 4.117 eV alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Ge-Ga-Al elementlerinin eklenmesiyle düştüğü gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Ge-Ga-Al yüklü grafen yapısı için ise -3.71 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki artış elektron yoğunluluğunun arttığını göstermektedir. Bu sonuç Ge-Ga-Al yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Ge elementinin 0.074 e, Ga elementinin -0.466 e, Al elementinin ise 0.017 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü -0.375 e olduğu için yükleme yapılan kısım kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.29 : Ge-Ga-Al yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2"></td><td colspan="3">Ge-Ga-Al Yüklü Grafen Tabakası</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>5.770</td><td rowspan="4">HOMO
</td><td rowspan="4">LUMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.653</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>4.117</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>2.058</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.711</td><td rowspan="4">DOS
</td><td rowspan="4">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflik (λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.711</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>3.346</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td>-212163.64
-212163.62
-212166.90</td></tr>
</table>

4.3.4 Ga-P-Si üçlü yüklenmiş grafen

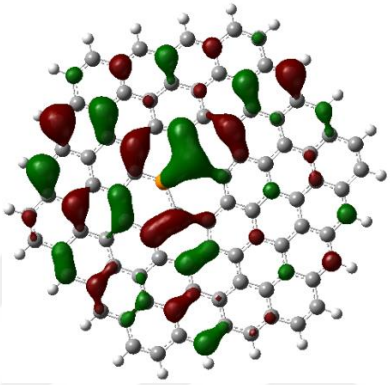
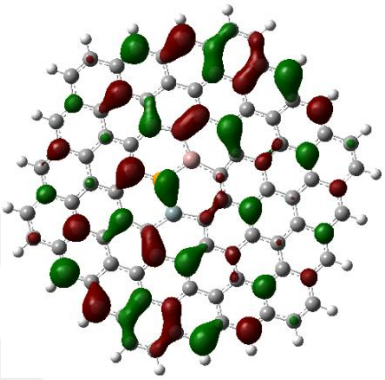
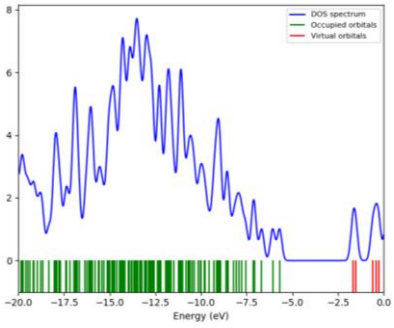
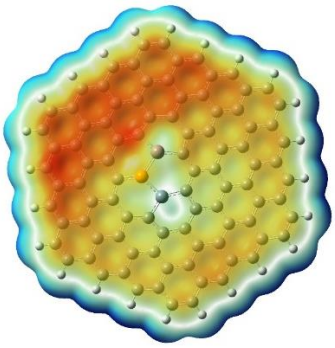
GaPSi, GaSiP ve PGaSi geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji GaPSi kombinasyonundan elde edildi. Ga-P-Si yüklü grafen yapısı tek yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Ga-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.72-1.73 Å, P-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.60 Å, Si-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.67-1.68 Å olarak kaydedildi. Yapılan Ga, P ve Si yüklü grafen çalışmalarında da Ga-C, P-C ve Si-C arası bağlar literatürle uyumludur [104,111,114,115]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.40 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Ga-P-Si arası açı 102° bulunmuştur. Ga-P-Si yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 989 ve 3222 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına üç farklı tip elementin katılmasıdır. Şekil 4.33'te değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.33 : Ga-P-Si yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

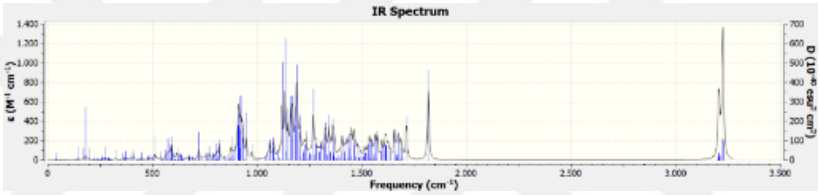
Ga-P-Si yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olması tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Ga-P-Si yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.30'da gösterildiği gibi 4.045 eV alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Ga-P-Si elementlerinin eklenmesiyle düştüğü gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Ga-P-Si yüklü grafen yapısı için ise -3.68 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki azalma elektron yoğunluluğunun azaldığını göstermektedir. Bu sonuç Ga-P-Si yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Ga elementinin -0.311 e, P elementinin 0.309 e, Si elementinin ise 0.299 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü 0.297 e olduğu için yükleme yapılan kısım açık renkte çevresi ise kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.30 : Ga-P-Si yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2"></td><td colspan="3">Ga-P-Si Yüklü Grafen Tabakası</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>5.698</td><td rowspan="4">HOMO
</td><td rowspan="4">LUMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.653</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>4.045</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>2.023</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.675</td><td rowspan="4">DOS

</td><td rowspan="4">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflk (λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.675</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>3.339</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td>-166268.27
-166268.24
-166271.46</td></tr>
</table>

4.3.5 P-Ga-Al üçlü yüklenmiş grafen

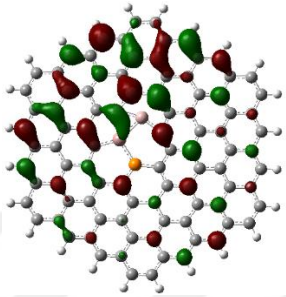
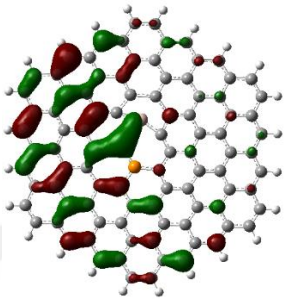
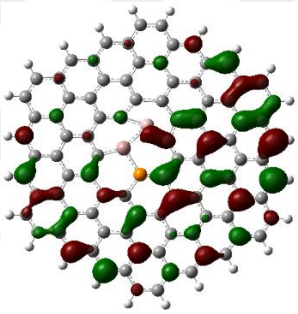
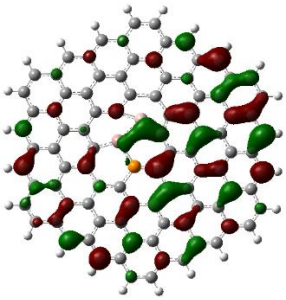
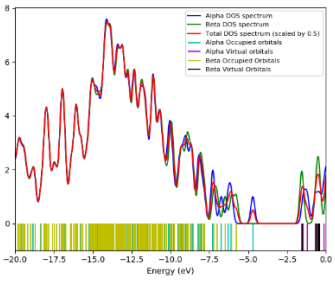
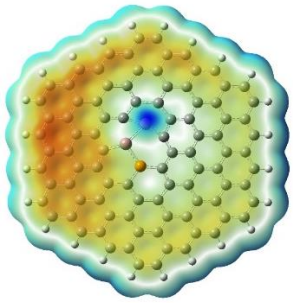
GaPAl, GaAlP ve PGaAl geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji PGaAl kombinasyonundan elde edildi. P-Ga-Al yüklü grafen yapısı çift yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride P-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.67-1.69 Å, Ga-C arası bağ uzunluğu 1.74-1.97 Å, Al-C arası bağ uzunluğu 1.68-1.75 Å olarak kaydedildi. Yapılan P, Ga ve Al yüklü grafen çalışmalarında da P-C, Ga-C ve Al-C arası bağlar literatürle uyumludur [104,111,114,116-118]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.40 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca P-Ga-Al arası açı 101° bulunmuştur. P-Ga-Al yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 1134 ve 3225 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına P-Ga-Al elementlerinin katılmasıdır. Şekil 4.34'te değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.34 : P-Ga-Al yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

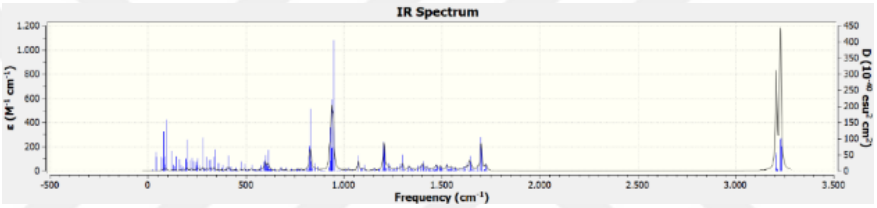
Çift yönlü spin değerine sahip olan P-Ga-Al yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırıldı. Burda karşılaştırmanın daha etkili olabilmesi için çift yönlü spine sahip olan yapıda HLG değeri en yüksek olan seçildi. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden P-Ga-Al yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.31'de gösterildiği gibi 4.191 eV olarak alfa değeri alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına P-Ga-Al elementlerinin eklenmesiyle azaldığı gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, P-Ga-Al yüklü grafen yapısı için ise -3.67 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki azalma elektron yoğunluluğunun azaldığını göstermektedir. Bu sonuç P-Ga-Al yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası P elementinin 0.476 e, Ga elementinin -0.459 e, Al elementinin ise -0.235 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü -0.218 e olduğu için yükleme yapılan kısım kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.31 : P-Ga-Al yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2"></td><td colspan="4">P-Ga-Al Yüklü Grafen Yapısı</td></tr>
<tr><td>Alfa</td><td>Beta</td><td>Alfa</td><td>Beta</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>4.698</td><td>5.768</td><td rowspan="2">HOMO
</td><td rowspan="2">HOMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.436</td><td>1.577</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>3.262</td><td>4.191</td><td rowspan="2">LUMO
</td><td rowspan="2">LUMO
</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>1.631</td><td>1.577</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.067</td><td>-3.673</td><td rowspan="3">DOS
</td><td rowspan="3">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflik (λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.067</td><td>3.673</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>2.884</td><td>3.218</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td colspan="2">-164987.407
-164987.382
-164990.655</td><td colspan="2"></td></tr>
</table>

4.3.6 Ga-Al-Si üçlü yüklenmiş grafen

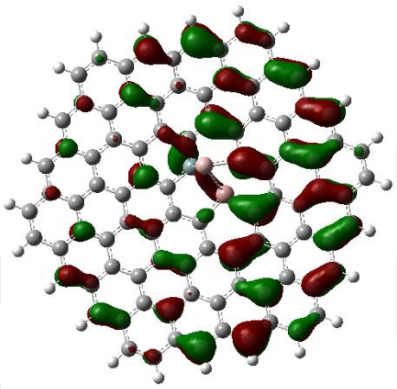
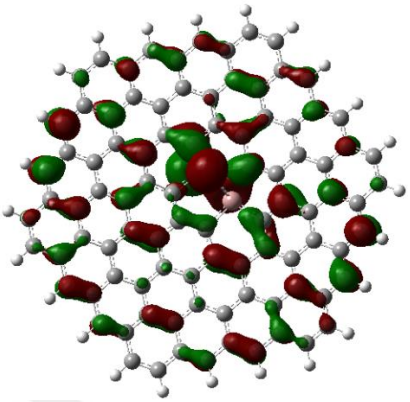
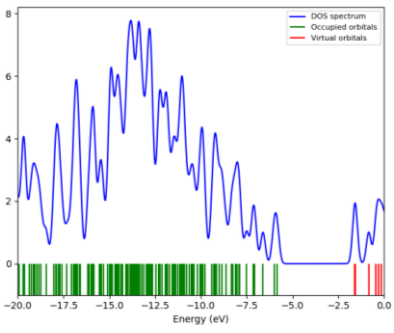
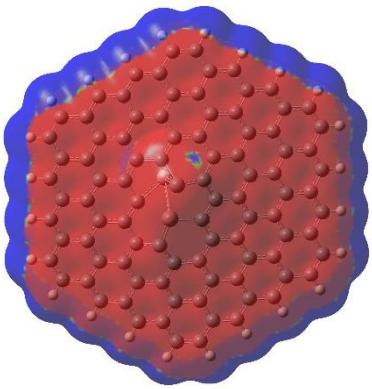
GaAlSi, GaSiAl ve AlGaSi geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji GaAlSi kombinasyonundan elde edildi. Ga-Al-Si yüklü grafen yapısı tek yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Ga-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.86-1.94 Å, Al-C elementleri arası bağ uzunluğu 2.33 Å, Si-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.83 Å olarak kaydedildi. Yapılan Ga, Al ve Si yüklü grafen çalışmalarında da Ga-C, Al-C ve Si-C arası bağlar literatürle uyumludur [104,111,115-118]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.40 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Ga-Al-Si arası açı 63° bulunmuştur. Ga-Al-Si yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 947 ve 3226 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına üç farklı tip elementin katılmasıdır. Şekil 4.35'te değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.35 : Ga-Al-Si yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

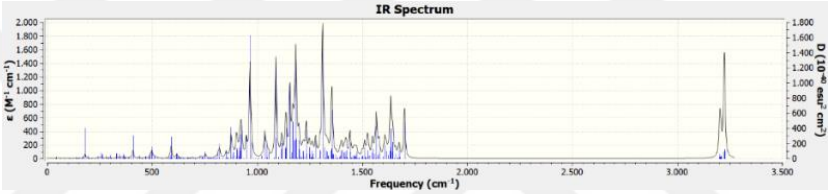
Ga-Al-Si yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olması tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Ga-Al-Si yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.32'de gösterildiği gibi 4.225 eV alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Ga-Al-Si elementlerinin eklenmesiyle düştüğü gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Ga-Al-Si yüklü grafen yapısı için ise -3.72 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki artış elektron yoğunluluğunun arttığını göstermektedir. Bu sonuç Ga-Al-Si yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Ga elementinin -0.147 e, Al elementinin 0.447 e, Si elementinin ise 0.414 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü 0.714 e olduğu için yükleme yapılan kısım açık renkte çevresi ise kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.32 : Ga-Al-Si yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri

<table>
<tr><td colspan="2"></td><td colspan="3">Ga-Al-Si Yüklü Grafen Tabakası</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>5.833</td><td rowspan="4">HOMO
</td><td rowspan="4">LUMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.608</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>4.225</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>2.112</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.721</td><td rowspan="4">DOS

</td><td rowspan="4">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflk (A)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.721</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>3.276</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td>-163585.29
-163585.26
-163588.79</td></tr>
</table>

4.3.7 Ge-P-Si üçlü yüklenmiş grafen

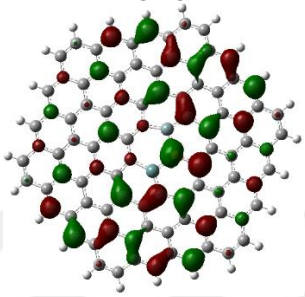
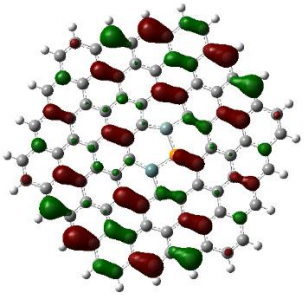
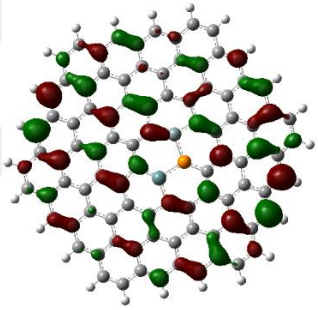
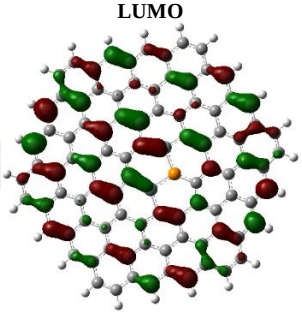
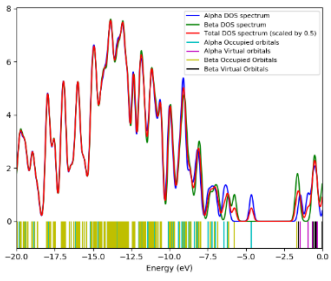
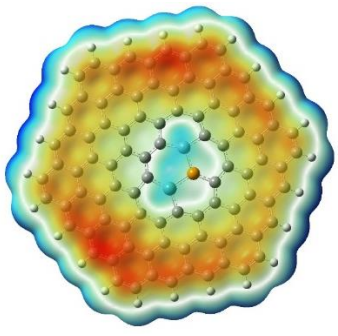
GePSi, GeSiP ve PGeSi geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji GePSi kombinasyonundan elde edildi. Ge-P-Si yüklü grafen yapısı çift yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Ge-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.71 Å, P-C arası bağ uzunluğu 1.60 Å, Si-C arası bağ uzunluğu 1.66-1.67 Å olarak kaydedildi. Yapılan Ge, P ve Si yüklü grafen çalışmalarında da Ge-C, P-C ve Si-C arası bağlar literatürle uyumludur [112-115]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.40 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Ge-P-Si arası açı 103° bulunmuştur. Ge-P-Si yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 1311 ve 3221 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına Ge-P-Si elementlerinin katılmasıdır. Şekil 4.36'da değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.36 : Ge-P-Si yüklü grafen yapısının spekturumu.

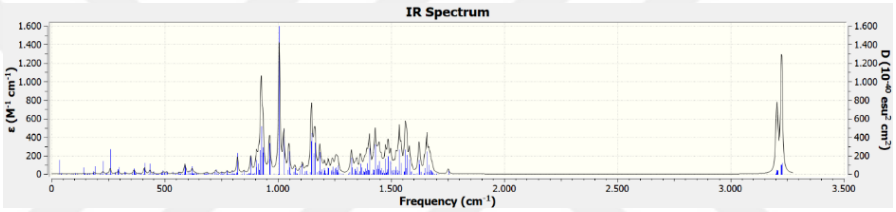
Çift yönlü spin değerine sahip olan Ge-P-Si yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırıldı. Burda karşılaştırmanın daha etkili olabilmesi için çift yönlü spine sahip olan yapıda HLG değeri en yüksek olan seçildi. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Ge-P-Si yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.33'te gösterildiği gibi 4.065 eV olarak beta değeri alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Ge-P-Si elementlerinin eklenmesiyle azaldığı gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Ge-P-Si yüklü grafen yapısı için ise -3.72 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki artış elektron yoğunluluğunun arttığını göstermektedir. Bu sonuç Ge-P-Si yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Ge elementinin -0.079 e, P elementinin 0.327 e, Si elementinin ise 0.304 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü 0.552 e olduğu için yükleme yapılan kısım açık renkte çevresi ise kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.33 : Ge-P-Si yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2"></td><td colspan="4">Ge-P-Si Yüklü Grafen Yapısı</td></tr>
<tr><td>Alfa</td><td>Beta</td><td>Alfa</td><td>Beta</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>4.639</td><td>5.750</td><td rowspan="2">HOMO
</td><td rowspan="2">HOMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.447</td><td>1.685</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>3.192</td><td>4.065</td><td rowspan="2">LUMO
</td><td rowspan="2">LUMO
</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>1.596</td><td>2.032</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.043</td><td>-3.717</td><td rowspan="3">DOS
</td><td rowspan="3">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflik (λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.043</td><td>3.717</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>2.902</td><td>3.399</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td colspan="2">-170405.926
-170405.900
-170409.150</td><td colspan="2"></td></tr>
</table>

4.3.8 Ge-P-Al üçlü yüklenmiş grafen

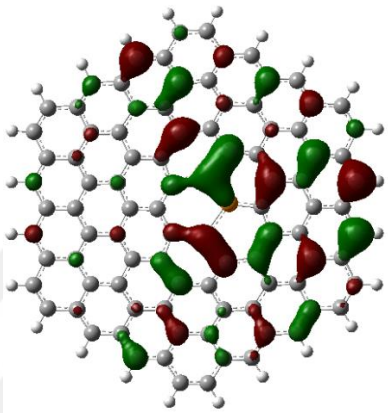
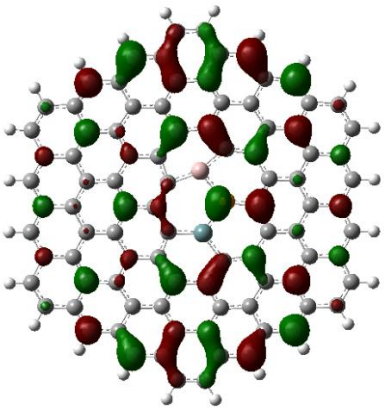
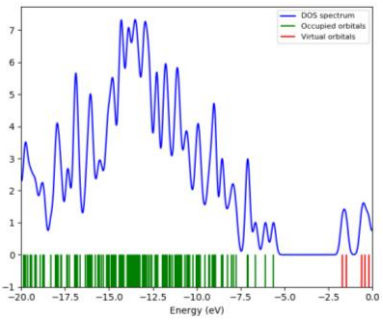
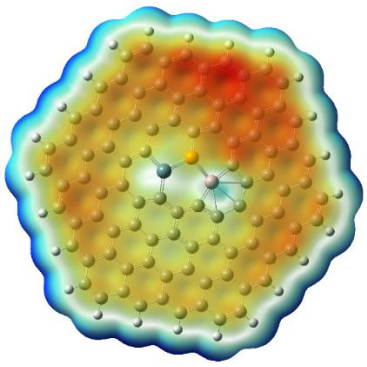
GePAl, GeAlP ve AlGeP geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji GePAl kombinasyonundan elde edildi. Ge-P-Al yüklü grafen yapısı tek yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Ge-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.72-1.73 Å, P-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.62 Å, Al-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.99-1.71 Å olarak kaydedildi. Yapılan Ge, P ve Al yüklü grafen çalışmalarında da Ge-C, P-C ve Al-C arası bağlar literatürle uyumludur [112-114,116-118]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.40 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Ge-P-Al arası açı 104° bulunmuştur. Ge-P-Al yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 1005 ve 3221 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına üç farklı tip elementin katılmasıdır. Şekil 4.37'de değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.37 : Ge-P-Al yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

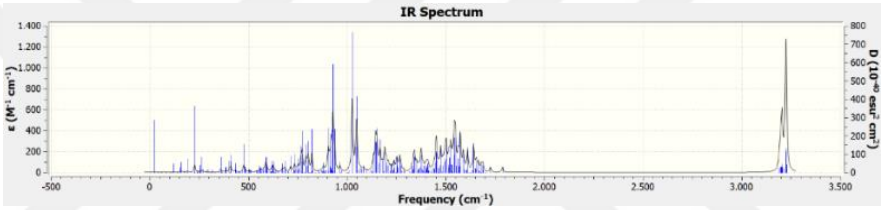
Ge-P-Al yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olması tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Ge-P-Al yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.34'te gösterildiği gibi 3.921 eV alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Ge-P-Al elementlerinin eklenmesiyle düştüğü gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Ge-P-Al yüklü grafen yapısı için ise -3.66 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki azalma elektron yoğunluluğunun azaldığını göstermektedir. Bu sonuç Ge-P-Al yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Ge elementinin -0.069 e, P elementinin 0.337 e, Al elementinin ise -0.007 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü 0.261 e olduğu için yükleme yapılan kısım açık renkte çevresi ise kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.34 : Ge-P-Al yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2"></td><td colspan="3">Ge-P-Al Yüklü Grafen Tabakası</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>5.624</td><td rowspan="4">HOMO
</td><td rowspan="4">LUMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.703</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>3.921</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>1.960</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.663</td><td rowspan="4">DOS
</td><td rowspan="4">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflik (λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.663</td></tr>
<tr><td>Elektrofilillik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>3.422</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td>-169125.15
-169125.13
-169128.37</td></tr>
</table>

4.3.9 Si-Ge-Al üçlü yüklenmiş grafen

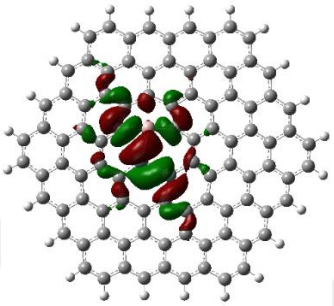
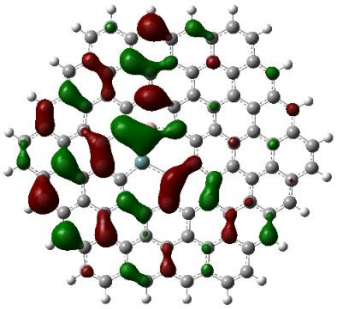
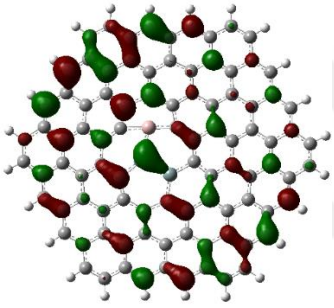
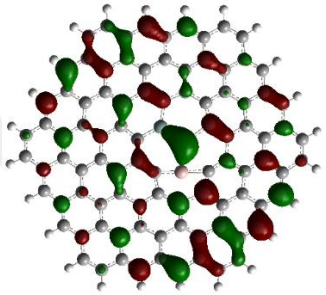
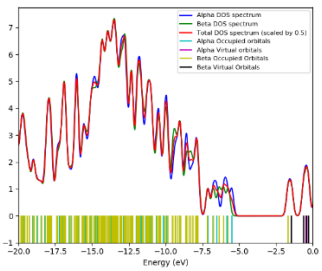
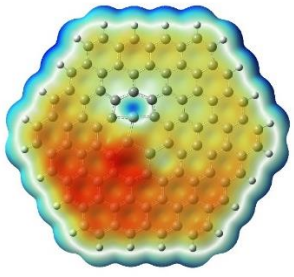
GeSiAl, GeAlSi ve SiGeAl geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji SiGeAl kombinasyonundan elde edildi. Si-Ge-Al yüklü grafen yapısı çift yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Si-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.70 Å, Ge-C arası bağ uzunluğu 1.71 Å, Al-C arası bağ uzunluğu 1.70-1.76 Å olarak kaydedildi. Yapılan Si, Ge ve Al yüklü grafen çalışmalarında da Si-C, Ge-C ve Al-C arası bağlar literatürle uyumludur [112,113,115-118]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.39 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Si-Ge-Al arası açı 103° bulunmuştur. Si-Ge-Al yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 1026 ve 3223 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına Si-Ge-Al elementlerinin katılmasıdır. Şekil 4.38'de değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.38 : Si-Ge-Al yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

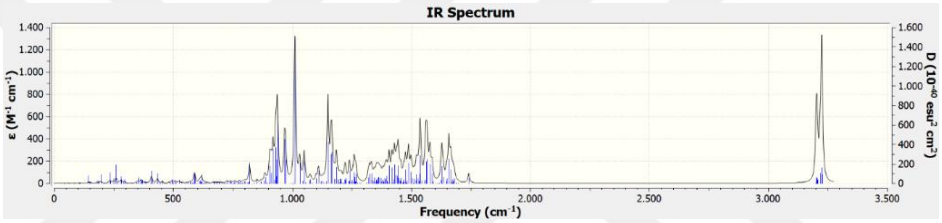
Çift yönlü spin değerine sahip olan Si-Ge-Al yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırıldı. Burda karşılaştırmanın daha etkili olabilmesi için çift yönlü spine sahip olan yapıda HLG değeri en yüksek olan seçildi. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Si-Ge-Al yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.35'te gösterildiği gibi 4.062 eV olarak beta değeri alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Si-Ge-Al elementlerinin eklenmesiyle azaldığı gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Si-Ge-Al yüklü grafen yapısı için ise -3.70 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki artış elektron yoğunluluğunun arttığını göstermektedir. Bu sonuç Si-Ge-Al yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Si elementinin 0.290 e, Ge elementinin 0.114 e, Al elementinin ise -0.114 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü 0.062 e olduğu için yükleme yapılan kısım açık renkte çevresi ise kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.35 : Si-Ge-Al yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2"></td><td colspan="4">Si-Ge-Al Yüklü Grafen Yapısı</td></tr>
<tr><td>Alfa</td><td>Beta</td><td>Alfa</td><td>Beta</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>5.499</td><td>5.733</td><td rowspan="2">HOMO
</td><td rowspan="2">HOMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.659</td><td>1.671</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>3.840</td><td>4.062</td><td rowspan="2">LUMO
</td><td rowspan="2">LUMO
</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>1.920</td><td>2.031</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.579</td><td>-3.702</td><td rowspan="3">DOS
</td><td rowspan="3">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflik (ʎ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.579</td><td>3.702</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>3.335</td><td>3.374</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td colspan="2">-167712.812
-167712.786
-167716.086</td><td colspan="2"></td></tr>
</table>

4.3.10 Si-P-Al üçlü yüklenmiş grafen

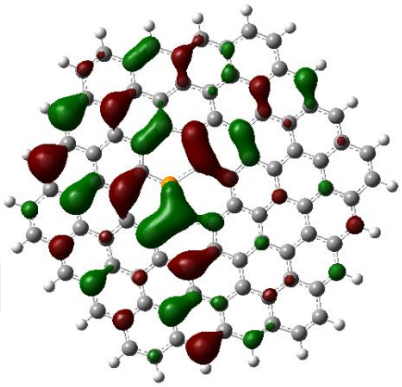
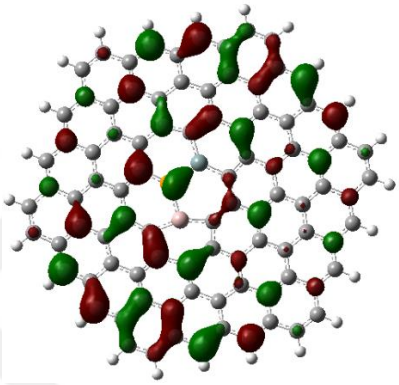
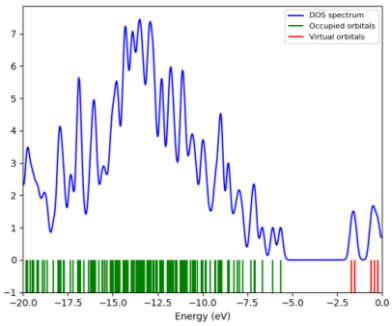
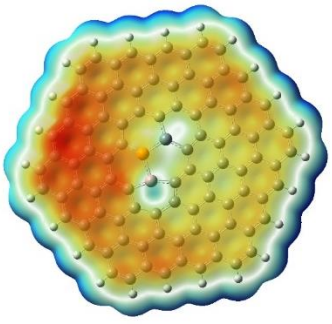
SiPAl, SiAlP ve AlSiP geometrileri ayrı ayrı optimize edildi ve en düşük enerji SiPAl kombinasyonundan elde edildi. Si-P-Al yüklü grafen yapısı tek yönlü spin değerine sahiptir. Elde edilen optimize geometride Si-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.67-1.69 Å, P-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.63 Å, Al-C elementleri arası bağ uzunluğu 1.71 Å olarak kaydedildi. Yapılan Si, P ve Al yüklü grafen çalışmalarında da Si-C, P-C ve Al-C arası bağlar literatürle uyumludur [114-118]. Grafen yapısında C-C arası bağ uzunluğunun 1.39 Å olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Si-P-Al arası açı 106° bulunmuştur. Si-P-Al yüklü grafen yapısının titreşim frekansı 1011 ve 3224 cm^{-1} olarak IR Spektrum grafiğinden belirlendi. Saf grafen yapısındaki spektrumlara göre daha yoğun piklerin olması yapısına üç farklı tip elementin katılmasıdır. Şekil 4.39'da değerlerin elde edildiği grafik verilmiştir.



Şekil 4.39 : Si-P-Al yüklü grafen yapısının IR spekturumu.

Si-P-Al yüklü grafen yapısının tek yönlü spin değerine sahip olması tek yönlü spin değerine sahip olan saf grafen yapısıyla karşılaştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Yapının geçmesi gereken enerji değeri olarak ele aldığımız HLG değerinde, en yüksek değerin aşılması diğer değerin de aşıldığı anlamına gelmektedir. Bu yüzden Si-P-Al yüklü grafen yapısı için HLG değeri Çizelge 4.36'da gösterildiği gibi 3.951 eV alınmıştır. Saf grafen için 4.644 eV olan bu değerin yapısına Si-P-Al elementlerinin eklenmesiyle düştüğü gözlemlenmiştir. Bu düşüşü DOS grafiklerini karşılaştırdığımızda da gözlemleyebiliriz. Fermi değeri, Si-P-Al yüklü grafen yapısı için ise -3.67 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi değerindeki azalma elektron yoğunluluğunun azaldığını göstermektedir. Bu sonuç Si-P-Al yüklü grafen yapısının ESP gösterimindeki kırmızı alanların oluşmasıyla da uyumlu olduğu görülebilir. Mulliken atomik atom yüklerine bakıldığında, optimizasyon sonrası Si elementinin 0.290 e, P elementinin 0.195 e, Al elementinin ise 0.006 e değerlerini aldığı belirlendi. Toplam mulliken atomik yükü 0.430 e olduğu için yükleme yapılan kısım açık renkte çevresi ise kırmızı renkte görülmektedir.

Çizelge 4.36 : Si-P-Al yüklü grafen yapısı için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG, enerji değerleri (eV); HOMO-LUMO, ESP, DOS gösterimleri.

<table>
<tr><td colspan="3"></td><td colspan="2">Si-P-Al Yüklü Grafen Tabakası</td></tr>
<tr><td>I</td><td>−εHOMO</td><td>5.646</td><td rowspan="4">HOMO
</td><td rowspan="4">LUMO
</td></tr>
<tr><td>A</td><td>−εLUMO</td><td>1.695</td></tr>
<tr><td>HLG</td><td>HOMO-LUMO</td><td>3.951</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Sertlik(η)</td><td>(I – A) /2</td><td>1.975</td></tr>
<tr><td>Kimyasal Potansiyel (μ)</td><td>−(I+A)/2</td><td>-3.671</td><td rowspan="4">DOS

</td><td rowspan="4">ESP
</td></tr>
<tr><td>Elektronegatiflik (λ)</td><td>(I + A)/2</td><td>3.671</td></tr>
<tr><td>Elektrofililik (ω)</td><td>$\frac{\mu^2}{2\eta}$</td><td>3.411</td></tr>
<tr><td>Enerji</td><td>E
G
H</td><td>-120538.55
-120538.52
-120541.74</td></tr>
</table>

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada, optik ve elektronik cihazlarda kullanımının araştırılması amacıyla grafen yapısına Ga, Ge, P, Si, Al elementlerinin üçlü yüklemesi yapılarak oluşan yeni grafen yapısının özelliklerine WB97XD yöntemiyle DFT hesapları kullanılarak bakılmıştır.

Yükleme işlemi 3 adet karbon elementi çıkarılarak seçilen merkez altıgen karbon yapısına yan yana elementlerin eklenmesiyle yapılmıştır. 5 Farklı elementin 75 farklı kombinasyonu denenmiş küçük enerjili yapılar kendi gruplarından seçilerek 35 farklı yapının özelliklerine bakılmıştır.

Grafen yapısında yüzey alanının, elektrik iletkenliğinin, mekanik dayankılığının, termal iletkenliğinin, optik geçirgenliğin, pürüzlü yüzey yapısının artması elektronik cihaz kullanımı için önemlidir. Grafen yapısına yüklenen elementler yüzeyde farklı bağlar oluşturup yapısında bir miktar değişime sebep olarak pürüzlülük ve yüzey alanının genişlemesini sağlar. Bu çalışmada kullanılan Ga, Ge, P, Si, Al elementlerinde Al hariç diğer tüm elementler birbirleriyle ve karbon yapısıyla uyumlu yapılar oluşturmuştur. Al elementi yaptığı fazla bağ sayısı nedeniyle diğer elementlerin de eklenmesiyle veya 3 Al elementinin birleşmesiyle oluşturduğu yapılarda halka yapılarının bozulmasına ve şeklin büyük ölçüde değişimine neden olmuştur. Karbon elementi 0.7 Å, Ga elementi 1.3 Å, Ge elementi 1.25 Å, P elementi 1.00 Å, Si elementi 1.11 Å yarıçapına sahip iken Al elementi 1.43 Å yarıçapına sahiptir. Atom yarıçapının diğer elementlere göre büyük olması Al'nin yapıyı daha çok etkilenmesinin sebebi olarak görülebilir. Tekli yükleme ile yapılan çalışmalara nazaran üçlü yükleme ile yapılan çalışmaların grafenin özelliklerini büyük ölçüde değiştirmesi ve yapının cihazlardaki kullanımını etkili hale getirmiştir. Yapıya eklenen hidrojenler ve yapının küçük yapılar (cluster) modellemesiyle çalışılması nedeniyle negatif değerlerin IR spektrumlarında görülmemesi gerekir. Yüklü element yapılarında IR spektrum

analizlerinde negatif değer olmaması yapılan çalışmaların doğruluğunu kanıtlar niteliktedir. DOS grafikleri

HLG değerinin büyüklüğünü karşılaştırmamız için gereklidir. DOS grafiğindeki mavi çizginin sabit yatay çizgisi bize HLG büyüklüğünü verir ve bu şekilde farklı yüklemeleri kolaylıkla tek grafikten karşılaştırmamızı sağlar. Dolu orbitaller ve boş orbitaller arası mesafeyi gösterirken, spektrumlar orbital yoğunlukları hakkında bilgi edinmemizi sağlar. ESP grafikleri, elektron yoğunluğunun yüzey dağılımına göre şekillenmesidir. Elektrostatik potansiyel, renkler ile ifade edilerek, mavi> yeşil> sarı> kırmızı sıralaması ile elektrostatik potansiyel azalır [119,120]. Daha çok yüklemenin olduğu bölgelerdeki yoğun kırmızı bulut elektronca zengin bölgeyi göstermektedir. Mavi renkli bölgeler, elektron eksikliği olan bölgeleri gösterir bunları daha çok uç kısımlarda görmekteyiz. Elektron yoğunluğunun sayısal karşılaştırmasını ise Fermi Enerji Seviyeleri kullanılarak karşılaştırabiliriz. Mulliken atomik atom yüklerine Çizelge 4.37 ile bakıldı ve ESP grafikleriyle yorumlandı.

Çizelge 5.1 : Elementlerin optimizasyon sonrası mulliken atomik atom yükleri ve toplam yükleri.

Yüklenen Element Yapısı	**Yükelenen Elementlerin Mulliken Atomik Yükleri (e)**			**Elementlerin Toplam Yükleri (e)**
Saf Grafen	C : 0.006	C : 0.006	C : 0.006	0.018
Ga-Ga-Ga	Ga : -0.244	Ga : -0.037	Ga : -0.244	-0.525
Ge-Ge-Ge	Ge : -0.027	Ge : -0.138	Ge : -0.244	-0.192
P-P-P	P : 0.366	P : 0.250	P : 0.366	0.982
Si-Si-Si	Si : 0.248	Si : 0.051	Si : 0.248	0.547
Al-Al-Al	Al : 0.051	Al : 0.040	Al : 0.051	0.142
Ga-Ga-Ge	Ga : -0.213	Ga : -0.114	Ge : 0.088	-0.239
Ga-P-Ga	Ga : -0.360	P : 0.415	Ga : -0.360	-0.305
Ga-Ga-Si	Ga : -0.098	Ga : -0.297	Si : 0.461	0.066
Ga-Al-Ga	Ga : -0.182	Al : 0.173	Ga : -0.182	-0.191
Ge-Ga-Ge	Ge : -0.078	Ga : -0.207	Ge : -0.078	-0.363
Ge-P-Ge	Ge : -0.126	P : 0.482	Ge : -0.126	0.230
Ge-Ge-Si	Ge : -0.020	Ge : -0.169	Si : 0.382	0.193
Ge-Ge-Al	Ge : -0.044	Ge : -0.109	Al : -0.084	-0.069
P-P-Ga	P : 0.354	P : 0.441	Ga : -0.374	0.421
P-P-Ge	P : 0.334	P : 0.349	Ge : -0.096	0.587
P-P-Si	P : 0.318	P : 0.206	Si : 0.314	0.838
P-P-Al	P : 0.235	P : 0.377	Al : -0.061	0.551
Si-Si-Ga	Si : 0.271	Si : 0.272	Ga : -0.318	0.225
Si-Ge-Si	Si : 0.367	Ge : -0.918	Si : 0.367	0.536
Si-P-Si	Si : 0.296	P : 0.182	Si : 0.297	0.775
Si-Si-Al	Si : 0.207	Si : 0.154	Al : -0.176	0.185

Çizelge 5.1 (devam) : Elementlerin optimizasyon sonrası mulliken atomik atom yükleri ve toplam yükleri.

Al-Al-Ga	Al : 0.107	Al : -0.087	Ga : -0.096	-0.076
Al-Al-Ge	Al : 0.416	Al : 0.224	Ge : -0.150	0.490
Al-Al-P	Al : -0.220	Al : 0.020	P : 0.326	0.126
Al-Al-Si	Al : -0.231	Al : -0.020	Si : 0.231	-0.020
Ga-P-Ge	Ga : -0.388	P : 0.467	Ge : -0.097	-0.018
Ga-Ge-Si	Ga : -0.232	Ge : -0.073	Si : 0.397	0.092
Ge-Ga-Al	Ge : 0.074	Ga : -0.466	Al : 0.017	-0.375
Ga-P-Si	Ga : -0.311	P : 0.309	Si : 0.299	0.297
P-Ga-Al	P : 0.476	Ga : -0.459	Al : -0.235	-0.218
Ga-Al-Si	Ga : -0.147	Al : 0.447	Si : 0.414	0.714
Ge-P-Si	Ge : -0.079	P : 0.327	Si : 0.304	0.552
Ge-P-Al	Ge : -0.069	P : 0.337	Al : -0.007	0.261
Si-Ge-Al	Si : 0.290	Ge : -0.114	Al : -0.114	0.062
Si-P-Al	Si : 0.229	P : 0.195	Al : 0.006	0.430

Elementlerin toplam mulliken atomik yükü pozitif olduğunda yükleme yapılan kısım açık renkte çevresi ise kırmızı renkte olduğu, elementlerin toplam mulliken atomik yükü negatif olduğunda yükleme yapılan kısım kırmızı renkte olduğu görülmektedir.

Grafenin sensör cihazlarında kullanımı için iyileşme süresi sistemin geri yüklenmesi ve yeniden etkinleştirilmesi için önemlidir. Absorbanın desorpsiyonu zor olduğunda mekanizmanın iyileşme süresi uzundur. Bu nedenle, güçlü etkileşimler, adsorbe edilmiş moleküllerden çok güçlü olmamalıdır. Geleneksel geçiş durumları teorisine dayanarak, adsorpsiyon enerjisi azaldıkça daha kısa toparlanma (geri kazanım) süresi elde edilir. Bu denklem 5.1'deki [121-124] gibi verilmiştir.

$$\tau = \nu_0^{-1} exp\left(\frac{-E_{ad}}{kT}\right) \tag{5.1}$$

Burada τ, toparlanma süresi, T sıcaklık, k Boltzmann sabiti, E_{ad} adsorpsiyon enerjisi ve ν_0 girişim frekansıdır. Değişken adsorpsiyon değerleri mekanizma için seçilecek olan yüklü grafeni belirlemede önemlidir. Adsorpsiyon enerjisi düşük olan yapılar hem kolay oluşabilir hem de geri kazanım süresi azdır. Yüklü grafen yapılarının nispi oluşum enerjileri Çizelge 4.37'de verilmiştir. Düşük nispi oluşum enerjisine sahip yapıların adsoprsiyon yaptıklarında düşük adsorpsiyon enerjisine sahip olması beklenir. Ayrıca Sherma ve Verma (2013) tarafınfan yapılan çalışmada Fermi değerinin yükselmesiyle düşen adsorpsiyon enerji değerleri sonuçların beklediğimiz gibi olacağının kanıtır. Düşük adsoprsiyon enerjisi de sensör gibi hızlı cevap alınan ve geri dönüşümü hızlı olması gereken cihazlar için önemlidir. Tekli grafen

yüklemelerine göre yüksek enerjilerinin (nispi oluşum enerjisi) elde edilme sebebi yapısına üç farklı elementin yüklenip hem yapıya hem de diğer elementlere bağlanmalarıdır.

Elde edilen yapıların elektronik cihazlar için uygunluğunda tüm belirtilen özellikleri göz önüne alınmalı ve HLG değeri 4.644 eV, Fermi Seviyesi -3.69 eV olan saf grafen yapısıyla karşılaştırılmalıdır.

HOMO-LUMO enerji boşluğu, malzemenin iletken yalıtkan mı yoksa yarı iletken mi olduğunu belirler. Enerji boşluğu metallerde olduğu gibi küçükse, elektronlar HOMO yörüngesinden LUMO yörüngesine kolayca sıçrayabilir. Küçük cihazlar için elektrik iletimini çok küçük bir alanda dahi sağlayabilen grafenin HLG değeri azaldıkça elektrik iletkenliği artar. Kimyasal sertlik deformasyona veya değişime karşı direncin bir ölçüsüdür. Kimyasal sertliğin artması yapıyı daha sağlam hale getirir. Kimyasal potansiyel μ, bir maddenin genel dönüşüm eğiliminin bir ölçüsü olarak kullanılır. Bir türün kimyasal potansiyeli, belirli türlerin partikül sayısındaki bir değişikliğe bağlı olarak emilebilen veya salınabilen enerjidir.

Çizelge 5.2 : Yüklü grafen yapılarının HLG, Nispi Oluşum Enerji, Kimyasal Sertlik ve Elektronegatiflik değerleri.

Yüklenen Element Yapısı	Nispi Oluşum Enerjisi (eV)	HLG (eV)	Fermi Değeri (eV)	Kimyasal Sertlik (eV)	Elektronegatiflik (eV)
Saf Grafen	-	4.644	-3.689	2.322	3.689
Ga-Ga-Ga	36.167	4.303	-3.532	2.151	3.532
Ge-Ge-Ge	30.231	4.191	-3.760	2.095	3.760
P-P-P	29.886	3.204	-3.059	1.577	3.059
Si-Si-Si	28.571	4.264	-3.768	2.132	3.768
Al-Al-Al	39.726	4.163	-3.667	2.081	3.667
Ga-Ga-Ge	33.289	4.273	-3.748	2.137	3.748
Ga-P-Ga	34.075	4.740	-3.758	2.369	3.758
Ga-Ga-Si	33.449	4.294	-3.753	2.147	3.753
Ga-Al-Ga	37.414	4.207	-3.509	2.103	3.509
Ge-Ga-Ge	32.931	4.201	-3.733	2.101	3.733
Ge-P-Ge	29.194	4.054	-3.717	2.027	3.717
Ge-Ge-Si	29.611	4.228	-3.761	2.114	3.761
Ge-Ge-Al	33.716	4.161	-3.503	2.080	3.503
P-P-Ga	31.199	3.904	-3.737	1.952	3.737
P-P-Ge	29.776	4.100	-3.762	2.050	3.762
P-P-Si	28.578	4.084	-3.760	2.042	3.760
P-P-Al	30.828	3.904	-3.737	1.952	3.737
Si-Si-Ga	32.168	4.281	-3.716	2.140	3.716
Si-Ge-Si	28.881	4.263	-3.764	2.132	3.764
Si-P-Si	27.231	4.082	-3.719	2.041	3.719
Si-Si-Al	31.934	4.095	-3.717	2.047	3.717
Al-Al-Ga	37.085	4.026	-3.546	2.013	3.546
Al-Al-Ge	24.483	4.059	-3.731	2.030	3.731
Al-Al-P	32.593	3.918	-3.640	1.959	3.640

Çizelge 5.2 (devam) : Yüklü grafen yapılarının HLG, Nispi Oluşum Enerji, Kimyasal Sertlik ve Elektronegatiflik değerleri.

Al-Al-Si	33.803	3.999	-3.649	1.999	3.649
Ga-P-Ge	31.193	3.980	-3.689	1.990	3.689
Ga-Ge-Si	32.324	4.202	-3.744	2.101	3.744
Ge-Ga-Al	33.078	4.117	-3.711	2.058	3.711
Ga-P-Si	30.323	4.045	-3.675	2.023	3.675
P-Ga-Al	33.217	4.191	-3.673	1.577	3.673
Ga-Al-Si	23.951	4.225	-3.721	2.112	3.721
Ge-P-Si	28.259	4.065	-3.717	2.032	3.717
Ge-P-Al	31.075	3.921	-3.663	1.960	3.663
Si-Ge-Al	32.030	4.062	-3.702	2.031	3.702
Si-P-Al	30.195	3.951	-3.671	1.975	3.671

Elektronegatiflik bir bağı oluşturan atomların her birinin, bağ elektronlarını çekebilme gücüdür. Bu yüzden yüksek elektronegatiflik değerinde elektron alımı kolaylaşır ve diğer türlerle etkileşim artar. Fermi seviyesi elektronegatiflik değerinin eksi değeridir. Fermi değeri eksi olarak ne kadar büyük ise o kadar etkili ve uygundur. Çizelge 4.38'de de özetlendiği gibi Ga-P-Ga kombinasyonuyla yüklenmiş grafen yapısı hariç diğer tüm kombinasyonlarda (Ga-Ga-Ga, Ge-Ge-Ge, P-P-P, Si-Si-Si, Al-Al-Al, Ga-Ga-Ge, Ga-Ga-Si, GaGaAl-GaAl-Ga, GeGeGa-GeGaGe, GeGeP-GePGe, GeGeSi, GeGeAl-GeAlGe, P-P-Ga, P-P-Ge, P-P-Si, P-P-Al, SiSiGa-SiGaSi, Si-Ge-Si, Si-P-Si, Si-Si-Al, AlAlGa-AlGaAl, Al-Al-Ge, Al-Al-P, Al-Al-Si, Ga-P-Ge, Ga-Ge-Si, Ge-Ga-Al, Ga-P-Si, P-Ga-Al, Ga-Al-Si, Ge-P-Si, Ge-P-Al, Si-Ge-Al, Si-P-Al) kimyasal sertliğini ifade eden HLG değeri azalmıştır. Yüklü grafen yapılarında sertlikte artış, sistemin daha istikrarlı bir konfigürasyona doğru hareketinde artış, elektronik yapının daha yüksek kararlılık, yüksek kimyasal reaktivite, yüksek kimyasal potansiyel, düşük elektronegatiflik değeri, yüksek elektriksel iletkenlik meydana gelmiştir. Fermi seviyesindeki artışa bağlı elektron yoğunluluğunun arttığını Si-Si-Si, Ga-Ga-Ge, Ga-Ga-Si, Ge-Ge-Si, P-P-Ga, P-P-Ge, P-P-Si, P-P-Al, Si-Ge-Si, Si-P-Si, Si-Si-Al, Al-Al-Ge, Ga-Ge-Si, Ge-Ga-Al, Ga-Al-Si, Ge-P-Si, Si-Ge-Al kombinasyonlarında görmekteyiz. Çalışmada P-P-P yüklü grafen yapısı en düşük HLG değerini vermektedir. Fakat düşük kimyasal sertlik ve elektronegatiflik değeri elektrotlar hariç transistörler, enerji depolama aletleri, iletkenler, sensörler için kullanımını arttırmaktadır. Elektrotlar için kimyasal sertlik önemlidir. Özellikle elektriksel iletkenliği en önemli olan süper kapasitörler için kullanımı önerilmektedir. Al yüzey alanını diğerlerine göre daha çok arttırdığı için Al atomuna sahip olan yüklü grafenler düşük HLG değerlerinde enerji depolama aletlerinde ve polimer kompozit yapılarında kullanılabilir. Sensörler için iletkenlik ve geri döünüşüm zamanı çok önemlidir. Düşük adsorpsiyon enerjisi ile geri dönüşüm zamanı ters orantılıdır. Çalışmada en düşük nispi

oluşum enerjisine sahip olan Ga-Al-Si yüklü grafen yapısında görülmektedir. Ayrıca HLG değeri 4.225 eV bulunmuştur. Qu vd. (2021) tarafından yapılan deneysel çalışmada sensör mekanizmalar için 2-5 eV arası uygundur ve 5 eV değerinden azaldıkça sensör uygunluğunun arttığı görülmüştür. Bu da sensör için önerdiğimiz yapının uygunluğunu kanıtlar niteliktedir. Düşük nispi oluşum enerjisi yapıya adsorplanan molekül olduğunda adsorpsiyon enerjisinin de düşük olmasına katkı sağlayacak ve hızlı geri dönüşüm süresi sensör için kullanılabilecektir. Bunun yanında HLG düşük olduğu için yüksek elektriksel iletkenliği de sensör için çok önemlidir. Kimyasal sertlik elektrotlar için bazen önemlidir. Saf grafen yapısında sertliği fazla olan tek yapı Ga-P-Ga çıkmıştır. Ga-P-Ga yüklü grafen yapısının HLG değeri saf grafen yapısından yüksek olduğu için cihaz kullanımı için uygun görülmemektedir. Fazla miktarda element yüklenmesi fazla aktif site sağladığı için kimyasal reaktifliklerinde artış meydana gelmiştir. Elektrokimyasal özelliklerin buna bağlı olarak ve kullanılan HLG değerleriyle yapılan hesaplarda görüldüğü gibi artmıştır. Farklı element yüklemelerinde elde edilen sonuçlar ışığında birçok yeni cihaz çalışması yapılabilir. Alınan olumlu sonuçlar neticesinde üç tip element yüklemenin farklı amaçlara hizmet edecek sistemlerin birarada kullanılması açısından yararlı olduğu öngörülmektedir. Bu sonuçlar ve yüklenen farklı özelliklere sahip elementler sayesinde yeni çok amaçlı cihaz kullanımları için yüklü grafenler tercih edilmedilir. Önerilen cihaz kullanımlarının katman sayısı ve elde edilme yöntemi istenilen cihaza uygun seçildiğinde artan elektrokimyasal özellikleriyle uyumlu hale gelecek ve çalışmaların sonuçlanmasında istenilen sonucu verecektir.

5.2 Öneriler

Çalışma kapsamında çalışılan farklı yüklü grafen yapılarının özellikleri değerlendirilip uygun bir cihaz üzerinde ek çalışma yapılıp çalışma ilerletilebilir. Yüklü grafen yapılarında düşük HLG ve düşük nispi oluşum enerjisine sahip yapılarda, çeşitli organik bileşikler için sensör çalışması DFT metodları kullanılarak yapılabilir. Yan yana ekleme yapılan elementler grafen yapısında dağınık şekilde yerleştirilip sonuçlar karşılaştırılabilir. Özellikle tek tip üç adet atom yüklenmiş grafen yapıları tek tipli tekli yükleme çalışılıp karşılaştırılabilir. Yapılan çalışmada elde edilen en iyi sonucu veren yapıların deneysel çalışmaları uygun yöntemlerle yapılıp, cihazlardaki performanslarına bakılabilir.

KAYNAKLAR

[1]Hugh O. Pierson. *Handbook Of Carbon, Graphıte, Dıamond And Fullerenes Properties, Processing And Applications.*

[2]Zhang, Y.; Yin, Q.-Z. (2012). Carbon and other light element contents in the Earth's core based on first-principles molecular dynamics, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 109, 19579–19583.

[3]Pace, N.R.(2001). The universal nature of biochemistry, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 98, 805–808.

[4]Salisu N., Mohd Z. H., Zulkarnain Z. and Nor A. Y. (2018). Carbon-Based Nanomaterials/Allotropes: A Glimpse of Their Synthesis, Properties and Some Applications, *Materials*, 11, 295.

[5] The Editors of Encyclopaedia Britannica, *Carbon*, May 13, 2020, https://www.britannica.com/science/carbon-chemical-element.

[6] Peschel G. (2011). Carbon-Carbon bonds: Hybridization, *Peschel-Handout.*

[7]Leonid I. B., Yulia B. E. (2018). The Literature of Heterocyclic Chemistry, Part XVI, 2016 Nanocrystalline Diamond Debajyoti Das, in Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nano composites, *Advances in Heterocyclic Chemistry*.

[8]Robertson J. (2002). Diamond-like amorphous carbon, *Mater. Sci. Eng. R*, 37, 129.

[9]Fox M.A., Whitesell J.K. (2004). *Organic Chemistry*, Jones and Bartlett Publishers, MA, USA.

[10] Donnet C., Erdemir A. (2007).Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications, *Springer*, New York.

[11] Sutar H., Murmu R. (2019). Graphene Oxide (GO) Supported Palladium (Pd) Nanocomposites for Enhanced Hydrogenation, *Graphene*, 8, 33-51.

[12]Armfield, M. A. (2005). Carbon Allotropes. *Research Experience for Teachers Program*, Northwestern University.

[13]Erkoç Ş. Nanobilim ve Nanoteknoloji

[14]Li Z., Chen L., Meng S., Guo L., Huang J., Liu Y., Wang W., Chen X. (2015). Field and temperature dependence of intrinsic diamagnetism in graphene: theory and experiment. *Phys Rev B*, 91: 094429

[15]Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A.(2004). Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306:666–669.

[16]Burn-Callander R. (2014). Graphene maker aims to build British, billion-pound venture, *Daily Telegr*.

[17]Gibson R. (2014). Consett firm Thomas Swan sees export success with graphene. http://www.thejo urnal.co.uk/busin ess/busin ess-news/conse tt-firm-thoma s-swan-sees-72430 84.

[18]Zhu W., Gao X., Li Q., Li H., Chao Y, Li M., Mahurin S.M., Li H., Zhu H., Dai S.(2016).Controlled gas exfoliation of boron nitride into few-layered nanosheets, *Angew Chem Int Ed*, 55: 10766–10770.

[19]Ding J.H., Rahman O.U., Peng W.J., Dou H.M., Yu H.B. (2018). A novel hydroxyl epoxy phosphate monomer enhancing the anticorrosive performance of waterborne graphene/epoxy coatings. *Appl Surf Sci*, 427:981–991.
[20]Lee D., Lee B., Park K.H., Ryu H.J., Jeon S., Hong S.H. (2015). Scalable exfoliation process for highlysoluble boron nitride nanoplatelets by hydroxide-assisted ball milling, *Nano Lett.*, 11;15(2):1238-44.
[21]DiVincenzo D.P., Mele E.J. (1984). Self-consistent effective mass theory for intralayer screening in graphite intercalation compounds, Phys RevB 295:1685–1694.
[22] Wallace, P. R. (1947). "The Band Theory of Graphite". *Physical Review*, 71 (9): 622–634.
[23] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 306 (5696): 666–669.
[24]Sattar T. (2019). Current Review on Synthesis, Composites and Multifunctional Properties of Graphene, *Topics in Current Chemistry*, 377: 10.
[25]Boehm H.P., Clauss A., Fischer G., Hofmann U. (1962). *Surface properties of extremely thin graphite lamellae. In: Proceedings of the fifth conference on carbon* (PDF). Pergamon, Oxford
[26]Geim A.K., Kim P. (2008).Graphene, a newly isolated form of carbon, provides a rich lode of novel fundamental physics and practical applications, *Carbon wonderland*, Scientific American.
[27]Zhang Y., Tan Y.W., Stormer H.L., Kim P.(2005). Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, *Nature*, 438(7065):201–204.
[28] Graphene pioneers bag Nobel prize. *Institute of Physics*, UK, 5 Oct 2010
[29] The Home of Graphene, http://www.graphene.manchester.ac.uk/
[30]Burn-Callander R. (2014). Graphene maker aims to build British, billion-pound venture. *Daily Telegr*, Retrieved 24 July.
[31]Gibson R. (2014). Consett firm Thomas Swan sees export success with graphene. http://www.thejo urnal.co.uk/busin ess/busin ess-news/conse tt-firm-thoma s-swan-sees-72430 84, Retrieved 23 July 2014.
[32]Ashcroft N.W., Mermin N.D. (1976). *Solid-State Physics*, (Brooks/Cole, Belmont)
[33] Saito R., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G.(1998).Physical Properties of Carbon Nan-otubes, (*Imperial College Press*, London)
[34] Mccan E. (2012). Electronic properties of monolayer and bilayer graphene, *Cond-mat.mes-hall*, 22 May.
[35]Lee K., Fallahazad B., Xue J., Xue J., Dillen C.D., Kim K., Tanugichi T., Watanabe K., Tutuc E. (2014) Chemical potential and quantum Hall ferromagnetism in bilayer graphene, *Science*, 345:58–61.
[36] Weitz R.T., Allen M., Feldman B., Martin J. (2010). Broken-symmetry states in doubly gated suspendedbilayer graphene, *Science*, 330:812.
[37] Ohta T., Bostwick A., Seyller T., Horn K., Rotenberg E. (2006). Controlling the electronic structure of bilayer graphene, *Science*, 313:951–954.
[38] Chen J., Walther J.H., Koumoutsakos P. (2014). Strain engineering of kapitza resistance in few-layer graphene, *Nano Lett.*, 14:819–825.
[39] Ragoussi M.E., Katsukis G., Roth A., Malig J., Torre G., Guldi D., Torres T. (2014). Electron-donating behavior of few-layer graphene incovalent ensembles with electron-accepting phthalocyanines. *J Am Chem Soc.*, 136:4593–4598.

[40] Ghosh S., Bao W., Nika D.L., Subrina S., Pokatilov E.P., Lau C.N., Balandin A.A. (2010). Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene. *Nat Mater.*, 9:555–558.
[41] Paton K.R., Varrla E., Backes C., et al. (2014). Scalable production of large quantities of defect-free fewlayergraphene by shear exfoliation in liquids, *Nat Mater.*, ;13:624–630.
[42] Melinte G., Florea I., Moldovan S., et al. (2014). A 3D insight on the catalytic nanostructuration of fewlayer graphene. *Nat Commun.*, 5:4109.
[43] Geim A.K., Novoselov K.S.(2007). The rise of graphene. *Nat Mater.*, 6:183.
[44] Bodepudi S.C., Singh A.P., Pramanik S.(2014). Giant current-perpendicular-to-plane magnetoresistancein multilayer graphene as grown on nickel. *Nano Lett.*, 14:2233–2241.
[45] Guell A.G., Ebejer N., Snowden M.E., Macpherson J.V., Unwin P.R. (2012). Structural correlations in heterogeneous electrontransfer at monolayer and multilayer graphene electrodes, *J Am Chem Soc.*, 134:7258–7261.
[46] Wu J.B., Zhang X., Ijas M., Han W.P., Qiao X.F., Li X.L., Jiang D.S., Ferrari A.C., Tan P.H. (2014). Resonant Raman spectroscopy of twisted multilayer graphene. *Nat Commun.*, 5:5309.
[47] Rasche B., Isaeva A,. Ruck M., et al.(2013). Stacked topological insulator built from bismuth-basedgraphene sheet analogues. *Nat Mater.*, 12:422–425.
[48] Xia H, Hong C, Li B, Zhao B., Lin Z., Zheng M., Savilov S.S., Aldoshin S.M. (2015). Facile synthesis of hematite quantum-dot/functionalized graphenesheetcomposites as advanced anode materials for asymmetric supercapacitors. *Adv Funct Mater.*, 25:627–635.
[49] Yuan W., Zhou Y., Li Y., Li C., Peng H., Zhang J., Liu Z., Dai L., Shi G. (2013). The edge- and basal-plane-specific electrochemistry of a singlelayer graphene sheet. *Sci Rep.*, 3:2248.
[50] Chakraborty M., Saleem M., Hashmi J. (2018). Wonder material graphene: properties, synthesisand practical applications, *Advances in Materials and Processing Technologies*, 573-602.
[51] Avouris P., Chen Z., Perebeinos V.(2007). Carbon-based electronics, *Nat. Nanotechnol.*, 2, 605-615.
[52] Geim, A. K. andNovoselov, K. S. (2007). Therise of graphene, *Nat. Mater.*,6, 183-191.
[53] Avouris, P. Chen Z.,Perebeinos V. (2007). Carbon-based electronics, *Nat. Nanotechnol.*, 2, 605-615.
[54] Singh V.,Joung D., Zhai L., Das S. (2011). GrapheneBasedMaterials: Past, PresentandFuture, *Prog. Mater Sci.*, 56, 1178-1271.
[55] Morpurgo, A. F. (2009). Condensed-matterphysics: Dirac electrons broken topieces, *Nature*, 462, 170.
[56] GogotsiY.,Presser V. (2017). *CarbonNanomaterials* (2nd Edition Book).
[57] Lim, G.-K.,Chen Z-L., Clark J.et_al. (2011). Giant broad band nonlinear optical absorption response in disperse dgraphene single sheets, *NatPhoton*, 5, 554-560.
[58] NairR. R.,Blake P., Grigorenko A.N.et_al. (2008). Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene, *Science*, 320, 1308.
[59] Kim J., Kim F., Huang J. (2010). Seeinggraphene-basedsheets, *Mater. Today*, 13, 28-38.
[60] Balandin, A. A.,Ghosh S., Bao W., et_al. (2008). Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene, *NanoLett.*, 8, 902-907.

[61] Berber S.,Kwon Y-K., Tomanek D. (2000). Unusually High Thermal Conductivity of CarbonNanotubes, *Phys. Rev. Lett.*,84, 4613.
[62] Seol J.H.,Jo I., Moore A.L.et_al. (2010). Two-dimensional phonon transport in supported graphene, *Science*, 328, 213.
[63] Lee C.,Wei X., Kysar J.W., Hone J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science*, 321, 385.
[64] Gomez-NavarroC.,Burghard M., Kern K. (2008). Elastic Properties of Chemically Derived Single Graphene Sheets, *NanoLett.*, 8, 2045-2049.
[65] Xu Y.,Sheng K., Li C., Shi G. (2010). Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process, *ACS Nano*, 4, 4324-4330.
[66]Edwards R.S.,Coleman K.S. (2013).Graphene synthesis: relationship to applications, *Nanoscale.*, 5:38–51.
[67]Spanu L.,Sorella S., Galli G. (2009). Nature andstrength of interlayerbinding in graphite, *PhysRevLett.*, 103:196401.
[68]Chakraborty M.,Saleem M., Hashmi M.J. (2018). Wonder material graphene: properties, synthesis and practical applications, *Advances in Materials and Processing Technologies*, 573-602.
[69]Rangappa D., Sone K., Wang M., et al.(2010). Rapid and direct conversion of graphite crystals into high yield ing, good-quality graphene by supercritical fluid exfoliation, *Chem A Eur J.*, 16:6488–6494.
[70] Yang Y., Han C., Jiang B., et al. (2016).Graphene-based materials with tailored nanostructures for energy conversion and storage, *Mater SciEng R.*, 102:1–72.
[71] Penney J. (2018). Elimination of senescent cells prevents neurodegeneration in mice, *Nature*, 562, 503-504.
[72] Su CY, Lu AY, Xu Y, et al.(2011). High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation, *ACS Nano.*, 5:2332–2339.
[73] WuL.,Li W., Li P., et al. (2014).Powder, paperandfoam of few-layer graphene prepared in high yield by electrochemical intercalation exfoliation of expanded graphite. *Small.*, 10:1421–1429.
[74] Wang J., Manga K.K., Bao Q. et al. (2011). High-yield synthesis of few-layer graphene flakes through electrochemical expansion of graphite in propylene carbonate electrolyte. *J AmChemSoc.*, 133:8888–8891.
[75] Lerf A., He H., Forster M., et al.(1998). Structure of graphite oxide revisited. *J PhysChem B.*, 102:4477–4482.
[76] Gao W.,Alemany L.B., Ci L.J., et al. (2009). New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat Chem.*, 1:403–408.
[77] Najafabadi AT.(2015). Emerging applications of graphene and its derivatives in carbon capture and conversion: Current status and future prospects. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 41:1515–1545.
[78] Park S.Ruoff R.S.(2009). Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nanotechnol.*, 4:217–224.
[79] Zhou Y.,Bao Q., Tang L.A.L, Zhong Y., Loh K.P. (2009).Hydrothermal dehydration for the "green" reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties, *Chem. Mater.*, 21, 13, 2950-2956.
[80] Xu Y.,Sheng K., Li C., Shi G.(2010). Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process, *ACS Nano.*, 4:4324–4330.
[81] Paredes J.I.,Villar-Rodil S., MartinezAlonso A., Tascon J.M. (2008). Graphene oxide dispersions in organic solvents, *Langmuir.*, 24:10560–10564.

[82] Bonaccorso F., Lombardo A., Hasan T., Sun Z., Colombo L., Ferrari A.C. (2012). Production and processing of graphene and 2d crystals, *Materials Today*, 15, 565-589.
[83]BanerjeeB.C., HirtT.J., WalkerP.L.(1961). Pyrolytic carbon formation from carbonsuboxide, *Nature.*, 192 ,4801, 450–451.
[84] Wei D.,Wu B., Guo Y., Yu G., Liu Y. (2013). Controllable chemical vapor deposition growth of few layer graphene for electronic devices. *AccChemRes.*, 46:106–115.
[85] Keith E.,WhitenerJr., SheehanbP.E. (2014). Graphene synthesis, Diamond & Related, *Materials*, 46, 25–34.
[86] Tan H., Wang D., Guo Y. (2018). Thermal Growth of Graphene: A Review, *Coatings*, 8(1), 40.
[87] Novoselov K. S.,Fal'ko V. I., Colombo L., Gellert P. R., Schwab M. G., Kim K. (2012). A roadmap for graphene, *Nature*, 490, 192-200.
[88] Rodrigo D., Limaj O., Janner D., Etezadi D., Abajo F.J., Pruneri V., Altug H. (2015). Mid-Infrared Plasmonic Biosensing with Graphene, *Science*, 349, 165-168.
[89] Schwierz F. (2010). Graphene transistors, *Nature Nanotechnology*, 5, 487-496.
[90]Kevan T. (2020). Get the Most from Advanced Materials, *DigitalEngineering247*.
[91] Huang X., Qi X., Boey F., Zhang H. (2012). Graphene-Based Composites, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 666-686.
[92] Lawrence Berkel (2011). Better Lithium-Ion Batteries Are On The Way From Berkeley Lab ey National Laboratory, *Paul Preuss*, 510-486-6249.
[93] Huang Y., Liang J., Chen Y. (2012). An Overview of the Applications of Graphene-Based Materials in Supercapacitors, *Small*, 8, No. 12, 1805–1834.
[94] Wu W., Yu Q., Peng P., Liu Z., Bao J., Pei S-S. (2012). Control of thickness uniformity and grain size in graphene films for transparent conductive electrodes, *Nanotechnology*, 23, 035603.
[95] Jo G., Choe M., Lee S., Park W., Kahng Y. H., Lee T. (2012). The application of graphene as electrodes in electrical and optical devices, *Nanotechnology*, 23, 112001.
[96]Nobel Media A.B., *The Nobel Prize in Chemistry* 1998 [online],Web adresi: https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1998/summary/, 2015.
[97] Kohn, W. (1999). "Nobel Lecture: Electronic structure of matter- wave functions and density functionals", *Reviews of Modern Physics*, 71, 1253-1265.
[98]ThakurS., Borah S.M., Adhikary N.C. (2018).A DFT study of structural, electronic and optical properties of heteroatom doped monolayer graphene, *Optik*, 168, 228–236.
[99] Rad A.S.(2015). First principles study of Al-doped graphene as nanostructureadsorbent for NO2and N2O: DFT calculations, *Applied Surface Science*, 357, 1217–1224.
[100] Rad A.S. (2016).Adsorption of mercaptopyridine on the surface of Al- and B-dopedgraphenes: Theoretical study, *Journal of Alloys and Compounds*, 682, 345-351.
[101] ForesmanJ.B.,FrischÆ. (1996). Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods", 2nd ed., *Gaussian Inc., Pittsburgh, PA*, 68–69.
[102] PearsonR.G. (2005). Chemical hardness and density functional theory, *J. Chem. Sci.*, 117, 369–377.
[103] PearsonR.G. (1992). The electronic chemical potential and chemical hardness, *Journal of Molecular Structure THEOCHEM*, 255, 261–270.

[104] Varghese S.S., Swaminathan S., Singh K.K, Mittal V. (2016). Ab initio study on gas sensing properties of group III (B, Al and Ga) doped graphene, *Computational Condensed Matter*, 9, 40-55.
[105] Rouhani M. (2019). DFT study on adsorbing and detecting possibility of cyanogen chloride by pristine, B, Al, Ga, Si and Ge doped graphene, *Journal of Molecular Structure*, 1181, 518-535.
[106] Talmacıu, M., Bodokı, M.E., Oprean, R. (2016). Global Chemical Reactivity Parameters For Several Chiral Beta-Blockers From The Density Functional Theory Viewpoint, *Clujul Med.*, 89(4), 513–518.
[107] Ding, L.P., Zhang, F.H., Zhu, Y.S., Lu, C., Kuang, X., Shao, P. (2015).. Understanding The Structural Transformation, Stability Of Medium-Sized Neutral And Charged Silicon Clusters, *Scientific Reports*, 5, 15951.
[108] Kulkarni, B.S., Krishnamurty, S., Pal, S. (2010). Probing Lewis Acidity And Reactivity Of Sn- And Ti-Beta Zeolite Using Industrially Important Moieties: A Periodic Density Functional Study, *J.Mol. Catal. A*, 329, 36–43.
[109] Modi, C.K., Trivedi, P.M., Chudasama, J.A., Nakum, H.D., Parmar, D.K.. Gupta, S.K., Jha, P.K. (2014). Zeolite-Y Entrapped Bivalent Transition Metal Complexes As Hybrid Nanocatalysts: Density Functional Theory Investigation And Catalytic Aspects, *Green Chem. Lett. Rev.*, 7 278–287.
[110] Hadipour, N.L., Peyghan, A. A., Soleymanabadi H. (2015). Theoretical study on the Al-doped ZnO nanoclusters for CO nhemical sensors, *Phys. Chem. C.*, 119 6398-6404.
[111] Rad A.S., Zareyee D., Peyravi M., Jahanshahi M. (2016). Surface study of gallium- and aluminum- doped graphenes uponadsorption of cytosine: DFT calculations, *Applied Surface Science*, 390, 444–451.
[112] Dai X., Li Y., Xie M., Hu G., Zhao J., Zhao B. (2011). Structural stability and electronic, magnetic properties of Ge adsorption on defected graphene: a first-principles study, *Physica E*, 43, 1461–1464.
[113] Tang Y., Yang Z., Dai X., Lu Z., Zhang Y., Fu Z. (2014). Theoretical Study of the Catalytic CO Oxidation by Pt Catalyst Supported on Ge-Doped Graphene, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14, 7117–7124.
[114] Langer R., Błoński P., Hofer C., Lazar P., Mustonen K., Meyer J.C., Susi T., Otyepka M. (2020). Tailoring Electronic and Magnetic Properties of Graphene by Phosphorus Doping, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, 34074−34085.
[115] Nguyen D.K., Tran N.T.T., Chiu Y.H., Gumbs G., Lin M.F. (2020). Rich essential properties of Si-doped graphene, *Scientific Reports*, 10:12051.
[116] Zeng Z., Wang H. (2019) Different elements doped graphene sensor for CO2 greenhouse gases detection: the DFT study, *Chem. Phys. Lett.*, 721, 33–37.
[117] Singh D., Kumar A., Kumar D. (2017) Adsorption of small gas molecules on pure and Al doped graphene sheet: a quantum mechanical study, *Bull. Mater. Sci.*, 40, 1263–1271.
[118] Serinçay N., Ferdi Fellah M. (2020) Acetaldehyde adsorption and detection: A density functional theory study on Al-doped graphene, *Vacuum*, 175, 109279.
[119] Xu, L., Yang, Y., Li, W., Tao, Y., Sui, Z., Song, S., Yang, J. (2019). Three-dimensional macroporous graphene-wrapped zero-valent copper nanoparticles as efficient micro-electrolysis-promoted Fenton-like catalysts for metronidazole removal, *Science of The Total Environment*, 658 219-233.
[120] Legarreta-Mendoza, A., Flores-Holguı́n, N., Lardizabal-Gutierrez, D. (2019). A proposal based on quantum phenomena for theORR mechanism on nitrogen-

doped carbon-based electrocatalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 12374-12380.
[121] Hadipour N.L., Ahmadi Peyghan A., Soleymanabadi H. (2015) Theoretical study on the Al-doped ZnO nanoclusters for CO chemical sensors, *J. Phys. Chem. C*, 119, 6398–6404.
[122] Eslami M., Vahabi V., Peyghan A. (2016) Sensing properties of BN nanotube toward carcinogenic 4-chloroaniline: a computational study, *Phys. E*, 76, 6–11.
[123] Beheshtian J., Peyghan A., Bagheri Z. (2012) Detection of phosgene by Sc-doped BN nanotubes: a DFT study, Sensor. *Actuator. B Chem.*, 171–172, 846–852.
[124] Silvi B., Savin A. (1994) Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions, *Nature*, 37, 683–686.

EKLER

EK A: Ga-Ga-Ga yüklü grafenin Optimizasyonu için input dosyası

EK B: Ga-Ga-Ga yüklü grafenin Optimizasyon sonucunu veren output dosyası

EK A

```
%chk=Ga_Opt-Freq.chk
%mem=100GB
%nprocshared=20
# opt=maxcycle=5000 freq=raman wb97xd/6-31g(d,p)
geom=connectivity
scf=(maxcycle=5000,xqc)

Ga_Opt-Freq

0 2
 C                  0.00000000    4.26084499    1.70000000
 C                 -1.23000000    6.39126748    1.70000000
 C                 -2.46000000    8.52168997    1.70000000
 C                 -3.69000000   10.65211247    1.70000000
 C                  2.46000000    4.26084499    1.70000000
 C                  1.23000000    6.39126748    1.70000000
 C                  0.00000000    8.52168997    1.70000000
 C                 -1.23000000   10.65211247    1.70000000
 C                 -2.46000000   12.78253496    1.70000000
 C                  4.92000000    4.26084499    1.70000000
 C                  3.69000000    6.39126748    1.70000000
 C                  2.46000000    8.52168997    1.70000000
 C                  1.23000000   10.65211247    1.70000000
 C                  0.00000000   12.78253496    1.70000000
 C                 -1.23000000   14.91295745    1.70000000
 C                  7.38000000    4.26084499    1.70000000
 C                  6.15000000    6.39126748    1.70000000
 C                  4.92000000    8.52168997    1.70000000
 C                  2.46000000   12.78253496    1.70000000
 C                  1.23000000   14.91295745    1.70000000
 C                  0.00000000   17.04337995    1.70000000
 C                  9.84000000    4.26084499    1.70000000
 C                  8.61000000    6.39126748    1.70000000
 C                  7.38000000    8.52168997    1.70000000
 C                  6.15000000   10.65211247    1.70000000
 C                  4.92000000   12.78253496    1.70000000
 C                  3.69000000   14.91295745    1.70000000
 C                  2.46000000   17.04337995    1.70000000
 C                  1.23000000   19.17380244    1.70000000
 C                 11.07000000    6.39126748    1.70000000
 C                  9.84000000    8.52168997    1.70000000
 C                  8.61000000   10.65211247    1.70000000
 C                  7.38000000   12.78253496    1.70000000
 C                  6.15000000   14.91295745    1.70000000
 C                  4.92000000   17.04337995    1.70000000
 C                  3.69000000   19.17380244    1.70000000
 C                 12.30000000    8.52168997    1.70000000
 C                 11.07000000   10.65211247    1.70000000
 C                  9.84000000   12.78253496    1.70000000
 C                  8.61000000   14.91295745    1.70000000
 C                  7.38000000   17.04337995    1.70000000
 C                  6.15000000   19.17380244    1.70000000
 C                 13.53000000   10.65211247    1.70000000
```

C	12.30000000	12.78253496	1.70000000
C	11.07000000	14.91295745	1.70000000
C	9.84000000	17.04337995	1.70000000
C	8.61000000	19.17380244	1.70000000
C	1.23000000	3.55070416	1.70000000
C	0.00000000	5.68112665	1.70000000
C	-1.23000000	7.81154914	1.70000000
C	-2.46000000	9.94197164	1.70000000
C	-3.69000000	12.07239413	1.70000000
C	3.69000000	3.55070416	1.70000000
C	2.46000000	5.68112665	1.70000000
C	1.23000000	7.81154914	1.70000000
C	0.00000000	9.94197164	1.70000000
C	-1.23000000	12.07239413	1.70000000
C	-2.46000000	14.20281662	1.70000000
C	6.15000000	3.55070416	1.70000000
C	4.92000000	5.68112665	1.70000000
C	3.69000000	7.81154914	1.70000000
C	2.46000000	9.94197164	1.70000000
C	1.23000000	12.07239413	1.70000000
C	0.00000000	14.20281662	1.70000000
C	-1.23000000	16.33323912	1.70000000
C	8.61000000	3.55070416	1.70000000
C	7.38000000	5.68112665	1.70000000
C	6.15000000	7.81154914	1.70000000
C	2.46000000	14.20281662	1.70000000
C	1.23000000	16.33323912	1.70000000
C	0.00000000	18.46366161	1.70000000
C	9.84000000	5.68112665	1.70000000
C	8.61000000	7.81154914	1.70000000
C	7.38000000	9.94197164	1.70000000
C	6.15000000	12.07239413	1.70000000
C	4.92000000	14.20281662	1.70000000
C	3.69000000	16.33323912	1.70000000
C	2.46000000	18.46366161	1.70000000
C	11.07000000	7.81154914	1.70000000
C	9.84000000	9.94197164	1.70000000
C	8.61000000	12.07239413	1.70000000
C	7.38000000	14.20281662	1.70000000
C	6.15000000	16.33323912	1.70000000
C	4.92000000	18.46366161	1.70000000
C	12.30000000	9.94197164	1.70000000
C	11.07000000	12.07239413	1.70000000
C	9.84000000	14.20281662	1.70000000
C	8.61000000	16.33323912	1.70000000
C	7.38000000	18.46366161	1.70000000
C	13.53000000	12.07239413	1.70000000
C	12.30000000	14.20281662	1.70000000
C	11.07000000	16.33323912	1.70000000
C	9.84000000	18.46366161	1.70000000
H	14.37324894	12.55924413	1.70000000
H	13.14324894	14.68966662	1.70000000
H	11.91324894	16.82008912	1.70000000
H	10.68324894	18.95051161	1.70000000
H	8.61000000	20.14750244	1.70000000
H	6.15000000	20.14750244	1.70000000

```
H                   3.69000000   20.14750244    1.70000000
H                   1.23000000   20.14750244    1.70000000
H                  -0.84324894   18.95051161    1.70000000
H                  -2.07324894   16.82008912    1.70000000
H                  -3.30324894   14.68966662    1.70000000
H                  -4.53324894   12.55924413    1.70000000
H                  -4.53324894   10.16526247    1.70000000
H                  -3.30324894    8.03483997    1.70000000
H                  -2.07324894    5.90441748    1.70000000
H                  -0.84324894    3.77399499    1.70000000
H                   1.23000000    2.57700416    1.70000000
H                   3.69000000    2.57700416    1.70000000
H                   6.15000000    2.57700416    1.70000000
H                   8.61000000    2.57700416    1.70000000
H                  10.68324894    3.77399499    1.70000000
H                  11.91324894    5.90441748    1.70000000
H                  13.14324894    8.03483997    1.70000000
H                  14.37324894   10.16526247    1.70000000
Ga                  3.69000000   12.07239413    1.70000000
Ga                  3.69000000   10.65211247    1.70000000
Ga                  4.92000000    9.94197164    1.70000000

1 48 1.5 49 1.5 109 1.0
2 49 1.5 50 1.5 108 1.0
3 50 1.5 51 1.5 107 1.0
4 51 1.5 52 1.5 106 1.0
5 48 1.5 53 1.5 54 1.5
6 49 1.5 54 1.5 55 1.5
7 50 1.5 55 1.5 56 1.5
8 51 1.5 56 1.5 57 1.5
9 52 1.5 57 1.5 58 1.5
10 53 1.5 59 1.5 60 1.5
                              .
                              .
                              .
115
116
117
118 119 1.5
119 120 1.5
120
```

EK B

```
SLURM_NODELIST sardalya24
 Entering Gaussian System, Link 0=/truba/home/nserincay/BTU_G-
09/BTU_G-09/g09/g09
 Initial command:
 /truba/home/nserincay/BTU_G-09/BTU_G-09/g09/l1.exe "/tmp/Gau-
4309.inp" -scrdir="/tmp/"
 Entering Link 1 = /truba/home/nserincay/BTU_G-09/BTU_G-
09/g09/l1.exe PID=      4310.

 Copyright (c) 1988,1990,1992,1993,1995,1998,2003,2009,2013,
            Gaussian, Inc.  All Rights Reserved.

 This is part of the Gaussian(R) 09 program.  It is based on
 the Gaussian(R) 03 system (copyright 2003, Gaussian, Inc.),
 the Gaussian(R) 98 system (copyright 1998, Gaussian, Inc.),
 the Gaussian(R) 94 system (copyright 1995, Gaussian, Inc.),
 the Gaussian 92(TM) system (copyright 1992, Gaussian, Inc.),
 the Gaussian 90(TM) system (copyright 1990, Gaussian, Inc.),
 the Gaussian 88(TM) system (copyright 1988, Gaussian, Inc.),
 the Gaussian 86(TM) system (copyright 1986, Carnegie Mellon
 University), and the Gaussian 82(TM) system (copyright 1983,
 Carnegie Mellon University). Gaussian is a federally
registered
 trademark of Gaussian, Inc.

 This software contains proprietary and confidential
information,
 including trade secrets, belonging to Gaussian, Inc.

 This software is provided under written license and may be
 used, copied, transmitted, or stored only in accord with that
 written license.

 The following legend is applicable only to US Government
 contracts under FAR:

                       RESTRICTED RIGHTS LEGEND

 Use, reproduction and disclosure by the US Government is
 subject to restrictions as set forth in subparagraphs (a)
 and (c) of the Commercial Computer Software - Restricted
 Rights clause in FAR 52.227-19.

 Gaussian, Inc.
 340 Quinnipiac St., Bldg. 40, Wallingford CT 06492


 ----------------------------------------------------------------
--
 Warning -- This program may not be used in any manner that
 competes with the business of Gaussian, Inc. or will provide
 assistance to any competitor of Gaussian, Inc.  The licensee
 of this program is prohibited from giving any competitor of
```

```
 Gaussian, Inc. access to this program.  By using this
program,
 the user acknowledges that Gaussian, Inc. is engaged in the
 business of creating and licensing software in the field of
 computational chemistry and represents and warrants to the
 licensee that it is not a competitor of Gaussian, Inc. and
that
 it will not use this program in any manner prohibited above.
 ----------------------------------------------------------
--


 Cite this work as:
 Gaussian 09, Revision D.01,
 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,
 M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B.
Mennucci,
 G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P.
Hratchian,
 A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M.
Hada,
 M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T.
Nakajima,
 Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery,
Jr.,
 J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E.
Brothers,
 K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J.
Normand,
 K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J.
Tomasi,
 M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B.
Cross,
 V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E.
Stratmann,
 O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W.
Ochterski,
 R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth,
 P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels,
 O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski,
 and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

 ****************************************
 Gaussian 09:  ES64L-G09RevD.01 24-Apr-2013
               11-Oct-2019
 ****************************************
 %chk=Ga_Opt-Freq.chk
 %mem=50GB
 %nprocshared=20
 Will use up to   20 processors via shared memory.
 ----------------------------------------------------------
---------
 # opt=maxcycle=5000 freq=raman wb97xd/6-31g(d,p)
geom=connectivity scf
 =(maxcycle=5000,xqc)
```

```
 ----------------------------------------------------------------
---------
 1/6=5000,14=-1,18=20,19=15,26=3,38=1,57=2/1,3;
 2/9=110,12=2,17=6,18=5,40=1/2;
 3/5=1,6=6,7=101,11=2,16=1,25=1,30=1,71=1,74=-58/1,2,3;
 4//1;
 5/5=2,7=5000,8=3,13=1,38=5/2,8;
 6/7=2,8=2,9=2,10=2,28=1/1;
 7//1,2,3,16;
 1/6=5000,14=-1,18=20,19=15,26=3/3(2);
 2/9=110/2;
 99//99;
 2/9=110/2;
 3/5=1,6=6,7=101,11=2,16=1,25=1,30=1,71=1,74=-58/1,2,3;
 4/5=5,16=3,69=1/1;
 5/5=2,7=5000,8=3,13=1,38=5/2,8;
 7//1,2,3,16;
 1/6=5000,14=-1,18=20,19=15,26=3/3(-5);
 2/9=110/2;
 6/7=2,8=2,9=2,10=2,19=2,28=1/1;
 99/9=1/99;
 -----------
 Ga_Opt-Freq
 -----------
 Symbolic Z-matrix:
 Charge =  0 Multiplicity = 2
 C                     0.         4.26084   1.7
 C                    -1.23       6.39127   1.7
 C                    -2.46       8.52169   1.7
 C                    -3.69      10.65211    1.7

                                .

                                .

                                .

Zero-point correction=                           0.853192
(Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy=                    0.901238
 Thermal correction to Enthalpy=                  0.902182
 Thermal correction to Gibbs Free Energy=         0.783471
 Sum of electronic and zero-point Energies=          -
9325.360238
 Sum of electronic and thermal Energies=             -
9325.312192
 Sum of electronic and thermal Enthalpies=           -
9325.311248
 Sum of electronic and thermal Free Energies=        -
9325.429960

                    E (Thermal)             CV
S
                     KCal/Mol        Cal/Mol-Kelvin
Cal/Mol-Kelvin
```

Total		565.535	229.753	249.850
Electronic		0.000	0.000	1.377
Translational		0.889	2.981	47.469
Rotational		0.889	2.981	42.521
Vibrational		563.758	223.791	158.482
Vibration	1	0.594	1.981	5.264
Vibration	2	0.595	1.980	5.161
Vibration	3	0.597	1.972	4.347
Vibration	4	0.599	1.966	4.027
Vibration	5	0.599	1.965	3.996
Vibration	6	0.601	1.957	3.693
Vibration	7	0.606	1.944	3.323
Vibration	8	0.606	1.943	3.319
Vibration	9	0.614	1.917	2.857
Vibration	10	0.616	1.911	2.776
Vibration	11	0.618	1.904	2.687
Vibration	12	0.618	1.903	2.672
Vibration	13	0.621	1.894	2.576
Vibration	14	0.624	1.883	2.472
Vibration	15	0.626	1.878	2.422
Vibration	16	0.631	1.860	2.277
Vibration	17	0.631	1.860	2.276
Vibration	18	0.635	1.850	2.201
Vibration	19	0.637	1.843	2.155
Vibration	20	0.643	1.824	2.034
Vibration	21	0.650	1.802	1.912
Vibration	22	0.651	1.799	1.900
Vibration	23	0.653	1.793	1.867

Vibration	24	0.660	1.772	1.770
Vibration	25	0.662	1.766	1.743
Vibration	26	0.662	1.765	1.741
Vibration	27	0.665	1.755	1.700
Vibration	28	0.668	1.746	1.663
Vibration	29	0.669	1.744	1.656
Vibration	30	0.673	1.733	1.611
Vibration	31	0.682	1.704	1.513
Vibration	32	0.687	1.689	1.465
Vibration	33	0.690	1.681	1.440
Vibration	34	0.694	1.670	1.405
Vibration	35	0.697	1.662	1.382
Vibration	36	0.697	1.661	1.380
Vibration	37	0.700	1.653	1.357
Vibration	38	0.702	1.646	1.339
Vibration	39	0.712	1.619	1.267
Vibration	40	0.712	1.617	1.264
Vibration	41	0.731	1.565	1.145
Vibration	42	0.731	1.563	1.140
Vibration	43	0.735	1.554	1.121
Vibration	44	0.735	1.554	1.121
Vibration	45	0.738	1.545	1.101
Vibration	46	0.741	1.538	1.088
Vibration	47	0.742	1.534	1.080
Vibration	48	0.754	1.501	1.017
Vibration	49	0.757	1.494	1.004
Vibration	50	0.759	1.488	0.993
Vibration	51	0.765	1.473	0.968

Vibration	52	0.772	1.453	0.935
Vibration	53	0.773	1.451	0.931
Vibration	54	0.773	1.451	0.931
Vibration	55	0.786	1.418	0.878
Vibration	56	0.794	1.398	0.849
Vibration	57	0.799	1.386	0.831
Vibration	58	0.799	1.385	0.830
Vibration	59	0.804	1.374	0.814
Vibration	60	0.807	1.366	0.803
Vibration	61	0.814	1.349	0.780
Vibration	62	0.818	1.339	0.766
Vibration	63	0.818	1.337	0.764
Vibration	64	0.821	1.332	0.758
Vibration	65	0.825	1.321	0.743
Vibration	66	0.828	1.314	0.734
Vibration	67	0.832	1.304	0.722
Vibration	68	0.840	1.286	0.700
Vibration	69	0.842	1.282	0.695
Vibration	70	0.848	1.267	0.678
Vibration	71	0.849	1.265	0.675
Vibration	72	0.851	1.261	0.671
Vibration	73	0.862	1.234	0.640
Vibration	74	0.867	1.223	0.629
Vibration	75	0.897	1.158	0.562
Vibration	76	0.900	1.151	0.555
Vibration	77	0.902	1.146	0.550
Vibration	78	0.906	1.137	0.542
Vibration	79	0.914	1.121	0.527

```
 Vibration    80          0.917              1.115
0.521
 Vibration    81          0.920              1.109
0.516
 Vibration    82          0.922              1.105
0.512
 Vibration    83          0.923              1.102
0.510
 Vibration    84          0.930              1.088
0.497
 Vibration    85          0.939              1.070
0.481
 Vibration    86          0.944              1.061
0.473
 Vibration    87          0.945              1.058
0.471
 Vibration    88          0.948              1.052
0.466
 Vibration    89          0.949              1.050
0.465
 Vibration    90          0.949              1.050
0.464
 Vibration    91          0.963              1.021
0.441
 Vibration    92          0.964              1.021
0.441
 Vibration    93          0.966              1.017
0.438
 Vibration    94          0.968              1.014
0.435
 Vibration    95          0.969              1.011
0.433
 Vibration    96          0.977              0.995
0.420
 Vibration    97          0.978              0.994
0.420
```

.

.

.

THE MOST BEAUTIFUL EXPERIENCE WE CAN HAVE IS THE MYSTERIOUS.
IT IS THE FUNDAMENTAL EMOTION WHICH STANDS AT AT THE CRADLE
OF TRUE ART AND TRUE SCIENCE.

-- ALBERT EINSTEIN

```
 Job cpu time:       13 days  2 hours 48 minutes 31.1 seconds.
 File lengths (MBytes):  RWF= 116015 Int=      0 D2E=      0
Chk=    274 Scr=      1
 Normal termination of Gaussian 09 at Sat Oct 12 09:25:10
2019.
```

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad **: Nazmiye SERİNÇAY**

Doğum Tarihi ve Yeri **: 1994 / Osmangazi**

E-posta **:nazmiyeserincay@gmail.com**

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans :**2017, Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği
- **Yüksek Lisans :**2020, Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Üretim Mühendisi, Serinçay Tekstil, 2017-Devam ediyor

DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Bilimsel Araştırma Makalesi, Acetaldehyde adsorption and detection: A density functional theory study on Al-doped graphene, Nazmiye Serinçay, Mehmet Ferdi Fellah, Vacuum 175 (2020), 109279.