

**T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GRAFİN-ALTTAŞ ETKİLEŞİMLERİNİN İLK PRENSİPLERDEN  
HESAPLANMASI**

**Ahmet ÇİÇEK**

**DOKTORA TEZİ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**2012**

**GRAFİN-ALTTAŞ ETKİLEŞİMLERİNİN İLK PRENSİPLERDEN  
HESAPLANMASI**

**Ahmet ÇİÇEK**

**DOKTORA TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

Bu çalışma, Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2008.01.0105.010 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

**2012**

T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFİN-ALTTAŞ ETKİLEŞİMLERİNİN İLK PRENSİPLERDEN  
HESAPLANMASI

Ahmet ÇİÇEK

DOKTORA TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez 26/07/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/~~Caydırılışı~~ ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Bülent ULUĞ (Danışman) .....

Doç. Dr. Tayyar GÜNGÖR .....

Doç. Dr. Orhan BAYRAK .....

Doç. Dr. Meltem ASİLTÜRK .....

Yrd. Doç. Dr. Hande TOFFOLI .....

## ÖZET

### GRAFİN-ALTTAŞ ETKİLEŞİMLERİNİN İLK PRENSİPLERDEN HESAPLANMASI

Ahmet ÇİÇEK

Doktora Tezi, Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bülent ULUĞ

2. Danışman: Prof. Dr. Oğuz GÜLSEREN

Haziran 2012, 114 Sayfa

Grafinin 6H-SiC{0001} yüzeyleri ile etkileşimleri, ilk prensiplerden başlayan Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramına dayalı hesaplamalarla incelenmiştir. Alttaşın doğru tanımlanması için yalın, dipol düzeltmesi uygulayarak ve gevşetilmeyen taraftaki başıboş bağları hidrojen ile doyurarak atomik gevşetmeler uygulanmıştır. Gevşetmelerin yüzey yüksekliği ve gevşetilen ikili katman sayısına bağlı yakınsama davranışları incelenmiştir. Dipol düzeltmesi uygulanan hesaplar, 6 ve 12 ikili katman kalınlığındaki yüzey dilimlerinde sırasıyla 3 ve 6 ikili katman gevşetmenin daha hızlı yakınsayan sonuçlar verdiğini göstermiştir.

Grafın-6H-SiC {0001} alttaş etkileşimleri  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  modelinde incelendiğinde van der Waals etkileşimlerinin hesaba katıldığı tüm yaklaşımlar, ilk grafın tabakasının {0001} yüzeylerine kovalent bağlı olduğunu ve büyük bükülmeler sergilediğini göstermiştir. Bu tampon tabakası için Si-C bağ uzunluğu yığınsal SiC'deki değere yakın iken, ikinci grafın tabakası (0001) yüzeyinde ilk tabaka ile Bernal dizilimindeki bağ uzunluğunu korumakta ve çok daha az dalgalanma sergilemektedir. Serbest grafın band yapısı, alttaş üzerinde ikinci tabakada gözlenmektedir. (000 $\bar{1}$ ) tarafında van der Waals etkileşimleri hesaba katılmadığında ilk grafın tabakası yüzeye zayıf bağlı olup, serbest grafın elektronik yapısı sergilemektedir.

ANAHTAR KELİMELER: Grafın, 6H-SiC, yüzey analizi, yoğunluk fonksiyoneli kuramı, gevşetme, band yapısı.

JÜRİ: Prof Dr. Bülent ULUĞ

Doç. Dr. Tayyar GÜNGÖR

Doç. Dr. Orhan BAYRAK

Doç. Dr. Meltem ASİLTÜRK

Yrd. Doç. Dr. Hande TOFFOLI

## ABSTRACT

### FIRST-PRINCIPLES INVESTIGATION OF GRAPHENE-SUBSTRATE INTERACTIONS

Ahmet ÇİÇEK

PhD Thesis in Physics

Adviser: Prof. Dr. Bülent ULUĞ

Co-adviser: Prof. Dr. Oğuz GÜLSEREN

June 2012, 114 Pages

Interactions of graphene with 6H-SiC{0001} surfaces are investigated via first principles calculations within the framework of Density Functional Theory. In order to describe the substrate correctly, bare and dipole-corrected atomic relaxations, as well as relaxations of the surfaces where the dangling bonds of the opposite unrelaxed termination are saturated by H are implemented. Convergence behavior of atomic relaxations with respect to slab thickness and the number of relaxed bilayers are investigated. Dipole-corrected computations reveal that 3 and 6-bilayer relaxations yield faster converging results in 6 and 12-bilayer thick slabs, respectively.

All approaches regarding graphene-6H-SiC{0001} substrate interactions in the  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  model and taking van der Waals interactions into account lead to the fact that the first graphene layer on the (0001) face is covalently-bonded and exhibit significant buckling. While the Si-C bond length is close to the value in bulk SiC for this buffer layer, the second graphene layer preserves Bernal stacking bond lengths over the first one and exhibits significantly reduced height fluctuations. Free-standing graphene band structure on the substrate is observed in the second layer. Over the (000 $\bar{1}$ ) face, on the other hand, omission of van der Waals interactions lead to weakly-bonded first graphene layer exhibiting free-standing graphene electronic structure.

**KEYWORDS:** Graphene, 6H-SiC, surface analysis, density functional theory, relaxation, band structure.

**COMMITTEE:** Prof. Dr. Bülent ULUĞ

Assoc. Prof. Dr. Tayyar GÜNGÖR

Assoc. Prof. Dr. Orhan BAYRAK

Assoc. Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK

Asst. Prof. Dr. Hande TOFFOLI

## ÖNSÖZ

Geçiş metalleri ile hekzagonal BN ve SiC üzerine epitaksiyel grafin büyütülmesi, günümüzde yoğun ilgi çeken bu iki boyutlu atomik kristalin elektronik ve optoelektronik uygulama alanlarının genişletilmesi bakımından önem taşımaktadır. Bu yapılarda grafin büyütülmesine yönelik pek çok deneysel ve kuramsal çalışma mevcutken, grafinin epitaksiyel büyüme mekanizmalarının anlaşılması önem kazanmaktadır. Örneğin, SiC alttaş üzerine grafin büyütme için 1500 °C gibi yüksek sıcaklıklarda çalışılması, grafinin bir dizi yapılanmalar geçirerek büyümesine neden olmaktadır. Alttaşın karşıt yüzeylerinde ise büyüme mekanizmaları ve epitaksiyel grafin tabakalarının yapısal ve elektronik özellikleri oldukça farklıdır. Büyüme mekanizmalarının ve epitaksiyel grafin-alttaş ara kesitinin anlaşılmasına yönelik çok sayıda çalışma olmasına rağmen, yüzeydeki atomik dağılımı ve oluşum koşullarını net açıklayan sonuçlar elde edilememiştir.

SiC gibi alttaşlar üzerinde grafin eldesine yönelik Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramına dayalı benzetimsel çalışmalar da mevcuttur. Bu çalışmalarda, ön görülen karmaşık yüzey yapılanmaları yerine daha basit ve hesaplama kaynakları bakımından kabul edilebilir sayıda atom içeren modeller benimsenmektedir. Ayrıca, SiC ve BN gibi polar alttaşlarda epitaksiyel grafinin büyüme mekanizmalarının alttaş yüzeyinde yük birikimini de hesaba katması gerekmektedir. Grafin-alttaş etkileşiminin hassas incelenmesi için yük birikimi, dağılım (van der Waals) etkileşimleri, spin kutuplanması gibi olası tüm etkileri bir arada inceleyecek benzetimsel çalışmalara ihtiyaç vardır. Bu çalışma, yaygın çalışılan alttaşlardan biri olan 6H-SiC yüzey yapıları ve elektronik özellikleri ile grafin-alttaş sisteminin yukarıda bahsedilen etkileri sistematik olarak hesaba katarak ayrıntılı incelenmesini amaçlamaktadır.

Çalışmada emek ve destekleri bulunan danışmanlarım Prof. Dr. Bülent ULUĞ ve Prof. Dr. Oğuz GÜLSEREN'e, manevi destek veren eşim Hatice ÇİÇEK ve ailelerimize, çalışmalarımnda desteğini hep hissettiğim Prof. Dr. Asiye ULUĞ'a teşekkür ederim. Donanım ve yazılım alt yapısının kurulmasına katkılarından dolayı TÜBİTAK ULAKBİM GRID grubuna teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI.....	3
2.1. Grafinin Yapısal ve Elektronik Özellikleri.....	7
2.2. Silisyum Karbür.....	14
2.3. 6H-SiC{0001} Yüzeyleri.....	19
2.4. 6H-SiC{0001} Yüzeylerinde Epitaksiyel Grafin Büyütülmesi.....	21
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	28
3.1. Hartree-Fock Yaklaşımını.....	29
3.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (DFT).....	32
3.2.1. Yoğunluk fonksiyoneli kuramının temelleri.....	32
3.2.2. Kohn-Sham denklemleri.....	35
3.2.3. Değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonellerine yaklaşımlar.....	36
3.2.4. Düzlem dalga baz kümesi.....	39
3.2.5. Brillouin bölgesinde integrasyon.....	40
3.2.6. Hellman-Feynman teoremi ve geometri optimizasyonu.....	45
3.3. DFT ile Katılarda Yüzey Hesapları.....	46
3.4. Dipol Düzeltmesi.....	50
3.5. DFT'ye Dağılım Kuvvetlerinin Katılması.....	53
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	55
4.1. Grafinin Yapısal ve Elektronik Özellikleri.....	57
4.2. Yığınsal 6H-SiC.....	60
4.3. 6H-SiC{0001} Yüzeylerinde Gevşetmeler.....	65
4.3.1. 6H-SiC{0001} yüzeylerinde yalın gevşetmeler.....	65
4.3.2. 6H-SiC{0001} yüzeylerinde dipol düzeltmesi uygulanan gevşetmeler.....	68

4.3.3. Hidrojenle doyurulan yüzeylerde gevşetmeler .....	77
4.3.4. 6H-SiC{0001} yüzeylerinde spin kutuplanmış gevşetme hesapları .....	80
4.4. 6H-SiC{0001} yüzey band yapıları .....	84
4.5. Grafin-6H-SiC{0001} Alttaş Etkileşimleri.....	89
4.5.1. 6H-SiC(0001) yüzeyinde grafin.....	91
4.5.2. 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) yüzeyinde grafin .....	98
5. SONUÇ .....	104
6. KAYNAKLAR .....	107
ÖZGEÇMİŞ	



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler:

$a, c$	Örgü sabitleri
$A$	Yüzey alanı
$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$	Kübik kristalde birim vektörler
$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{c}$	Hekzagonal kristalde birim vektörler
$\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$	Ters örgü vektörleri
$b$	Karbon-karbon bağ uzunluğu
$B_0$	Bulk modülü
$C_6$	van der Waals etkileşim parametresi
$d_{DD}$	Dipol Düzeltmesinin uygulandığı uzunluk
$d_i$	Büyütme doğrultusunda $i$ . ikili katman içi mesafe
$d_{vak}$	Vakum yüksekliği
$d_y$	Yüzey dilimi (slab) kalınlığı
$\Delta V$	Potansiyel farkı
$e$	Elektron yükü
$\epsilon_0$	Boşluğun dielektrik geçirgenliği
$E$	Enerji
$E[n(\mathbf{r})]$	Toplam enerji fonksiyoneli
$E_0$	Taban durumu enerjisi
$E_b$	Hesaplanan yığınsal yapı toplam enerjisi
$E_C$	Korelasyon enerjisi
$E_{disp}$	van der Waals etkileşim enerjisi
$E_D$	Dirac enerjisi
$E_{DD}$	Enerjiye Dipol Düzeltmesi
$E_g$	Yasak band aralığı
$E_F$	Fermi enerjisi
$E_{kes}$	Kesme enerjisi
$E_s$	Hesaplanan yüzey toplam enerjisi
$E_{top}$	Hesaplanan toplam enerji
$E_X$	Değiş-tokuş enerjisi

$E_{XC}$	Değiş-tokuş korelasyon enerjisi
$E_y$	Yüzey enerjisi
$E_Y$	Young modülü
$f_{damp}$	van der Waals etkileşimi için sönüm fonksiyonu
$f_i(\epsilon_{\mathbf{k}})$	Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
$F_{R_{ix}}$	$i$ . iyon çekirdeği üzerinde $x$ yönündeki kuvvet
$\Phi_{1\dots N}$	Slater determinanı
$\phi_i$	Hartree-Fock baz kümesi elemanı/Kohn-Sham orbitali
$g(\epsilon)$	Durum yoğunluğu
$G_0$	Grafinde minimum iletkenlik
$\mathbf{G}_i$	$i$ . ters örgü vektörü
$\Gamma, K, K', M$	Üçgen örgüde yüksek simetri noktaları
$\Gamma, X, M$	Kare örgüde yüksek simetri noktaları
$h$	Süper hücre yüksekliği
$h_i$	Büyütme doğrultusunda $i$ . ve $i+1$ . ikili katmanlar arası mesafe
$\hbar$	İndirgenmiş Planck sabiti
$\hat{H}$	Hamiltoniyen
$H_n(x)$	$n$ . derece Hermite polinomu
$\mathbf{k}$	Dalga vektörü
$\chi$	Isıl iletkenlik
$l_i$	$i$ . ikili katman yüksekliği
$m$	Elektron kütlesi
$M$	İyon çekirdeği kütlesi
$\mu_B$	Bohr manyetonu
$n(\mathbf{r}), n_\sigma(\mathbf{r})$	Yük yoğunluğu
$n_{av}(z)$	$z$ yönünde ortalama yük yoğunluğu
$N$	Elektron sayısı
$\Omega_{1BB}$	1. Brillouin Bölgesi hacmi
$\Psi, \psi$	Dalga fonksiyonu
$r_0$	van der Waals yarıçapı
$\mathbf{r}_i$	$i$ . yük taşıyıcı konum vektörü

$R30^\circ$	30 derece dönme
$\mathbf{R}_i$	$i$ . iyon çekirdeği konum vektörü
$s_6$	London $s_6$ parametresi
$S_1, S_2, S_3$	6H-SiC yüzey konfigürasyonları
$S_1^*, S_2^*, S_3^*$	Tersleme uygulanmış 6H-SiC yüzey konfigürasyonları
$S_N(x)$	Basamak fonksiyonuna Methfessel-Paxton yöntemi ile yaklaşım
$\sigma$	<i>Pseudo-spin</i>
$\hat{T}$	Kinetik enerji operatörü
$T[n(\mathbf{r})]$	Kinetik enerji fonksiyoneli
$T_e$	Elektron kinetik enerjisi
$\theta(\mathbf{k}-E_F)$	Basamak fonksiyonu
$U$	6H-SiC birim hücre yüksekliği/Hartree enerjisi
$U[n(\mathbf{r})]$	Hartree enerjisi fonksiyoneli
$v_F$	Fermi hızı
$\hat{V}$	Potansiyel enerji operatörü
$V_0$	Birim hücre hacmi
$V_{av}(z)$	$z$ yönündeki ortalama potansiyel
$V_{av}^{per}(z)$	$z$ yönünde periyodik sınır koşulu altında ortalama potansiyel
$V_C$	Korelasyon potansiyeli
$V_{dip}(z)$	Ortalama potansiyel için Dipol Düzeltmesi
$V_{eff}$	Etkin potansiyel
$V_{ext}$	Dış etkilerin oluşturduğu potansiyel
$V_H$	Hartree potansiyeli
$V_X$	Değiş-tokuş potansiyeli
$V_{XC}$	Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli
$W[n(\mathbf{r})]$	Dış etkilerden kaynaklanan enerji fonksiyoneli
$Z$	Çekirdek yükü

Kısaltmalar:

0B	Sıfır Boyutlu
1B	Bir Boyutlu
2B	İki Boyutlu
3B	Üç Boyutlu
AES	Auger Elektron Spektroskopisi
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscope)
ARPES	Açısal Çözümlü Fotoelektron Spektroskopisi (Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy)
ARUPS	Açısal Çözümlü Ultraviyole Fotoelektron Spektroskopisi (Angle-Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)
BB	Brillouin Bölgesi
BFGS	Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
BH	Birim Hücre
BM	Birch-Murnaghan
BO	Born-Oppenheimer
CVD	Kimyasal Buhar Çökeltme (Chemical Vapor Deposition)
DBM	Değerlik Bandı Maksimumu
DD	Dipol Düzeltmesi
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (Density Functional Theory)
DFT-D	Dağılım kuvvetleri için düzeltilmiş Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı
DOS	Durum yoğunluğu (Density of States)
FD	Fermi-Dirac
FET	Alan Etkili Transistör (Field Effect Transistor)
GGA	Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation)
GO	Grafit Oksit
HD	Hidrojen ile Doyurma
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg-Kohn
İBB	İndirgenemez Brillouin Bölgesi
İBM	İletim Bandı Minimumu

İK	İKili Katman
KS	Kohn-Sham
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaştırımı (Local Density Approximation)
LEED	Düşük Enerjili Elektron Kırınımı (Low Energy Electron Diffraction) Spektroskopisi
MP	Monkhorst-Pack
OM	Optik Mikroskop
PBE	Perdew-Burke-Erzerhof
PP	<i>Pseudo</i> -potansiyel
PW91	Perdew-Wang 1991
PWSCF	Düzlem Dalga Öz Tutarlı Alan (Plane-Wave Self-Consistent Field)
PZ	Perdew-Zunger
RRKJ	Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos
SCF	Öz Tutarlı Alan (Self-Consistent Field)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
STM	Taramalı Tünelleme Mikroskobu (Scanning Tunneling Microscope)
TEG	Türdeş elektron gazı
TT	Tek Tabaka
UHV	Ultra Yüksek Vakum (Ultrahigh Vacuum)
UYPP	Ultra Yumuşak <i>pseudo</i> -Potansiyel
vdW	van der Waals
YG	Yalın Gevşetme

## ŞEKİLLER DİZİNİ

- Şekil 2.1. Karbonun 3 (a), 2 (b), 1 (c) ve 0 (d) boyutlu eşözdeklerine örnekler (Kastnelson 2007'den uyarlanmıştır)..... 3
- Şekil 2.2. SiO<sub>2</sub> üzerinde az sayıda grafin tabakasının OM (a), AFM (b) ve SEM ile görüntülenmesi (c) ve incelenen yapı şematığı (d) (Roddaro vd 2007'den alınmıştır)..... 6
- Şekil 2.3. Grafinde baz atomlarının ve örgü vektörlerinin (a), 1. Brillouin bölgesi ile yüksek simetri noktalarının (b) tanımı ve  $\pi$  ve  $\pi^*$  bandları için Sıkı Bağlanma Yöntemi ile hesaplanan band yapısı (c)..... 8
- Şekil 2.4. Nötral durumdaki (a), n-tipi (b) ve p-tipi (c) katkılanmış grafin için K ve K' noktaları etrafında band yapısı. Renkli bölgeler dolu durumları göstermektedir..... 10
- Şekil 2.5.  $E_0$  enerjili Schrödinger fermiyonunun değişik genişliklerde ve  $V_0$  yüksekliğinde potansiyel bariyerinden tünellemesi (a) ve (b), ile Dirac fermiyonunun aynı yükseklikteki herhangi bir bariyerden kiral tünellemesi (c). Çizgiler olasılık yoğunluğunun,  $|\psi\psi^*|$ , konumla değişimini gösterirken kürelerin büyüklükleri de olasılık yoğunluğu ile orantılıdır..... 12
- Şekil 2.6. 2B yarı iletken sisteminde ve TT/2T grafinde Landau düzeylerinin dizilimi (a), grafinde kuantum Hall etkisinin gözlenmesinde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi (b), TT (c) ve 2T (d) grafinde boyuna direnç ( $\rho_{xx}$ ) ile dikine iletkenliğin ( $\sigma_{xy}$ ) yük yoğunluğu ile değişimi (Geim ve MacDonald 2007, Jiang vd 2007 ve Geim ve Novoselov 2007'den uyarlanmıştır)..... 13
- Şekil 2.7. SiC kristalinde atomlar arasındaki bağlar (a), ikili katman içi ( $d_i$ ) ve ikili katmanlar arası ( $h_i$ ) mesafelerin tanımı (b) ..... 14

Şekil 2.8. SiC'ün 3C (a), 2H (b), 4H (c) ve 6H (d) politiplerinin birim hücre görünümü (üst) ve baz atomlarının kübik ve hekzagonal örgülerde sırasıyla (a) ve (b)'de gösterilen (111) ve $(11\bar{2}0)$ düzlemlerine iz düşümü (alt).....	16
Şekil 2.9. Hekzagonal kristal sisteminde 1. BB ve yüksek simetri noktaları.....	17
Şekil 2.10. Yığınsal 6H-SiC'de [0001] doğrultusunda atom konumlarının ( $z_i$ , $i=1...12$ ), İK-içi ( $d_i$ ) ve İK'lar arası ( $h_i$ ) mesafeler ile İK yüksekliklerinin ( $l_i$ ) tanımı.....	18
Şekil 2.11. 6H-SiC{0001} yüzeylerinde Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub> molekülünün adsorplanmasıyla oluşan $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ yüzey yeniden yapılanması (a) ve bu yapılanma altında C ile sonlanan $(000\bar{1})$ yüzeyi (b) ile Si ile sonlanan (0001) yüzeylerindeki atom bağların görünümü (Starke vd 1999'dan uyarlanmıştır).....	19
Şekil 2.12. Temiz, yeniden yapılanmamış 6H-SiC (0001) (a) ve $(000\bar{1})$ (b) yüzeylerinin AFM görüntüleri. Altteki yükseklik ( $h$ ) profilleri üstteki görüntülerdeki kesikli çizgiler boyunca değişimi göstermektedir (Nie vd 2008'den alınmıştır).....	20
Şekil 2.13. 6H-SiC{0001} yüzey sonlanım konfigürasyonları (a), $1/2U$ (b) ve $U$ (c) yüksekliğinde basamaklardan oluşan yüzey şematığı.....	21
Şekil 2.14. 6H-SiC(0001) yüzeyinde epitaksiyel grafinin yüzeyle oluşturduğu $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$ (a) ve hesaplama modelleri için uygun $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ yüzey yeniden yapılanmaları (b) (Emtsev vd 2008'den uyarlanmıştır).....	23
Şekil 2.15. S <sub>3</sub> konfigürasyonunda sonlanmış 6H-SiC(0001) yüzeyinde epitaksiyel grafin tabakalarının oluşum sırası ve oluşan tabakaların STM görüntüleri (First vd 2010'dan alınmıştır).....	24

- Şekil 2.16. 4H/6H-SiC(0001) yüzeyinde TT (a), 2T (b) ve 3T (c) grafın için ARUPS (üst) ve ARPES (alt) ile elde edilen band yapıları. Band yapıları, dalga vektörünün üstteki 1. BB sınırındaki K noktasını merkez alan kalın çizgi boyunca,  $k_y$  doğrultusunda taranmasıyla elde edilmiştir. ARPES verilerindeki çizgiler, sıkı bağlanma yöntemi ile hesaplanan band yapılarını göstermektedir (Veriler sırasıyla Starke ve Riedl 2009 ve Ohta vd 2007'den alınmıştır)..... 25
- Şekil 2.17. 6H-SiC(0001) alttaş üzerine grafın büyüme sürecinin şematik gösterimi (Norimatsu ve Kusunoki 2010'dan alınmıştır) ..... 27
- Şekil 3.1. Kare (a) ve üçgen (b) örgülerde BB integrasyonunun yaklaştırımı için seçilen türdeş  $\Gamma$  merkezli (üst) ve  $\Gamma$  etrafında (alt) MP kafesleri. Taralı üçgensel bölgeler İBB olup, simetri ile eşdeğer noktalar aynı renkte gösterilmiştir ..... 42
- Şekil 3.2. FD dağılım fonksiyonunun (siyah çizgi) ve yumuşatılmış fonksiyonun (kırmızı çizgi) enerji ile değişimi..... 44
- Şekil 3.3. Düşük boyutlu atomik sistemlerde süper hücre tanımına örnekler: H<sub>2</sub>O molekülü-0B (a), Ag tek atomlu zinciri-1B (b) ve grafın-2B (c)..... 47
- Şekil 3.4. 2B süper hücrelerde vakum bölgesinin 6H-SiC(0001) yüzeyi için asimetric (a) ve 3C-SiC(100) yüzeyi için simetric (b) konumlandırılması .. 49
- Şekil 3.5. Süper hücreye dayalı DFT hesabı yapılan  $n(\mathbf{r})$  yük yoğunluğuna sahip polar yüzeyde (a) büyütme doğrultusuna dik düzlemlerde hesaplanan ortalama elektrostatik potansiyelin dipol düzeltmesi uygulanmasından önce (a) ve sonra (b) değişimi..... 50
- Şekil 4.1. LDA (a) ve GGA (b) UYPP'ler için TT grafında  $E_{top}$ 'un  $E_{kes}$  ile değişimi. Küçük şekiller,  $\Delta E_{top}$ 'un  $E_{kes}$ 'e bağıllığını göstermektedir ..... 55
- Şekil 4.2. LDA (a) ve GGA (b) UYPP'ler için TT grafında  $E_{top}$ 'un  $N_k$  ile değişimi. Küçük şekiller,  $\Delta E_{top}$ 'un  $N_k$ 'ya bağıllığını göstermektedir ..... 56



Şekil 4.3. TT grafin için LDA (a) ve GGA (b) hesaplarıyla belirlenen C-C band uzunluğu.....	57
Şekil 4.4. AA (a) ve AB (b) diziliminde 2T grafin için tabakalar arasındaki denge mesafesinin LDA (üst) ve GGA (alt) hesapları ile belirlenmesi.....	58
Şekil 4.5. Serbest TT grafin band yapısı. Küçük şekil, grafin örgüsü ile 1. BB, İBB ve yüksek simetri noktası tanımlarını göstermektedir .....	59
Şekil 4.6. AA (a) ve AB (b) diziliminde serbest 2T grafin band yapısı.....	59
Şekil 4.7. 6H-SiC kristalinde LDA (üst) ve GGA (alt) hesaplarında toplam enerjinin birim hücre hacmi (a) ve $c/a$ oranı (b) ile değişimi.....	61
Şekil 4.8. LDA (a) ve GGA (b) hesapları ile yığınsal 6H-SiC optimizasyonunda belirli $V$ değerlerinde minimum $E_{top}$ değerini veren örgü sabitleri .....	62
Şekil 4.9. Yığınsal 6H SiC’de LDA (a) ve GGA (b) hesap sonuçlarına uydurulan 3. mertebe BM durum denklemleri.....	62
Şekil 4.10. LDA ile hesaplanan 6H-SiC yığınsal band yapısı. Sağdaki altıgen prizma, band yapısı hesabı için 1. BB sınırlarında izlenen yolu göstermektedir.....	64
Şekil 4.11. Yığınsal 6H-SiC elektronik bandlarının $1 \times 1 \{0001\}$ yüzeyine iz düşümü ..	64
Şekil 4.12. 6 (a) ve 12 (b) İK yüksekliğinde 6H-SiC $\{0001\}$ yüzey dilimlerine YG (çubuklar) ve DD uygulanan (semboller) gevşetmeler sonrası atom konumlarındaki değişimlerin ( $\Delta z_i$ ) gevşetilen İK sayısına ( $N_{gev}$ ) bağlılığı ...	66
Şekil 4.13. 6 (a) ve 12 (b) İK kalınlığında 6H-SiC $\{0001\}$ yüzeylerinde yalnız ve DD uygulanan LDA gevşetmeler sonrası $z$ ekseninde $V_{av}(z)$ değişimlerinin karşılaştırması .....	69
Şekil 4.14. 6 (a) ve 12 (b) İK yüksekliğinde 6H-SiC $\{0001\}$ yüzeylerinde DD uygulanan LDA gevşetme hesapları sonrası $n_{av}(z)$ ’nin yığınsal yapıya göre değişimi.....	71
Şekil 4.15. 6 (a) ve 12 (b) İK kalınlığında 6H-SiC $\{0001\}$ yüzeylerine yalnız (çubuklar) ve DD uygulanan (semboller) gevşetmeler sonrası $d_i$ ve $h_i$ değişimlerinin gevşetilen İK sayısına bağlılığı.....	72

Şekil 4.16. LDA (a) ve GGA (b) ile gevşetilmiş 6 (üst) ve 12 (alt) İK kalınlığında yüzeylerde yüzey enerjisinin $N_{gev}$ ile değişimi.....	74
Şekil 4.17. $d_{vak}=25$ Å için yalın ve DD uygulanan gevşetme sonuçlarının karşılaştırması .....	75
Şekil 4.18. 21 İK 6H-SiC{0001} yüzey diliminde DD uygulanan her iki taraftan 9/12 İK simetrik gevşetme sonuçlarının Si ve C taraflarından asimetrik DD uygulanan 9/12 İK gevşetme sonuçlarıyla karşılaştırması. Küçük şekil, merkeze en yakın üçer İK için değişimlerin yakından görünümüdür .	76
Şekil 4.19. 6H-SiC{0001} yüzeylerinde DD uygulanan gevşetmelerde yüzey diliminin merkezinde mesafelerin $N_{gev}/N_{İK}$ 'a bağlı değişimi .....	77
Şekil 4.20. HD uygulanan 6 (a) ve 12 (b) İK yüksekliğinde 6H-SiC{0001} yüzeylerinde LDA gevşetme hesapları sonrası $n_{av}(z)$ 'nin yığınsal yapıya göre değişimi.....	78
Şekil 4.21. 6H-SiC{0001} yüzeylerinde HD (çubuklar) ve DD (semboller) uygulanan 3/6 (a) ve 6/12 (b) İK gevşetme hesapları sonrası İK içi ve İK'lar arası mesafelerin değişimleri.....	79
Şekil 4.22. 6H-SiC{0001} yüzeyinde Si (a) ve C (b) tarafından 6/12 İK DD uygulanan spin kutuplanmış LDAGEvşetme hesapları sonrası $\Delta n_{av}$ 'in z ile değişimi.....	81
Şekil 4.23. HD uygulanan 6H-SiC{0001} yüzeylerinde Si (a) ve C (b) tarafından spin kutuplanmış 6/12 İK LDA gevşetme sonrası $\Delta n_{av}$ 'in z ile değişimi .....	82
Şekil 4.24. 6H-SiC{0001} yüzeylerinde farklı yüzey kalınlıkları ve gevşetilen İK sayısı için farklı yöntemlerle yürütülen gevşetmelerde $d_i$ ve $h_i$ değişiminin birlikte görünümü. Küçük şekiller, ilk 3 İK için değişimlerin yakından görünüşüdür.....	83
Şekil 4.25. 6H-SiC{0001} yüzeylerinde Si tarafından 3/6 İK (a), C tarafından 3/6 İK (b) ve 6/6 İK (c) DD uygulanan LDA gevşetme hesaplarından elde edilen band yapıları ve DOS (d).....	85

Şekil 4.26. 15 İK yüksekliğindeki 6H-SiC{0001} yüzeyinde DD uygulanan simetrik LDA gevşetme hesaplarından elde edilen band yapısı (a) ve DOS (b) .....	85
Şekil 4.27. C <sub>6N</sub> atomunun hidrojenle doyurulduğu 6H-SiC(0001) yüzeylerinde 3/6 (a), 6/6 (b), 6/12 (c) ve 12/12 (d) İK LDA gevşetme hesaplarından elde edilen band yapıları (sol) ve DOS (sağ). DOS grafikleri 12 İK yüksekliğinde yüzeye aittir .....	86
Şekil 4.28. Si <sub>1</sub> atomunun hidrojenle doyurulduğu 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) yüzeylerinde 3/6 (a), 6/6 (b), 6/12 (c) ve 12/12 (d) İK LDA gevşetme hesaplarından elde edilen band yapıları (sol) ve DOS (sağ). DOS grafikleri 12 İK yüksekliğinde yüzeye aittir .....	87
Şekil 4.29. DD uygulanan spin kutuplanmış LDA gevşetme hesaplarında (0001) yüzeyinden 6/12 (a), (000 $\bar{1}$ ) yüzeyinden 6/12 (b) ve 12/12 (c) İK gevşetilmiş 6H-SiC yüzeylerinde band yapısı (sol) ve DOS (sağ) .....	88
Şekil 4.30. HD uygulanan 6H-SiC (0001) (a) ve (000 $\bar{1}$ ) (b) yüzeylerinde 6/12 İK gevşetmeler için spin kutuplanmış LDA hesaplarından elde edilen band yapıları (sol) ve DOS (sağ) .....	89
Şekil 4.31. 6H-SiC(0001) yüzeyi ile TT grafinin oluşturduğu $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ modelinin [0001] (a) ve alttaş-2T grafin yapısının [11 $\bar{2}$ 0] (b) doğrultusundan görünümü .....	90
Şekil 4.32. 6H-SiC(0001) yüzeyinde TT (a) ve 2T (b) epitaksiyel grafin için DD ile LDA gevşetme sonrası atom konumları.....	91
Şekil 4.33. 6H-SiC(0001) yüzeyinde TT ve 2T epitaksiyel grafin için DD uygulanan LDA gevşetme hesaplarından elde edilen potansiyel profili (a) ve ortalama yük yoğunluğu değişimi (b). 2T grafin için $V_{av}$ ve $\Delta n_{av}$ değerleri, görsel kolaylık için, sırasıyla 5.0 Ry ve 0.02 Å <sup>-3</sup> aşağı kaydırılmıştır .....	94

- Şekil 4.34. DD uygulanarak 3/6 İK gevşetilen 6H-SiC(0001) yüzeyinde TT (üst) ve 2T (alt) grafin için band band yapıları (a) ve  $s_6=1.0$  durumunda DOS (b) grafikleri. (a)'daki yeşil bölgeler yığınsal yapı bandlarını temsil ederken, (b)'deki sürekli ve kesikli çizgiler sırasıyla  $s$  ve  $p$  durumlarına karşılık gelmektedir. Görsel kolaylık amacıyla, (b)'de grafin ve alttaşın DOS'a katkıları 5 ile çarpılmış, eğriler birbirlerine göre ötelenmiştir..... 95
- Şekil 4.35. HD uygulanarak 3/6 İK gevşetilen 6H-SiC(0001) yüzeyinde TT (üst) ve 2T (alt) grafin için band band yapıları (a) ve  $s_6=1.0$  durumunda DOS (b) grafikleri. (a)'daki yeşil bölgeler yığınsal yapı bandlarını temsil ederken, (b)'deki sürekli ve kesikli çizgiler sırasıyla  $s$  ve  $p$  durumlarına karşılık gelmektedir. Görsel kolaylık amacıyla, (b)'de grafin ve alttaşın DOS'a katkıları 5 ile çarpılmış, eğriler birbirlerine göre ötelenmiştir. Kesikli çizgiler,  $E_F$ 'nin DBM'na göre konumunu temsil etmektedir..... 97
- Şekil 4.36. 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) yüzeyinde TT (a) ve 2T (b) epitaksiyel grafin için DD uygulanan LDA gevşetme hesapları sonrası atom konumları..... 98
- Şekil 4.37. 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) yüzeyinde TT ve 2T epitaksiyel grafin için DD uygulanan LDA gevşetme hesaplarından elde edilen potansiyel profili (a) ve ortalama yük yoğunluğu değişimi (b). 2T grafin için  $V_{av}$  ve  $\Delta n_{av}$  değerleri, görsel kolaylık için, sırasıyla 5.0 Ry ve 0.05 Å<sup>-3</sup> aşağı kaydırılmıştır..... 100
- Şekil 4.38. DD uygulanarak 3/6 İK gevşetilen 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) yüzeyinde TT (üst) ve 2T (alt) grafin için band band yapıları (a) ile  $s_6=0.0$  (sol) ve 1.0 (sağ) durumunda DOS grafikleri (b)..... 101
- Şekil 4.39. HD uygulanarak 3/6 İK gevşetilen 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) yüzeyinde TT (üst) ve 2T (alt) grafin için band band yapıları (a) ve  $s_6=1.0$  durumunda DOS (b) grafikleri. (a)'daki yeşil bölgeler yığınsal yapı bandlarını temsil ederken, (b)'deki sürekli ve kesikli çizgiler sırasıyla  $s$  ve  $p$  durumlarına karşılık gelmektedir. Görsel kolaylık amacıyla, (b)'de grafin ve alttaşın DOS'a katkıları 5 ile çarpılmış, eğriler birbirlerine göre ötelenmiştir. Kesikli çizgiler,  $E_F$ 'nin DBM'na göre konumunu temsil etmektedir..... 102

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Yığınsal 6H-SiC için $E_{top}(V)$ verilerine uydurulan 3. mertebe BM eğrilerinden belirlenen örgü sabitleri ve elastik sabitler .....	63
Çizelge 4.2. 6H-SiC için gevşetme hesaplarıyla belirlenen İK içi ( $d_i, i=1,2,3$ ) ve İK'lar arası ( $h_i$ ) mesafeler .....	63
Çizelge 4.3. 6H-SiC{0001} yüzeylerinde DD uygulanan spin kutuplanmış LDA gevşetme hesapları sonrası en dıştaki İK'larda $d_i$ ve $h_i$ değişimleri (%).....	80
Çizelge 4.4. HD uygulanan 6H-SiC{0001} yüzeylerinde spin kutuplanmış gevşetme hesapları sonrası en dıştaki İK'larda $d_i$ ve $h_i$ değişimleri (%).....	82
Çizelge 4.5. Grafin-6H-SiC(0001) alttaş sisteminde farklı yöntemlerle $s_6=1.0$ için hesaplanan geometrik parametreler. DD uygulanan hesaplarda parantez içindeki değerler, $s_6=0.0$ durumunda belirlenen değerlerdir.....	92
Çizelge 4.6. Grafin-6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) alttaş sisteminde farklı yöntemlerle $s_6=1.0$ için hesaplanan geometrik parametreler. DD uygulanan hesaplarda parantez içindeki değerler, $s_6=0.0$ durumunda belirlenen değerlerdir.....	99

## 1. GİRİŞ

Grafitin tek tabakasına grafin denilmektedir. 2004 yılında bir ya da birkaç grafin tabakasının grafitten ayrıştırılarak  $\text{SiO}_2$  gibi yalıtkan altaşlara taşınabilmesi (Novoselov vd 2004a), grafini çok yoğun çalışılan sistemlerden biri haline getirmiştir. Grafin, kuantum Hall etkisinin oda sıcaklığında gözlenmesi (Jiang vd 2007) ve Klein paradoksu gibi görelilik fiziğinin ilgi alanına giren bir olgunun sınanması (Kastnelson vd 2006) gibi olanaklar bakımından ilgi çekmiştir. Grafin yalnızca temel fiziksel bağlamda ilgi çekmekle kalmamış, üstün malzeme ve elektronik özellikleri ile aygıt fiziğinde çok çalışılan bir sistem olmuştur (Lin vd 2010, Avouris 2010).

Uzun zamandır bilinen elektronik band yapısı (Wallace 1947), bal peteği örgüde dizilmiş karbon (C) atomlarından oluşan grafinin sıfır band aralığına sahip yarı iletken ya da sıfır örtüşmeli yarı metal olarak adlandırılmasına neden olmaktadır. Elektronik yapı, serbest durumda Dirac enerjisi ile çakışan Fermi enerjisinin gerilim uygulanarak değerlik ya da iletim bandına kaydırılmasına, böylece grafinin p-tipi ya da n-tipi katkılanmasına olanak vermektedir (Geim ve Novoselov 2007). Bu da grafini elektronik uygulamalar için uygun aday yapmaktadır. Ayrıca, grafinde yük taşıyıcıların mobilitesinin fiziksel koşullarla, diğer yapılarla etkileşim ya da yapısal deformasyonla önemli ölçüde değişmesi algılayıcı uygulamalarının temelini oluşturmaktadır (Schedin vd 2007, Pumera 2011).

Grafin eldesi yöntemleri arasında grafitten mikromekanik kazıma (Novoselov vd 2004a), kıvılcım boşalması (Subrahmanyam vd 2009) ve grafitte Li ve K gibi aktif elementler katkılayarak tabakalarının birbirinden ayrılması (Kumar vd 2011) bulunmaktadır. Büyük ölçekli yüksek kristal kalitede büyütme için ise, grafin ile örgü uyumsuzluğu sırasıyla %8 (Mattausch ve Pankratov 2007) ve %2 (Giovanetti vd 2007) olan Silisyum Karbür (SiC) ve Bor Nitrür (BN) gibi altıgen altaşlar üzerine epitaksiyel büyütme tercih edilmektedir (Seyller vd 2008). Epitaksiyel grafin büyütülmesi, Ni, Co, Cu, Ru ve Pt gibi metal yüzeylerinde de mümkün olmaktadır (Reina vd 2009, Swart vd 2008, Gao vd 2010, Marchini vd 2007, Sutter vd 2009).

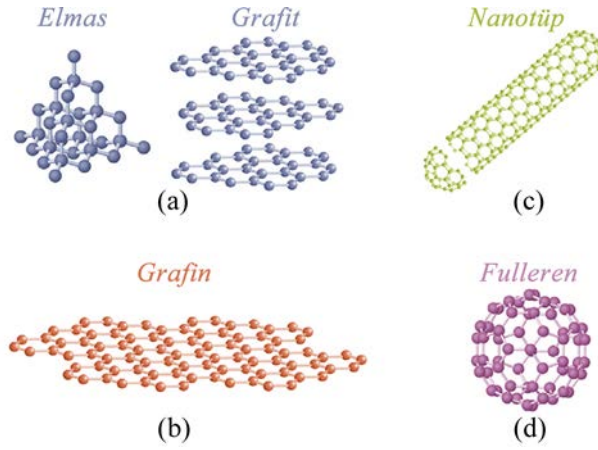
Grafın-alıttaş etkileşimlerinin anlaşılması, grafine dayalı nano yapıların ve aygıtların tasarımı ve fiziksel özelliklerinin anlaşılması için önem taşımaktadır. Örneğin hegzagonal SiC alıttaş üzerinde grafın, Si ve C ile sonlanan karşıt yüzeylerde farklı fiziksel özellikler sergilemektedir (First vd 2010). Si yüzeyinde büyütölen ilk grafın tabakasının yüzeye sıkı bağlı olup atomik yapısı henüz netleştirilemeyen karmaşık yüzey yeniden yapılanması oluşturduğu düşünölrken, serbest grafın band yapısı 2. grafın tabakasından itibaren başlamaktadır (First vd 2010). Karbon tarafında büyütölen grafında ise grafın elektronik özellikleri 1. tabakadan itibaren gözlenirken, tabakalar arasında dönösel kusurlar olduğu, her bir grafın tabakasının birer serbest tabaka gibi elektronik özellikler sergilediği belirtilmiştir (Berger vd 2006).

Grafın-SiC alıttaş etkileşimlerini incelemek amaçlı ilk kuramsal çalışmalar, Yoğunluk Fonksiyoneline Kuramı (Density Functional Theory-DFT) kapsamında görece yalın yüzey yeniden yapılandırılmalarından başlayarak yürütölmüştür (Mattausch ve Pankratov 2007, Mattausch ve Pankratov 2008, Varchon vd 2007). Bu çalışmalarda her iki yüzeyde ilk grafın tabakasının sıkı bağlı tampon tabakası olduğu ön görölrken, daha sonraki çalışmalar C yüzeyinde tampon tabakası oluşmadığını göstermiştir (Magaud vd 2009). DFT kapsamında hesaplamalarla SiC alıttaşın yanısıra, BN ya da Ni, Co, Ru gibi metal alıttaşlar üzerine grafın büyütölmesine yönelik benzetimsel çalışmalar da mevcuttur (Giovanetti vd 2007, Usachov vd 2008, Swart vd 2008, Martoccia vd 2008).

Çalışmada, grafının yaygın olarak epitaksiyel büyütöldöğü 6H-SiC{0001} yüzeylerinin yapısal ve elektronik özellikleri, DFT kapsamında ilk prensiplerden başlayan hesaplamalarla kapsamlı olarak incelenmiştir. Yüzey geometrisinin ve elektronik yapısının anlaşılmasından sonra, yüzeylerde grafın büyütölmesi ve grafının fiziksel özelliklerinin yüzey etkileşimlerine bağlılığı benzetimsel olarak incelenmiştir. Grafın-yüzey etkileşmelerine bağlı grafında ortaya çıkan yapısal ve elektronik özellik değişimleri üzerinde durulmuş, literatür sonuçları ile karşılaştırma ile grafın-alıttaş etkileşimlerini incelemeye uygun yaklaşımın belirlenmesi amaçlanmıştır.

## 2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI

Karbon atomunun Şekil 2.1’de örnekleri verilen eşözdeklerinin (allotroplarının) varlığı uzun yıllardır bilinirken, karbon nanotüpler (Şekil. 2.1(c)) ve fullerenler (Şekil 2.1(d)) gibi düşük boyutlu eşözdekleri üzerine çalışmalar, görece yakın zamanda başlamıştır (Kastnelson 2007, Srinivasan 2007). Atomik ölçekte tamamen 2 boyutlu (2B) bir sistem olan grafinin (Şekil 2.1(b)) tek tabaka (TT) veya birkaç tabaka halinde eldesi, karakterizasyonu ve uygulama alanlarının belirlenmesine yönelik çalışmaların başlaması için, 2004 yılına kadar beklemek gerekmiştir (Novoselov vd 2004a).



Şekil 2.1. Karbonun 3 (a), 2 (b), 1 (c) ve 0 (d) boyutlu eşözdeklerine örnekler (Kastnelson 2007’den uyarlanmıştır)

Grafinin “akademik materyal” olarak elektronik yapısı ve bu yapıya dayalı ilginç özellikleri üzerine çalışmalar eskiye dayanmaktadır (Wallace 1947). Buna rağmen TT grafin eldesindeki gecikme, tamamen iki boyutlu yapıların uzun erimde elde edilemeyeceğini ön gören kuramsal hesaplara ve elde edilen TT grafinin belirlenmesindeki zorluğa dayanmaktadır (Geim ve Novoselov 2007, Geim ve MacDonald 2007). Hesaplamalar, 2B yapılarda sonlu sıcaklıklarda ıraksak ısıl dalgalanmaların kristale dik boyutta atomlar arasındaki bağ uzunlukları mertebesinde salınımlara neden olacağını ve uzun erimde kristal düzeni eldesinin olanaksızlığını ön görmektedir (Peierls 1935, Landau 1937, Mermin 1968). Bu sonuç deneysel gözlemlerle de doğrulanmış, çok katmanlı yapıların erime sıcaklığının katman sayısı azaldıkça düştüğü görülmüştür (Geim ve Novoselov 2007). Bu bağlamda, grafin gibi iki



boyutlu yapıların oluşmaya başlamalarıyla birlikte, çok büyük çevre/yüzey alanı oranı nedeniyle hızlıca nanotüp ve fulleren gibi yapılara evrilmesi beklenmektedir.

Grafinle ilgili yukarıdaki ön görümlere rağmen, TT ya da birkaç tabaka grafin eldesine yönelik çalışmalar yürütülmüş, ancak gözlenen yapılar arasında TT grafin olup olmadığı kesin olarak belirlenememiştir (Dreyer vd 2010). Uygulanan yöntemler arasındaki mikromekanik kazıma, yüksek düzenli pirolitik grafitin silisyum dioksit yüzeyine tekrar tekrar sürtülmesi ile yüzey üzerinde az sayıda grafin tabakası eldesine olanak sağlamış, tabaka sayılarının belirlenmesi de optik mikroskop yardımıyla mümkün olmuştur (Novoselov vd 2004a). Bu yöntemle yalnızca TT grafin elde edilmemiş, BN, MoS<sub>2</sub>, NbSe<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> gibi yapılar da elde edilerek gözlenmiştir (Novoselov vd 2004a).

Mikromekanik kazımanın yanı sıra, grafit tabakaları arasına Li (Kumar vd 2011) ve K (Kwon vd 2011) gibi aktif elementlerin ya da grafit oksit (GO) yapıların arasına tetrabutil amonyum katyonları (Ang vd 2009) girmesiyle TT ya da birkaç tabaka grafin eldesi mümkündür. Ayrıca, ark boşalması ile grafitten nanotüp, fulleren gibi yapıların yanı sıra grafin eldesi de mümkündür (Subrahmanyam vd 2009).

Yukarıda anlatılan yöntemler deneysel amaçlar için uygunken büyük ölçekli, yüksek kristal kalitede grafin eldesi için daha karmaşık yöntemlere gereksinim duyulmaktadır. Yaygın başvuru yöntemlerinden biri, grafin tabakalarını metal yüzeyler üzerine kimyasal buhar çökeltme (chemical vapor deposition-CVD) ile biriktirmedir (Fuhrer vd 2010). CVD ile üzerinde grafin büyütülebilen bir yüzey Ni(111)'dir (Reina vd 2009). Bu yüzeyde düşük sıcaklıkta CVD ile büyütme de gerçekleştirilmiştir (Addou vd 2012). Ni(111) yüzeyinin önemi, alttaşın manyetik malzeme olmasından kaynaklanmaktadır. Ni(111)/grafin yüzeyinde spin kutuplanmış ikincil elektron salımı (Dedkov vd 2008a) ve Rashba etkisi (Dedkov vd 2008b, Varykhalov vd 2008) gözlenmiştir. CVD ile grafin büyütülen diğer kübik metaller arasında Cu(111) (Gao vd 2010, Hu vd 2012), Co(111) (Swart vd 2008), Ir(111) (Coraux vd 2008, N'Diyare vd 2008) ve Pt(111) (Sutter vd 2009) sayılabilir. Ayrıca, hegzagonal Ru(0001) yüzeyinde de grafin büyütülmüştür (Marchini vd 2007, Zhang vd 2009).

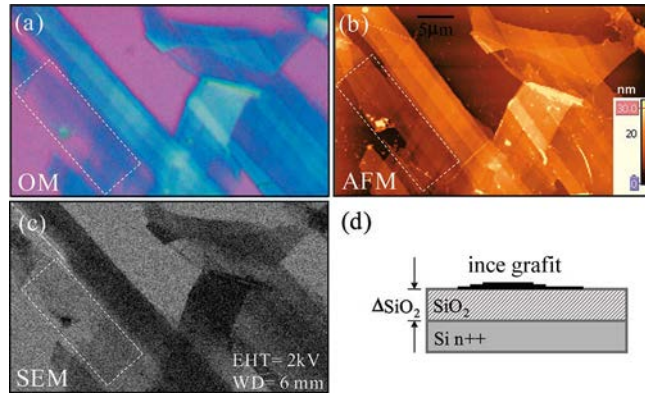
Metal yüzeylerinde yüksek kalitede TT grafin üretilmesine rağmen bu yüzeyler, grafine çok miktarda yük geçişi nedeniyle mikroelektronik aygıtlar için uygun değildir. Buna karşın silisyum karbürün (SiC) 3 eV dolayında geniş band aralığına ( $E_g$ ) sahip biçimleri bulunmaktadır ve SiC yüzeylerinde epitaksiyel büyütülen grafin bu tür uygulamalar için daha kullanışlıdır.

SiC yüzeylerinde grafin büyütme, alttaşa ısıl işlem uygulanıp yapıdaki silisyum atomlarının dıştan başlayarak buharlaşması ile gerçekleşmektedir (First vd 2010). Geriye kalan karbon atomları, başıboş bağlarını birbirleri ile ya da ortamdaki hidrojen, oksijen gibi atomları yakalayıp bağ oluşturarak doyurma yoluna gitmektedir. Isıl işlem süreci, ortamda bulunan gazlar, Si buharlaşma oranı ve grafitleşmenin başladığı yüzeye bağlı olarak, oluşan ilk karbon tabakası grafin özelliği sergilemek yerine yüzeye kovalent bağlı olup geçiş tabakası işlevi görebilmektedir (de Heer vd 2007, First vd 2010). “Tampon tabakası” olarak da adlandırılan bu tabaka, [0001] doğrultusunda silisyum atomu ile sonlanan (0001) yüzeyinde oluşurken, karbon ile sonlanan karşıt ( $000\bar{1}$ ) yüzeyinde gözlenmemektedir (Magaud vd 2009). Bu, SiC üzerine epitaksiyel büyütülen grafin tabakaları ile yüzey ara kesitlerinin geometrik yapılarının ve grafin tabakalarının elektronik özelliklerinin karşıt yüzeylerde farklı olmasına neden olmaktadır. Ayrıca, tampon tabakası oluşsa da bir sonraki katmanda serbest grafine benzer elektronik özelliklerin kazanılması ve küçük band aralığı oluşumu, SiC üzerine büyütülen epitaksiyel grafini mikroelektronik uygulamalar için çekici kılmaktadır (Zhou vd 2007). Bu özellikler, deneysel çalışmaların yanı sıra benzetimsel çalışmalar için de zemin oluşturmaktadır.

Mikromekanik kazıma ile grafit yüzeyinden ayrılan grafin tabakalarının sayımında optik mikroskop kullanımı, grafinin elektronik özellikleri nedeniyle her grafin tabakasının %2.3 optik soğurum katsayına sahip olmasına (Avouris 2010) ve grafin düzlemine dik gönderilen ışığın grafinden ve alttaştan yansıyan kısımları arasında grafin kalınlığından kaynaklanan optik yol farkının oluşmasına (Novoselov vd 2004a) dayanmaktadır. Bu etkilerden ilki tabaka sayısı azaldıkça görüntü karışıklığının artmasına, ikincisi de renk değişikliğine neden olmaktadır (Abergel vd 2007, Blake vd 2007, Roddaro vd 2007). Şekil 2.2’de 500 nm kalınlığında dielektrik  $\text{SiO}_2$  üzerine

mikromekanik kazıma ile taşınan az sayıda grafin tabakasının optik mikroskopla (OM, Şekil 2.2(a)), atomik kuvvet mikroskopuyla (AFM, Şekil 2.2(b)) ve taramalı elektron mikroskopuyla (SEM, Şekil 2.2(c)) görüntülenme sonuçları verilmiştir.

Şekil 2.2(a)'da TT grafin taralı dikdörtgensel bölgede soluk görülürken, AFM görüntüsünde karşıtlık daha belirgindir. Yükseklik hakkında daha hassas bilgi eldesine rağmen tarama hızının düşüklüğü, AFM'yi TT grafin belirlenmesinde optik mikroskoba alternatif yapmamaktadır (Roddaro vd 2007). SEM ile de OM görüntüsüne benzer sonuçlar elde edilmesine rağmen, SEM'in yapı üzerinde amorf karbon birikmesine neden olması bu yöntemi pratik kılmamaktadır.



Şekil 2.2. SiO<sub>2</sub> üzerinde az sayıda grafin tabakasının OM (a), AFM (b) ve SEM ile görüntülenmesi (c) ve incelenen yapı şematığı (d) (Roddaro vd 2007'den alınmıştır)

TT grafinin 100 µm ölçeğinde yüksek kalitede eldesi ve gözlenmesi, bu yapının kuramsal ön görünümüne aksine nasıl bozulmadan kaldığı sorusunu beraberinde getirmektedir. Elde edilen 2B grafin tabakaları gerçekte 3 boyutlu (3B) sistemin parçası olup, alt taş ile zayıf van der Waals (vdW) etkileşimi yapmakta ve kararlılığını korumaktadır (Geim ve Novoselov 2007). Ancak, havada ya da vakumda mikro ölçekte işlenmiş ızgara üzerinde serbest duran TT grafin de gözlenmiştir (Meyer vd 2007). Bu durumda uzun erimli kristal kalitesinin ve örgü kusurlarının oluşmaması, grafin düzlemine dik 1 nm ölçeğinde dalgalanmalara bağlanmaktadır (Meyer vd 2007). 2B grafin tabakası, bu dalgalanmalar sayesinde kristal düzenini ve bütünlüğünü korumaktadır. Dalgalanmalara, 2B örgüdeki uzun dalga boylu fononların bükülme ve gerilme kipleri arasındaki etkileşimlerin neden olduğu, bu sayede ısı dalgalanmalarının

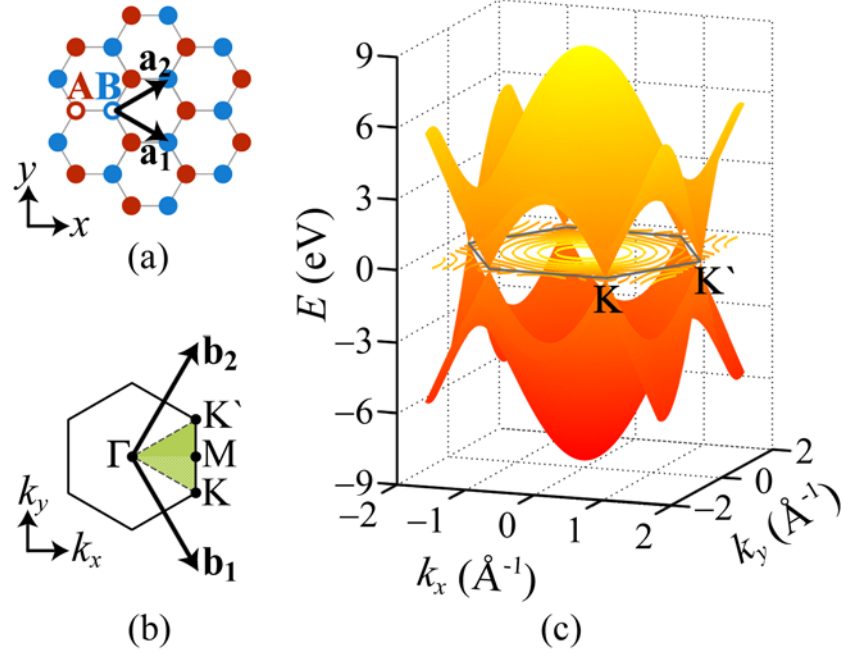
grafin düzlemine dik iraksak katkılarının önüne geçildiği düşünülmektedir (Fasolino vd 2007). Buna karşılık, atomik ölçekte cilalanmış mika yüzeyinde AFM gözlemlerinde dalgalanmaların 25 pm'nin altına indirilebileceği belirtilmiştir (Lui vd 2009).

TT ve bir kaç tabaka grafin eldesi ve karakterizasyonu, grafine özgü elektronik özellikler sayesinde pek çok temel fiziksel olgunun görece kolaylıkla gözlenebilmesini olanaklı kılmıştır. Bunlar arasında Klein paradoksu ve kuantum Hall etkisi sayılabilir (Geim ve Novoselov 2007). Ayrıca, grafinde gözlenen elektrik alan etkisi silisyuma dayalı mikroelektronik devreler yerine grafine dayalı devrelerin tasarlanmasına öncülük etmiştir (Novoselov vd 2004b). Yaygın uygulama alanları arasında moleküler ölçekte hassas gaz detektörleri (Schedin vd 2007), biyoalgılama (Pumera 2011), güneş pili vb. uygulamalarında indiyum kalay oksit (ITO) gibi malzemelerin yerini alacak geçirgen iletken kaplamalar (Wang vd 2008), katlanabilir devreler (Sire vd 2012), fotonik ve optoelektronik aygıtlar (Avouris 2010, Bonaccorso vd 2010) sayılabilir. Tüm bu uygulamaların ön görülebilmesi için, grafinin elektronik yapısının iyi anlaşılması gerekmektedir.

## 2.1. Grafinin Yapısal ve Elektronik Özellikleri

Karbon atomlarının bal peteği örgüde dizildiği grafin örgüsü, Şekil 2.3(a)'da A ve B ile işaretlenmiş ve C-C bağ uzunluğunun  $b=1.42 \text{ \AA}$  olduğu iki üçgen alt örgünün iç içe geçmiş hali olarak düşünülebilir. Örgüde baz, birim hücrede iki C atomu olacak şekilde halkalar ile gösterilen atomlardan oluşmaktadır (Geim ve Macdonald 2007). Bu durumda örgü sabiti,  $a=b\sqrt{3} = 2.46 \text{ \AA}$  olmaktadır.

Bal peteği örgü için 1. Brillouin bölgesi (BB) de altıgen olup, 1. BB üzerindeki yüksek simetri noktaları Şekil 2.3(b)'de görüldüğü gibi belirlenmektedir. Üçgen örgüde 1. BB köşesindeki K noktası, K ve K' ile gösterilen iki eşdeğer olmayan noktaya ayrılmaktadır. İndirgenemez BB de (İBB) üçgen örgüdeki gibi, Şekil 2.3(b)'de taralı gösterilen ve  $\Gamma$ , M ve K noktalarıyla sınırlanan dik üçgen yerine,  $\Gamma$ , M, K ve K' noktalarınca sınırlanan eşkenar üçgendir.



Şekil 2.3. Grafinde baz atomlarının ve örgü vektörlerinin (a), 1. Brillouin bölgesi ile yüksek simetri noktalarının (b) tanımı ve  $\pi$  ve  $\pi^*$  bandları için Sıkı Bağlanma Yöntemi ile hesaplanan band yapısı (c)

Şekil 2.3(a)'daki C atomlarının  $s$ ,  $p_x$  ve  $p_y$  orbitalleri  $sp^2$  hibritleşmesine giderek kovalent bağ oluştururken, A ve B alt örgülerindeki atomlar üzerinde grafın düzlemine dik konuşlanan  $p_z$  orbitalleri de  $\pi$  ve  $\pi^*$  bandlarını oluşturarak grafın elektronik özelliklerinde belirleyici olmaktadır (Geim ve Macdonald 2007, Bonaccorso vd 2010). Yük taşıyıcıların hesaplamalarda  $2.0 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V-s}$  mertebesinde beklenen mobiliteleri (Fuhrer vd 2010), 240 K sıcaklıkta serbest grafın tabakaları için  $1.2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V-s}$  olarak ölçülmüştür (Bolotin vd 2008). Grafın düzlemindeki  $\sigma$  bağları da grafın olağanüstü elastik ve ısıl özelliklerine katkıda bulunmaktadır. Nitekim, TT serbest grafında  $\chi=10^3 \text{ W/m-K}$  ısıl iletkenlik (Cai vd 2010) ve, 1.0 TPa Young Modülüne ( $E_Y$ ) karşılık gelen, 42.0 N/m kırılma şiddeti (Lee vd 2008) ölçülmüştür. Ölçülen  $\chi$ , bakır (401 W/m-K) ve alüminyumdaki (237 W/m-K) değerlerden yüksek olup, grafını mikroelektronik devreler için elektrik ve ısı iletkeni olarak aday yapmaktadır.

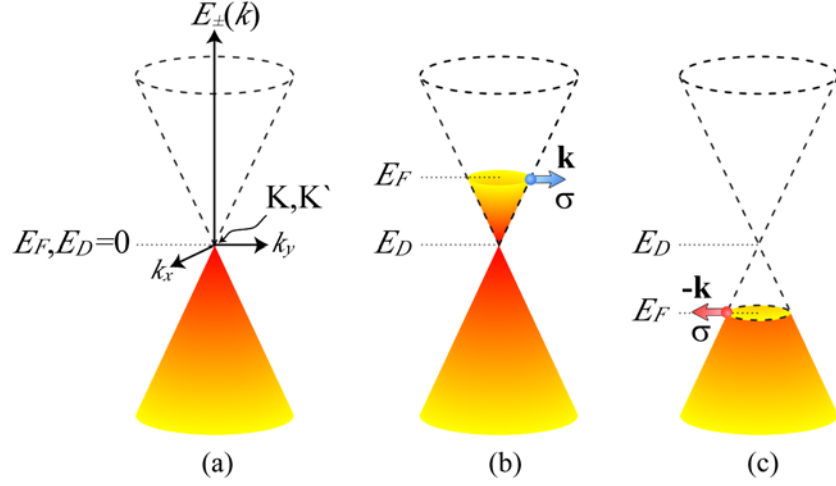
Grafınin elektronik yapısının belirlenmesinde Sıkı Bağlanma Yöntemi yaygın kullanılmaktadır (Wallace 1947). Sıkı bağlanma hesaplarında baz kümesi olarak, yerleşmiş atomik orbitaller alınır ve her atomun belirli komşuluk yarıçapındaki atomlar üzerindeki orbitallerle etkileşimleri (örtüşme integralleri) yarı-ampirik ya da

ampirik yollarla belirlenerek Hamiltoniyen kurulup enerji özdeğerleri belirlenir (Ashcroft ve Mermin 1976). Orbitalerin ortonormalliği ve simetri özellikleri, Hamiltoniyene katkı yapan terimlerin sayısını azaltarak problemin çözümünü kolaylaştırmaktadır. Grafın için de böyle bir durum söz konusudur: örgüdeki tersleme simetrisinden dolayı  $\pi$  ve  $\pi^*$  bandları,  $\sigma$  ve  $\sigma^*$  bandları ile etkileşmemektedir. Bu durumda, yalnızca diğer türden alt örgüdeki  $p_z$  orbitalleriyle birinci en yakın komşuluğa kadar etkileşim göz önüne alınıp enerji özdeğerleri hesaplandığında,

$$E_{\pm}(k_x, k_y) = \pm\gamma_0 \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)} \quad (2.1)$$

bulunur (Bonaccorso vd 2010). Burada  $\gamma_0$ , alt örgüler arasındaki  $p_z$  orbitallerinin örtüşme integralidir ve 2.9-3.1 eV arasındadır (Bonaccorso vd 2010). Şekil 2.3(c)'de  $\gamma_0=2.9$  eV alınarak hesaplanan band yapısı görülmektedir. Şekilde, değerlik ( $E_-, \pi$ ) ve iletim ( $E_+, \pi^*$ ) bandlarının K ve K' noktalarına doğru birbirine yaklaşarak değdiği gözlenmektedir. Bu nedenle grafın, sıfır yasak band aralıklı ( $E_g$ ) yarı iletken ya da sıfır örtüşmeli yarı metal olarak adlandırılmaktadır (Geim ve Novoselov 2007). Grafını aygıt uygulamaları için uygun aday yapan elektronik özellikler, fonksiyonel grupların adsorpsiyonu, nanoşeritler gibi yapıların üretimiyle boyut indirgeme ve alttaş etkisiyle band aralığı oluşumu (Novoselov 2007) gibi etkilerle büyük ölçüde değişebilmektedir. Bu esneklik, grafının uygulama alanlarını genişletmektedir.

Grafının ilginç özellikleri, band yapısının K ve K' noktaları dolaylarında dikkatli incelenmesiyle ortaya çıkmaktadır, Şekil 2.4. Bu noktalara yaklaştıkça bandların, parabolik serbest elektron durumundan farklı olarak, doğrusal olduğu görülmektedir. K ve K' noktaları etrafında doğrusallık, grafın band yapısının kütleli Dirac fermiyonlarının band yapısına benzemesine olanak sağlamaktadır. Bu nedenle, iletim ve değerlik bandlarının bir araya geldiği  $E=0$  noktası, Dirac enerjisi ( $E_D$ ) olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 2.4. Nötraldaki (a), n-tipi (b) ve p-tipi (c) katkılanmış grafin için K ve K' noktaları etrafında band yapısı. Renkli bölgeler dolu durumları göstermektedir

Serbest grafinde elektronik durumlar  $E=0$  noktasına kadar doldurulmuştur ve Fermi enerjisi ( $E_F$ ) ile  $E_D$  eşittir, Şekil 2.4(a). Ancak  $E_F$ , altağa tanımlanan kapı gerilimi ile kolaylıkla değiştirilebilmektedir. Grafinin n-tipi ya da p-tipi katkılanması anlamına gelen bu değişimler sırasıyla Şekil 2.4(b) ve (c)'de görülmektedir. Bu iki durumda sırasıyla  $E_F > E_D$  ve  $E_F < E_D$  olmaktadır.

$E_F$  komşuluğunda elektronların dağılım bağıntısı,

$$E \pm (\kappa) = \pm \hbar v_F \kappa \quad (2.2a)$$

$$\kappa = |\mathbf{k} - \mathbf{K}| \quad (2.2b)$$

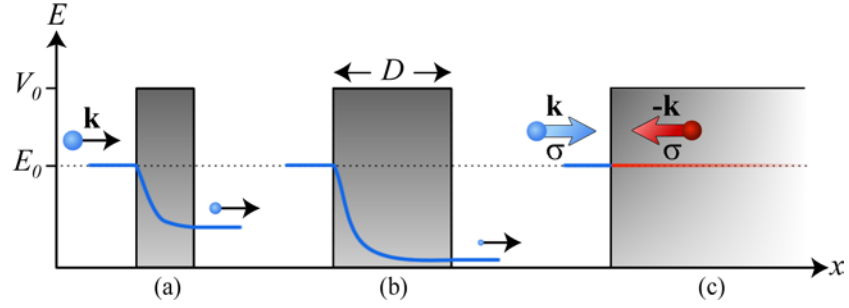
şeklinde yazılabilir (Castro Neto vd 2009). Burada  $\kappa$ , K noktası etrafındaki dalga vektörüdür ve  $v_F \approx 10^6$  m/s ( $\sim c/300$ ,  $c$ : vakumda ışık hızı) Fermi hızıdır. Yük taşıyıcılarının grup hızı,  $\nabla_{\mathbf{p}} E_{\pm} = v_F$  ( $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ ), K noktası yakınında sabit iken etkin kütleleri  $\nabla_{\mathbf{p}}^2 E_{\pm} = 0$  olur. Bu durumda yük taşıyıcıları kütsüz Dirac fermiyonları olarak adlandırılırken, bu sanki-parçacıkların betimlenmesinde relativistik Dirac denkleminin kullanılması gerekir (Avouris 2010, Kastnelson vd 2006). Bu parçacıklar için Hamiltoniyen aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \hbar \mathbf{k} \\ &= -i\hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla\end{aligned}\tag{2.3}$$

Burada  $\boldsymbol{\sigma}=(\sigma_x, \sigma_y)$  Pauli spin matrisi benzeri bir matristir ve sanki-parçacıkların gerçek spinleri yerine alt örgülerin serbestlik derecelerine karşılık gelmektedir (Fuhrer vd 2010). Bu *pseudo*-spinin dalga vektörü üzerine iz düşümü “kiralite” olarak adlandırılır ve elektronlar ve deşikler için sırasıyla pozitif ve negatiftir (Kastnelson vd 2006). Enerji dağılım bağıntısının doğrusal değişimi ve kiralite, Dirac denkleminde yük eşlenikliği simetrisi nedeniyle, grafine ilginç fiziksel özellikler vermektedir (Kastnelson vd 2006). Ayrıca, kiralite yalnızca TT grafin için değil, iki tabaka (2T) grafin için de geçerlidir. İki tabakalı grafinde enerji bandlarının K noktası etrafında parabolik değişim göstermesine karşın, alt örgü simetrilerinin korunması sanki-parçacıkların kiralitelerinin korunmasına yol açmaktadır (Kastnelson vd 2006).

Grafindeki kütesiz ve yüklü spin-1/2 Dirac fermiyonlarının yukarıda açıklanan özellikleri, kuantum mekaniksel ilginç olayların oda sıcaklığında ve çok karmaşık deneysel düzeneklere gerek olmadan gözlenebilmesini sağlamaktadır. Bunların başında Klein paradoksu gelmektedir (Klein 1929, Kastnelson vd 2006). Klein paradoksu; kütesiz spin-1/2 Dirac fermiyonlarının durağan enerjilerinden ( $m_0c^2$ ) yüksek bir potansiyel bariyeri ile karşılaştıklarında, potansiyelin yüksekliğine ve genişliğine bağlı olmaksızın, 1.0'a yakın olasılıkla iletileceklerini ön görmektedir. Bu olayın yalnızca  $\alpha_Z \geq 170$  atom numarasına sahip ağır kütleli çekirdeklerin çarpışması ve kara deliklerin buharlaşması gibi oldukça ender durumlarda gözlenebileceği düşünülürken, grafindeki Dirac fermiyonları örgü kusurlarından saçılmadan binlerce örgü sabiti boyunca balistik davranış gösterebilmektedir (Kastnelson vd 2006, Kastnelson 2007).  $E_0$  enerjili Schrödinger ve Dirac fermiyonlarının  $V_0 > E_0$  yüksekliğindeki bir bariyerden tünelleme olasılıkları sırasıyla Şekil 2.5(a), (b) ve (c)'de görülmektedir.





Şekil 2.5.  $E_0$  enerjili Schrödinger fermiyonunun değişik genişliklerde ve  $V_0$  yüksekliğinde potansiyel bariyerinden tünellemesi (a) ve (b), ile Dirac fermiyonunun aynı yükseklikteki herhangi bir bariyerden kiral tünellemesi (c). Çizgiler olasılık yoğunluğunun,  $|\psi\psi^*|$ , konumla değişimini gösterirken kürelerin büyüklükleri de olasılık yoğunluğu ile orantılıdır

Şekil 2.5(a) ve (b)'de Schrödinger fermiyonunun tünelleme olasılığı bariyer genişliğiyle azalırken, Şekil 2.5(c)'deki kütlelessiz Dirac fermiyonunun tünelleme olasılığı sabit kalmaktadır. Bu durum, (2.3) eşitliğindeki yük eşlenikliği simetrisinden kaynaklanmaktadır. Buna göre, bariyere  $\mathbf{k}$  doğrultusunda gelen Dirac fermiyonuna karşılık gelen deşik, bariyer içinde iletimi sağlamaktadır (Kastnelson vd 2006). Eşlenik iki Dirac fermiyonu arasındaki tek fark, *pseudo*-spinin dalga vektörüne paralel ya da antiparalel olmasıdır. Buradaki Dirac fermiyonu-deşik çifti relativistik parçacık fiziğindeki elektron-pozitron çiftine karşılık gelmektedir (Kastnelson 2007) ve Şekil 2.4(b) ve (c)'de görüldüğü gibi aynı alt örgüden kaynaklanmaktadır.

Kütlelessiz Dirac fermiyon kiralitelerinin bir sonucu da grafinde kuantum Hall etkisinin gözlenmesidir (Fuhrer vd 2010). Kuantum Hall etkisi, yüksek saflıkta yarı iletkenlerin yalıtkanlar ile ara kesitlerinde çok düşük sıcaklıklarda gözlenirken, grafinde oda sıcaklığında gözlenebilmektedir (Jiang vd 2007, Novoselov vd 2007). 2B sistemde düzleme dik doğrultuda manyetik alan etkisindeki yüklü parçacıklar, yarıçapları Bohr kuantumlama koşulunca belirlenen dairesel yörüngelerde dolanırlar. Bu parçacıklar Schrödinger fermiyonları ise, yörüngelere karşılık gelen kesikli enerji düzeyleri Landau düzeyleri olarak adlandırılır ve eşit aralıklıdır (Kastnelson 2007):

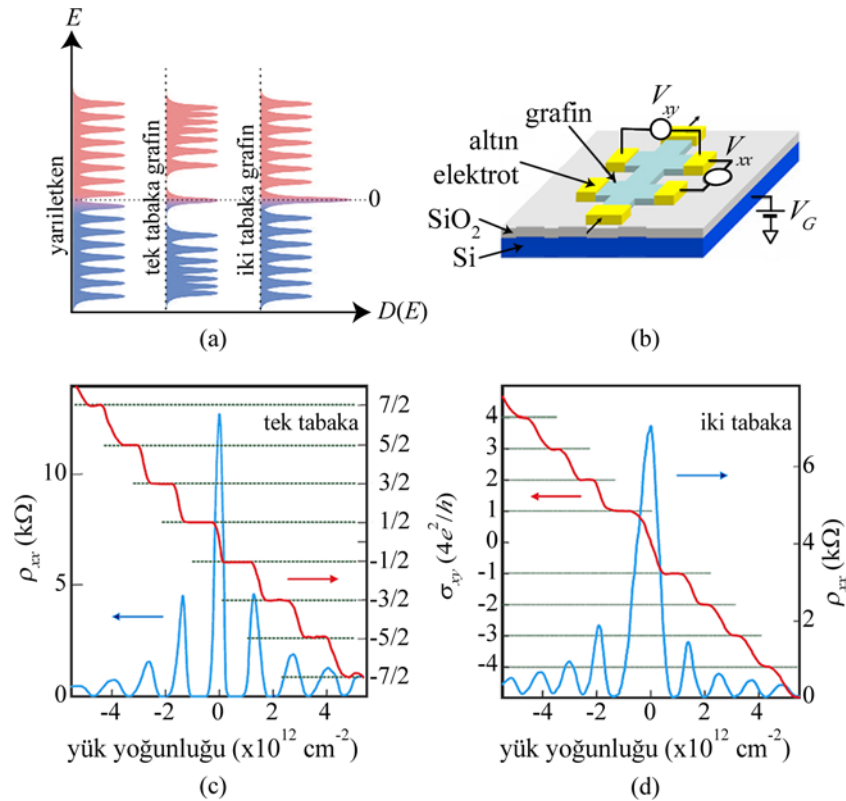
$$E_\nu = \hbar\omega_c \left( \nu + \frac{1}{2} \right); \quad \nu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.4)$$

Burada  $\omega_c$  siklotron frekansı olup  $\nu$  tam sayıdır. Bu durumda Landau düzeylerinin dizilişi Şekil 2.6(a)'da görülmektedir.

2B yarı iletken sisteminden farklı olarak TT grafinde Landau düzeyleri,

$$E_{\nu\sigma} = \pm\sqrt{2eB\hbar\nu_F^2(\nu + 1/2 \pm 1/2)}; \quad \nu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.5)$$

şeklinde dizilirler (Kastnelson 2007). Burada  $\sigma$  pseudo-spini,  $e$  elektron yükünü ve  $B$  manyetik akı yoğunluğunu temsil etmektedir. Eşitlikteki  $\pm 1/2$  terimi kirallikten kaynaklanmaktadır (Kastnelson 2007). TT grafın için  $\nu=0$ 'daki Landau düzeyleri  $E_F$  ile çakışmaktadır ve bu durum, elektronik özelliklerde önemli değişikliklere neden olmaktadır.



Şekil 2.6. 2B yarı iletken sisteminde ve TT/2T grafinde Landau düzeylerinin dizilimi (a), grafinde kuantum Hall etkisinin gözlenmesinde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi (b), TT (c) ve 2T (d) grafinde boyuna direnç ( $\rho_{xx}$ ) ile dikine iletkenliğin ( $\sigma_{xy}$ ) yük yoğunluğu ile değişimi (Geim ve MacDonald 2007, Jiang vd 2007 ve Geim ve Novoselov 2007'den uyarlanmıştır)

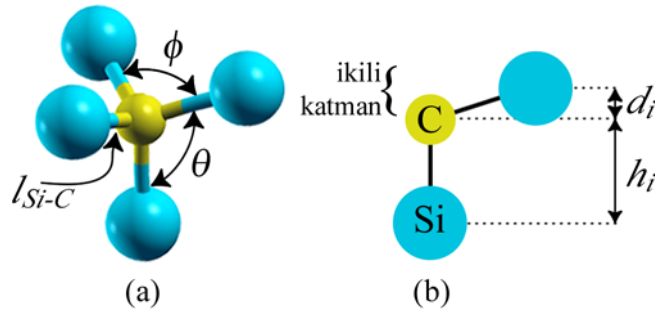
Landau düzeyleri 2T grafın için,  $\sqrt{\nu(\nu+1)}$  ile orantılı olarak değişmektedir ve  $E=0$ 'daki Landau düzeyinde  $\nu=0$  ve 1 için çift katlı çakışıklık mevcuttur (Geim ve Novoselov 2007). Bu durumda,  $E=0$ 'daki durum yoğunluğu iki katına çıkmaktadır, Şekil 2.6(a) (Geim ve MacDonald 2007).

TT ve 2T grafında kuantum Hall etkisinin oda sıcaklığında gözlenmesi için düzenek Şekil 2.6(b)'de görölmektedir. Bu düzenek ile ölçülen dikine iletkenlik ( $\sigma_{xy}$ ), yük yoğunluğunun boyuna direnci ( $\rho_{xx}$ ) sıfıra götüren belirli değerlerinde platolar sergilemektedir. TT grafın için eşit aralıklarla dizilen platolar, Şekil 2.6(c), grafındaki minimum iletkenliğin ( $G_0=4e^2/h$ ) buçuklu katlarına ( $\pm 1/2, \pm 3/2, \dots$ ) karşılık gelmektedir.  $\sigma_{xy}$  platoları 2T grafında ise,  $G_0$ 'ın tam katlarında gözlenirken,  $E=0$ 'daki akışıklıktan dolayı  $\nu=0$ 'da iki basamak atlamaktadır, Şekil 2.6(d) (Geim ve MacDonald 2007).

Uzun erimli, yüksek kristal kalitede ve alttaş ile zayıf etkileşim sayesinde yukarıda anlatılan fiziksel özellikleri taşıyan grafının epitaksiyel eldesi için en uygun alttaşlardan olan silisyum karbürün yığmsal ve yüzey özellikleri ile grafın-alttaş sisteminin yapısal ve elektronik özellikleri izleyen bölümlerde incelenecektir.

## 2.2. Silisyum Karbür

Moleküler formülü SiC olan 1:1 stokiyometrideki silisyum karbür kristalleri, bir türden herhangi bir atomun diğeriyle 4 bağ yaptığı Şekil 2.7'deki temel taşlardan oluşmaktadır (Kordina ve Sadow 2004).



Şekil 2.7. SiC kristalinde atomlar arasındaki bağlar (a), ikili katman içi ( $d_i$ ) ve ikili katmanlar arası ( $h_i$ ) mesafelerin tanımı (b)

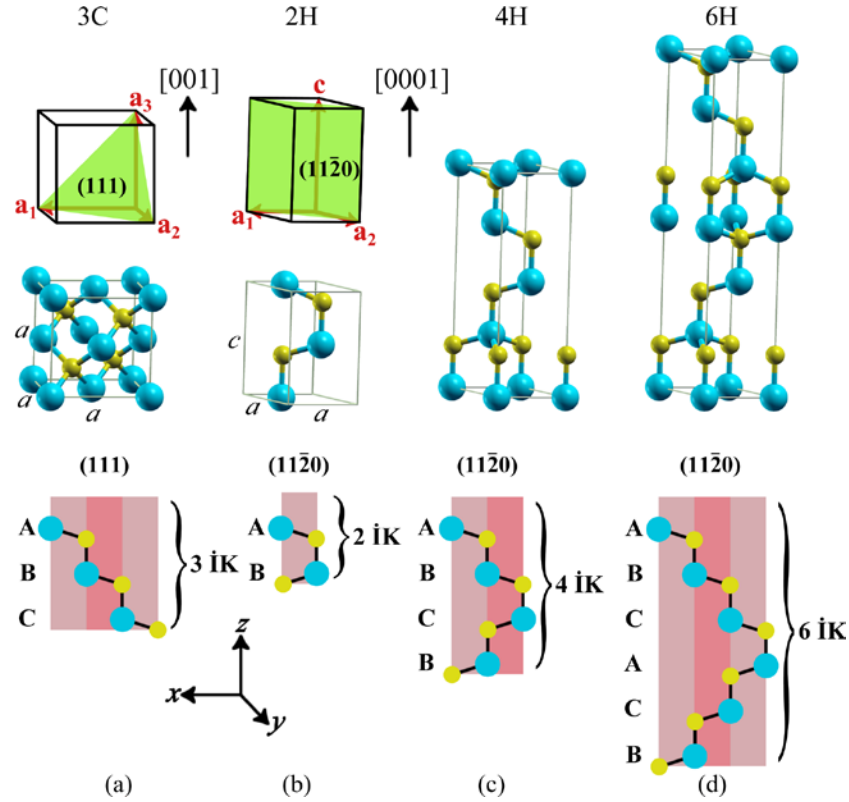
Atomik gevşetmelerin göz ardı edilmesi durumunda, Si-C kovalent bağ uzunlukları  $l_{Si-C}=1.89 \text{ \AA}$  ve bağ açıları da  $\theta=\phi=109.57^\circ$ 'dir (Saddow ve Agarwal 2004). Şekil 2.7(b)'de iki Si ve bir C atomu içeren düzleme iz düşüm görülmekte olup, "ikili katman" (İK) olarak nitelendirilen farklı türden birer atomun bulunduğu kısımların birbirlerine göre durumlarındaki değişimler SiC'ün farklı geometrik dizilimlerinin temelini oluşturmaktadır. Şekildeki İK içi ve İK'lar arası mesafeler sırasıyla,  $d_i=h_i/3=0.63 \text{ \AA}$  ve  $h_i=l_{Si-C}=1.89 \text{ \AA}$ 'dur (Saddow ve Agarwal 2004).

SiC kristali doğada ender olarak volkanik kalıntılarda bulunmaktadır. Ancak, sırasıyla Acheson, Lely ve epitaksiyel büyütme yöntemleriyle yüksek kalitede kristal örnekler üretilmiştir (Saddow ve Agarwal 2004). Bu işlemlerde kristal yapı, büyütme ortamı ve sıcaklık ile yakından ilişkilidir. Örneğin, 1700 °C üzerinde 6H olarak adlandırılan kristal biçim üretilebilirken, bu sıcaklığın altında yürütülen işlemlerde 3C biçimi baskın olmaktadır. İK'ların birbirine göre dizilimindeki farklılıklara bağlı gözlenen bu yapılar "politip" denilmektedir (Kimoto ve Matsunami 2004). SiC'ün bilinen 200'den fazla politipi arasında en yaygınları, 3C (zinc blende), 2H (wurtzite), 4H, 6H, 9R ve 15R politipleridir (Willander vd 2006). Burada C, H ve R sırasıyla kübik, hegzagonal ve rombohedral simetriye karşılık gelmektedir (Starke vd 1999).

Kovalent Si-C bağları ve 3C, 2H, 4H ve 6H politiplerinde sırasıyla 2.39 eV, 3.33 eV, 3.27 eV ve 3.08 eV (Kordina ve Saddow 2004) olarak ölçülen büyük  $E_g$  değerleri, SiC politiplerini katkılama ile yüksek güç ve sıcaklıkta çalışan elektronik devreler için uygun aday yapmaktadır (Kimoto ve Matsunami 2004). Ayrıca, SiC'de  $\chi$  oda sıcaklığında Cu'nun iletkenliğinden yüksek olup, 100 GPa mertebesindeki bulk ( $B_0$ ) ve Young modülleri ile kimyasal asallıkları da SiC politiplerinin zorlu endüstriyel uygulamalarda kullanımının önünü açmaktadır (Kordina ve Saddow 2004).

SiC'ün 3C, 2H, 4H ve 6H politiplerinin kristal yapıları Şekil 2.8'de görülmektedir. Politip kristal yapıları tanımlanırken, baz atomlarının Şekil 2.8(a) ve (b)'de görülen kare örgü için (111) ve hegzagonal örgü için  $(11\bar{2}0)$  düzlemlerine iz düşümü temel alınmaktadır. Hegzagonal kristal sisteminde Miller indislerinin tanımında

dörtlü gösterim olarak adlandırılan ( $hki$ ),  $i=-(h+k)$ , kullanılmaktadır. Bu durumda sözü edilen düzlemlerdeki görünüm, bağ yapan atom zincirleri biçimindedir ve Şekil 2.8'in alt kısmında gösterilmiştir.



Şekil 2.8. SiC'ün 3C (a), 2H (b), 4H (c) ve 6H (d) politiplerinin birim hücre görünümü (üst) ve baz atomlarının kübik ve hekzagonal örgülerde sırasıyla (a) ve (b)'de gösterilen (111) ve (11 $\bar{2}$ 0) düzlemlerine iz düşümü (alt)

Politip yapısını belirleyen etmen, bu düzlemlerde ardışık İK'ların birbirlerine göre durumlarındaki örüntü ve bu örüntünün periyodudur. Örüntü periyodu, Şekil 2.8'deki politipler için sırasıyla 3, 2, 4 ve 6 İK'dır. Şekil 2.8'in alt kısmında İK'ların solunda görülen A, B ve C harfleri, [0001] büyütme doğrultusunu içeren (11 $\bar{2}$ 0) düzleminde örüntüyü betimlemektedir: A her hangi bir İK konumunu gösterirken B ötelemeyi ya da 120° dönmeyi, C ise 60° dönmeyi temsil etmektedir (Capitani vd 2007). Bu sistemde 3C, 2H, 4H ve 6H politiplerinin örüntüleri sırasıyla ABCABC..., ABABAB..., ABCBABCB... ve ABCACB... olmaktadır (Park vd 1994, Käckell vd 1994). Politiplerden 3C ve 6H yaygınlıkları nedeniyle sırasıyla  $\beta$  ve  $\alpha$ -SiC olarak adlandırılmakta olup, bu çalışmada  $\alpha$ -SiC üzerinde grafin büyütülmesi incelenecektir.

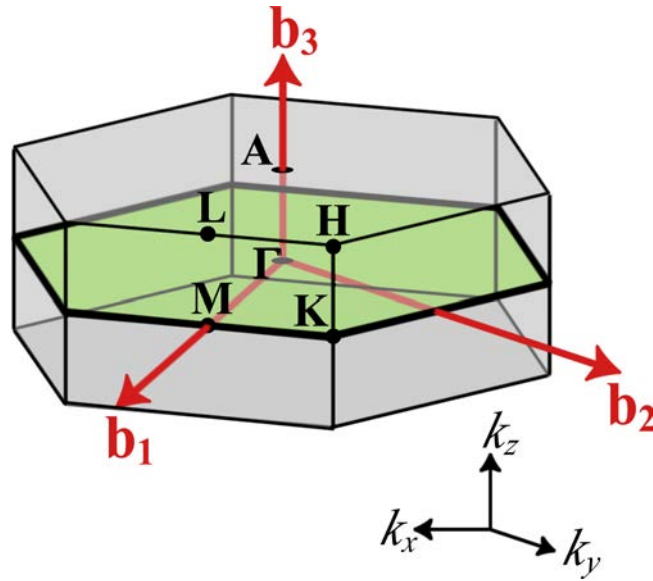
Şekil 2.8(d)'de görülen 6H-SiC'de baz vektörleri örgü sabitleri olan  $a$  ve  $c$  cinsinden

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= a(1,0,0) \\ \mathbf{a}_2 &= a\left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) \\ \mathbf{c} &= c(0,0,1)\end{aligned}\quad (2.6)$$

ve bunlara karşılık gelen ters örgü vektörleri de

$$\begin{aligned}\mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}, 0\right) \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{a}\left(0, \frac{2}{\sqrt{3}}, 0\right) \\ \mathbf{b}_3 &= \frac{2\pi}{c}(0,0,1)\end{aligned}\quad (2.7)$$

olmaktadır (Käckell vd 1994). Hekzagonal kristal sistemi için  $\mathbf{b}_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) vektörleri ve 1. BB Şekil 2.9'da verilmiş olup şekil üzerinde ayrıca yüksek simetri noktaları da gösterilmiştir.

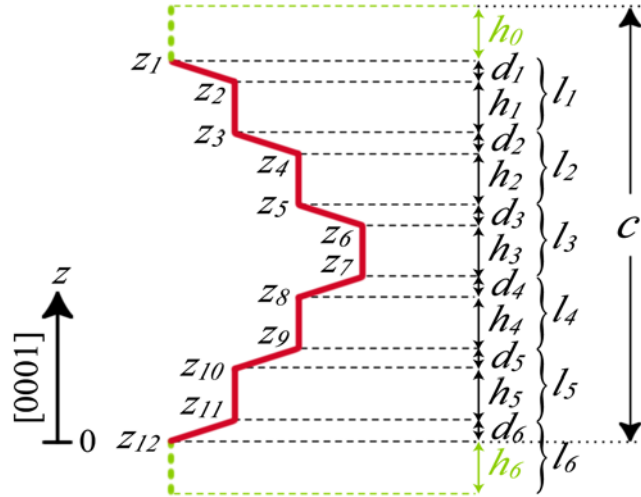


Şekil 2.9. Hekzagonal kristal sisteminde 1. BB ve yüksek simetri noktaları

Şekil 2.8(d)'nin alt kısmındaki baz atomlarının birim vektörler cinsinden yazılan kristal koordinatlarında konumları  $\mathbf{R}_i = u_i \mathbf{a}_1 + v_i \mathbf{a}_2 + w_i \mathbf{c} = (u_i, v_i, w_i)$ ;  $i=1 \dots 12$ ,

$$\begin{aligned}
 \mathbf{R}_1 &= (0, 0, z_1) \\
 \mathbf{R}_{2,3} &= \left( \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z_{2,3} \right) \\
 \mathbf{R}_{4,5} &= \left( \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z_{4,5} \right) \\
 \mathbf{R}_{6,7} &= (0, 0, z_{6,7}) \\
 \mathbf{R}_{8,9} &= \left( \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z_{8,9} \right) \\
 \mathbf{R}_{10,11} &= \left( \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z_{10,11} \right) \\
 \mathbf{R}_{12} &= (0, 0, z_{12})
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

olarak tanımlanmaktadır. Burada,  $i$ 'nin tek sayı değerleri Si atomlarına, çift sayı değerleri de C atom konumlarına karşılık gelmektedir. (2.8) eşitliğindeki  $z_i$  yükseklik tanımları Şekil 2.10'da verilmiştir.

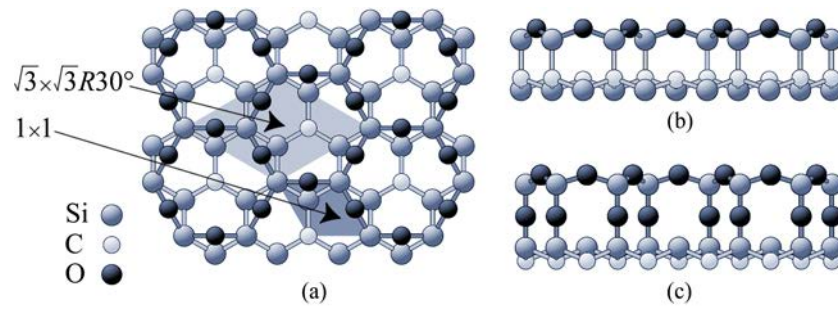


Şekil 2.10. Yığınsal 6H-SiC'de [0001] doğrultusunda atom konumlarının ( $z_i$ ,  $i=1 \dots 12$ ), İK-içi ( $d_i$ ) ve İK'lar arası ( $h_i$ ) mesafeler ile İK yüksekliklerinin ( $l_i$ ) tanımı

Şekil 2.10'da çalışmada incelenen 6H-SiC politipinde  $d_i$ ,  $h_i$  ve  $l_i = h_i + d_i$  büyüklüklerinin tanımları da verilmiştir. Her İK için ayrı  $d_i$  ve  $h_i$  tanımı, gerçek yapıda atomik gevşemelerin göz ardı edilememesinden kaynaklanmaktadır (Käckell vd 1994).

### 2.3. 6H-SiC{0001} Yüzeyleri

Politip yapıları Şekil 2.8’de verilen SiC büyütme doğrultusuna dik düzlemde sonlandırıldığında, oluşan başıboş bağlar nedeniyle yüzey kimyası ve elektronik özellikleri yığınsal yapıdan farklı olmaktadır (Heinz vd 2004). Örneğin, Şekil 2.8(c) ve (d)’de görülen 4H ve 6H politipleri [0001] doğrultusuna dik kesildiğinde, karşıt uçlarda Si ve C atomlarının oluşturduğu alt tabakalar kalmakta, birbirine eşdeğer olmayan bu alt tabakalardaki Si ve C atomları farklı elektronegatiflikleri nedeniyle farklı bağlar yapmaktadır. Sırasıyla (0001) ve (000 $\bar{1}$ ) yüzeyleri olarak adlandırılan bu yüzeyler, tavlama sıcaklığına ve ortamdaki kimyasal malzemelere bağlı olarak “yüzey yeniden yapılanması” denilen oluşumlarla başıboş bağların doyurulması yoluna gitmektedir (Li ve Tsong 1996, Starke vd 1999). Örneğin, temiz {0001} yüzeylerinin kuartz odacıkta 1500 °C sıcaklık ve sürekli H<sub>2</sub> gazı akışı altında tavlانیp ultra yüksek vakum (UHV) ortamına aktarımı sonrasında, başıboş bağların silikat (Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) moleküllerince doyurulması ile  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$  yüzey yeniden yapılanması oluşmaktadır (Starke vd 1999). Burada  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  yüzey yeniden yapılanmasının periyodununun her iki birim vektör (**a**<sub>1</sub> ve **a**<sub>2</sub>) yönündeki periyodikliğin (a)  $\sqrt{3}$  katı olduğunu, R30° de yüzey yeniden yapılanmasını temsil eden birim vektörlerin 1×1 yüzey birim vektörlerine göre 30° döndüğünü göstermektedir (Starke vd 1999). Bu durum, Şekil 2.11(a)’da gösterilmiştir.

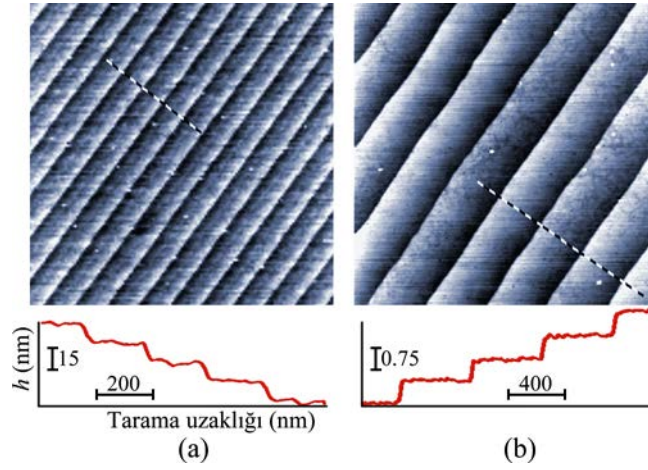


Şekil 2.11. 6H-SiC{0001} yüzeylerinde Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün adsorplanmasıyla oluşan  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$  yüzey yeniden yapılanması (a) ve bu yapılanma altında C ile sonlanan (000 $\bar{1}$ ) yüzeyi (b) ile Si ile sonlanan (0001) yüzeylerindeki atom bağlarının görünümü (Starke vd 1999’dan uyarlanmıştır)



6H-SiC(0001) yüzeyinde  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  yeniden yapılanması,  $3 \times 3$  yapılanmış yüzeyin 950-1000 °C sıcaklıkta Si akısında tavlanması sonucunda Si atomlarının  $T_4$  olarak adlandırılan simetrik adsorplama konumunda tutulması ile de oluşmaktadır (Li ve Tsong 1996, Starke vd 1999). Yüzey yeniden yapılanmalarının bilinmesi, büyümeye başlayan grafen tabakaları da yeniden yapılanmalar izlediğinden, 4H ve 6H-SiC{0001} yüzeyinde grafen büyüme mekanizmasının anlaşılması için önemlidir.

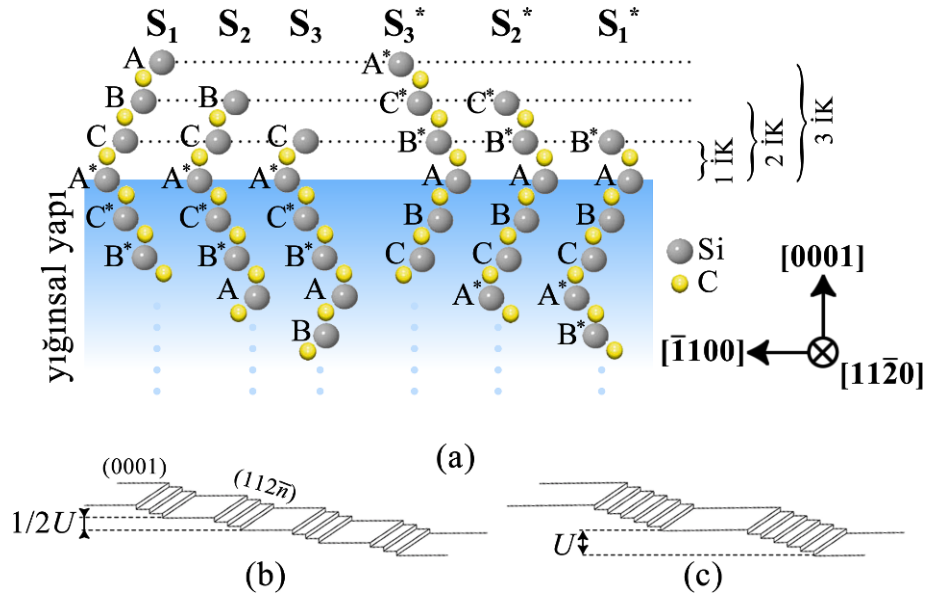
6H-SiC{0001} yüzeylerinin yeniden yapılanmamış  $1 \times 1$  formları da elde edilebilmektedir (Emtsev vd 2006). Ayrıca, yüzeyler gerçekte pürüzsüz olmayıp, {0001} düzlemiyle  $1-2^\circ$  kadar küçük açılarla sonlanmadan dolayı basamaklı görünümde (Lie vd 2008), Şekil 2.12.



Şekil 2.12. Temiz, yeniden yapılanmamış 6H-SiC (0001) (a) ve  $(000\bar{1})$  (b) yüzeylerinin AFM görüntüleri. Altındaki yükseklik ( $h$ ) profilleri üstteki görüntülerdeki kesikli çizgiler boyunca değişimi göstermektedir (Nie vd 2008'den alınmıştır)

Şekil 2.12'deki Si ve C yüzeyleri için kesme açısı sırasıyla  $0.28^\circ$  ve  $0.18^\circ$  olup, gözlenen düzlük genişlikleri kesme açısıyla azalmaktadır. Teras olarak adlandırılan bu düzlükler, eğimli basamaklarla ayrılmışlardır ve basamak yükseklikleri keyfi olmayıp yüzeyin hangi İK'da sonlandığına bağlıdır (Borovikov ve Zangwill 2009). Ayrıca, basamaklar ve teraslarda başıboş bağların açıları, yoğunluğu, vb. farklı olduğundan bu iki bölgenin kimyasal aktiflikleri de farklıdır.

İK'ların  $(11\bar{2}0)$  düzleminde ABCACB... biçiminde dizildiği 6H-SiC kristalinde  $\{0001\}$  yüzeyleri, en dıştaki İK'ya bağlı olarak bu düzlemde 6 farklı sonlanma göstermektedir:  $S_1, S_2, S_3$  ve bunların  $60^\circ$  dönmüş (düzlemde terslenmiş) hali olan  $S_1^*, S_2^*, S_3^*$  konfigürasyonları (Borovikov ve Zangwill 2009, Hara vd 2009, Hayashi vd 2009). Bu konfigürasyonlar ve  $S_3$  konfigürasyonunda basamak yapısı Şekil 2.13'te gösterilmiştir.



Şekil 2.13. 6H-SiC  $\{0001\}$  yüzey sonlanım konfigürasyonları (a),  $1/2U$  (b) ve  $U$  (c) yüksekliğinde basamaklardan oluşan yüzey şematığı

$S_3$  konfigürasyonunda basamakların 3 İK yüksekliğinin ( $1/2U$ ) tam katı olacak şekilde,  $1/2U$  (Şekil 2.13(b)) ve  $U$  (Şekil 2.13(c)) yüksekliklerde oluşumu sırasıyla Şekil 2.13(b) ve (c)'de şematik olarak gösterilmiştir. Çalışmada, incelenen 6H-SiC  $\{0001\}$  yüzeylerinin  $S_3$  konfigürasyonu termodinamik olarak kararlı olduğundan (Hayashi vd 2009), bu konfigürasyon göz önünde bulundurulmuştur.

#### 2.4. 6H-SiC $\{0001\}$ Yüzeylerinde Epitaksiyel Grafin Büyütülmesi

SiC yüzeylerinin çok yüksek sıcaklıklara ısıtılmasıyla, en dıştaki Si atomlarının uzaklaşp geride grafitik tabakalar bıraktıkları SiC üretim yöntemlerinin geliştirilmesinin hemen ardından önerilmiştir (Seyller vd 2008). 1970'lerde endüstriyel olarak SiC'ye olan ilginin artmasıyla üretim yöntemlerinin gelişmesiyle birlikte, daha

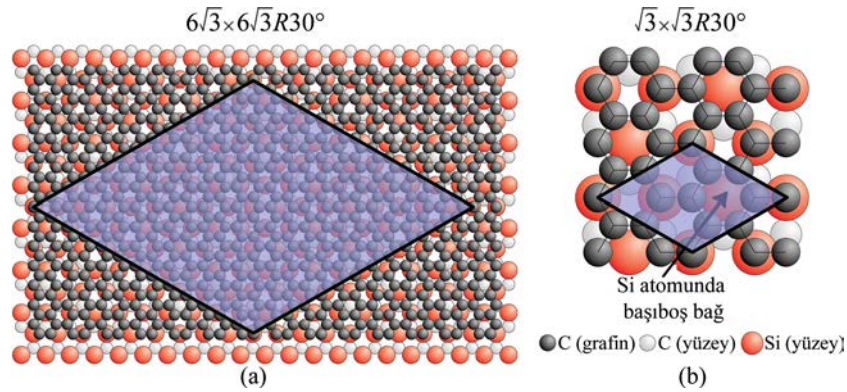
düzenli ve az sayıda grafitik tabakanın SiC yüzeyinde ısı ile elde edilmesine ve bu yapıların Auger elektron spektroskopisi (AES) ve düşük enerjili elektron kırınımı (low energy electron diffraction-LEED) gibi yöntemlerle incelenmesine başlanmıştır (van Bommel vd 1975). AFM ve taramalı tünelleme mikroskobu (scanning tunneling microscope-STM) gibi aygıtların gelişmesiyle, oluşan grafitik tabakaların yüzey morfolojilerinin daha iyi incelenmesi olanağı doğmuştur (Charrier vd 2002).

SiC alttaşı üzerinde 3 tabaka kalınlığında grafinin epitaksiyel büyütülmesi ve karakterizasyonu grafin çalışmalarının başlarında mümkün olmuştur (Berger vd 2004). H<sub>2</sub> ile aşındırılan temiz 6H-SiC(0001) yüzeyleri, elektron bombardımanına tutularak yaklaşık 1000 °C'a kadar ısıtılıp yüzey kalitesi geliştirilmiş, daha sonra UHV altında 1250-1450 °C aralığında ısıtma ile 3 tabaka epitaksiyel grafin elde edilmiştir (Berger vd 2004). Bunun yanında, UHV altında tavlama ile TT grafin de elde edilmiş (Berger vd 2006, de Heer vd 2007) ve elektronik özellikleri incelenmiştir (Berger vd 2006). SiC yüzeylerinde epitaksiyel grafin büyütmede Si atomlarının yüzeyden uzaklaştırılması ve uzun erimde yüksek kalitede grafin tabakaları elde için 1200-1800 °C arası sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Grafin tabakalarının oluşma hızı C ile sonlanan (000 $\bar{1}$ ) yüzeyinde daha büyüktür (First vd 2010). Ayrıca, iki yüzeydeki grafin tabakalarının geometrileri birbirinden farklı olup (000 $\bar{1}$ ) yüzeyinde, Bernal yığını olarak adlandırılan, ABAB... diziliminde oluşan grafin tabakalarının dönüsel kusurlar içerdiği belirlenmiştir (Berger vd 2006, Hass vd 2008a).

Grafinin 4H/6H-SiC politiplerinin (0001) ve (000 $\bar{1}$ ) yüzeylerinde oluşumu farklı süreç ve yüzey yeniden yapılanmaları izlemektedir (First vd 2010). Si ile sonlanan (0001) yüzeyinde Si atomlarının uzaklaşması sonucu karbonca zengin ilk tabaka  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$  yeniden yapılanması göstermektedir (Emtsev vd 2008), Şekil 2.14(a).

Şekil 2.14(a)'daki  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$  yüzey yeniden yapılanması, 6 Å kalınlığında 6H-SiC(0001) yüzeyi için toplam 144 grafin ve 108 alttaşı birim hücresi içermekte olup bu, (karşı yüzeydeki başboş bağları doyurmak için gerekli H vb. atomları hariç) toplam 1584 atoma (936 C ve 648 Si) karşılık gelmektedir. Bu yapıda benzetimsel

hesaplamalar uzun süreceğinden, modele yaklaştırım olan ve Şekil 2.14(b)'de görülen  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  modeli üzerinde çalışmalar mevcuttur (Mattausch ve Pankratov 2007, Mattausch ve Pankratov 2008, Varchon vd 2007). Bu yeniden yapılanma, 6 İK kalınlığında 6H-SiC(0001) yüzeyi için 4 grafin ve 3 alttaş birim hücrelerinde toplam 44 (26 C ve 18 Si) atom içermekte olup, benzetimsel hesaplama sürelerini oldukça kısaltmaktadır. Burada temel sorun, grafin ile alt taş arasındaki örgü uyumsuzluğudur ve bunu gidermek için grafin birim hücrelerinin %8 oranında büyütülmesi gerekmektedir. Bu kadar büyük oranda değişimin neden olacağı gerilmelerin alttaşa doğru yayılarak serbest bırakıldığı düşünülmektedir (Mattausch ve Pankratov 2007).

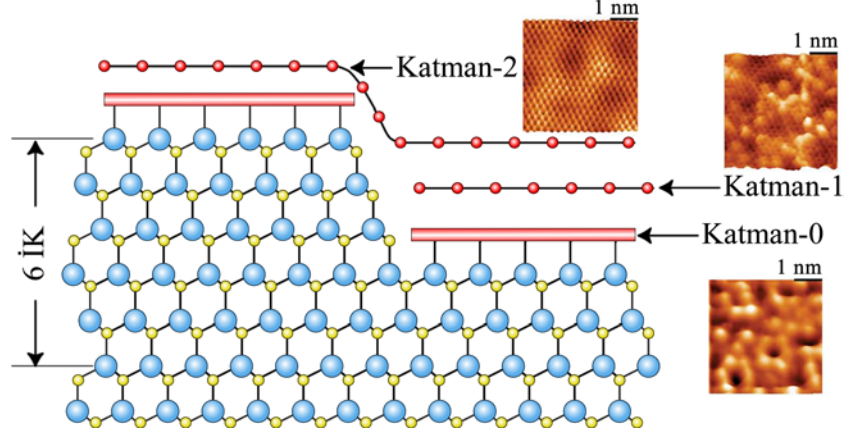


Şekil 2.14. 6H-SiC(0001) yüzeyinde epitaksiyel grafinin yüzeyle oluşturduğu  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$  (a) ve hesaplama modelleri için uygun  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  yüzey yeniden yapılanmaları (b) (Emtsev vd 2008'den uyarlanmıştır)

6H-SiC(0001) yüzeyinde epitaksiyel grafin büyütülürken gözlenen  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$  yüzey yeniden yapılanmasının atomik bileşimi ve oluşum mekanizması tam olarak bilinmemekte olup, LEED gibi deneysel verilere bakılarak bal peteği dizilimi sergileyen bir tabaka olduğu düşünülmektedir (First vd 2010). Grafin tabakalarının oluşum sırası için de Şekil 2.15'te görülen model önerilmiştir (First vd 2010).

Epitaksiyel tabakaların STM görüntüleri incelendiğinde, Katman-0 ya da "tampon" katmanı olarak adlandırılan ilk katmanın grafinin periyodundan çok daha büyük periyotta hekzagonal desen gösterdiği,  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$  yüzey yeniden yapılanması sergileyen bu katmanın üzerindeki 1. katmanda ise grafinin bal peteği

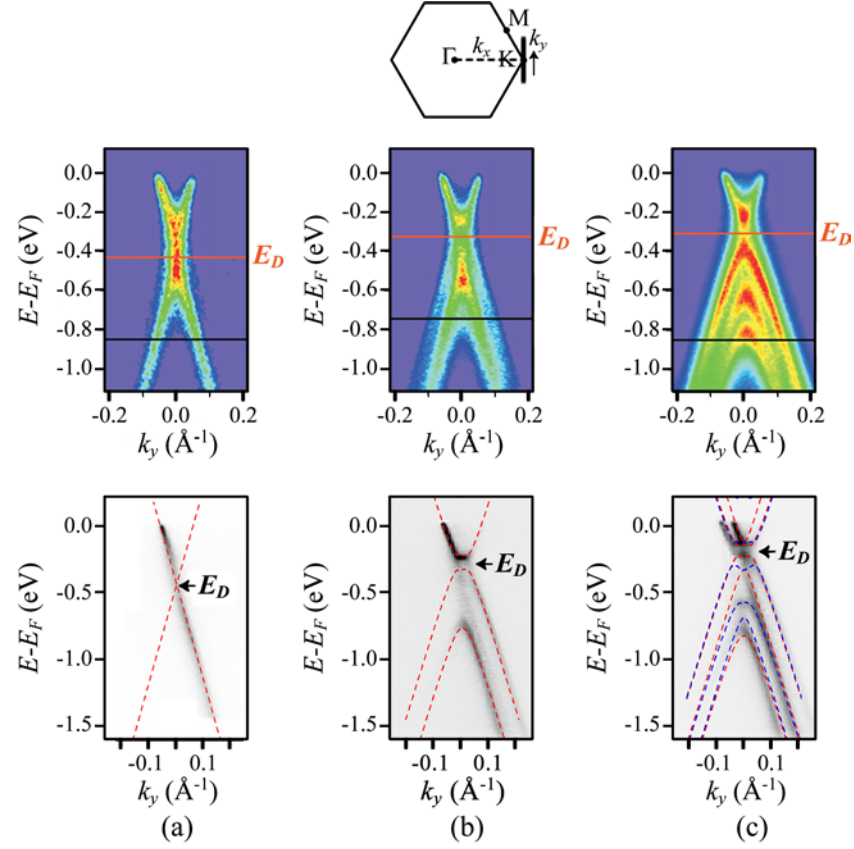
hücreleri tampon katmanı üzerinde silik olarak gözlenmektedir. Buna karşın, 2. katmanda yalnızca grafinin bal peteği deseni görülmektedir (First vd 2010).



Şekil 2.15.  $S_3$  konfigürasyonunda sonlanmış 6H-SiC(0001) yüzeyinde epitaksiyel grafin tabakalarının oluşum sırası ve oluşan tabakaların STM görüntüleri (First vd 2010'dan alınmıştır)

6H-SiC(0001) yüzeyinde büyütülen grafin tabakalarının elektronik olarak da serbest grafin özelliği sergileyip sergilemediklerinin incelenmesinde, band yapısının eldesinde kullanılan, X-ışınları ile açısız çözümü fotoelektron spektroskopisi (angle-resolved photoelectron spectroscopy-ARPES) (Ohta vd 2007, Zhou vd 2007) ve açısız çözümü ultraviyole fotoelektron spektroskopisi (ARUPS) (Starke ve Riedl 2009) başvurulan yöntemler arasındadır. ARUPS ve ARPES ile elde edilen TT, 2T ve 3T epitaksiyel grafin band yapıları Şekil 2.16'da gösterilmiştir.

$\pi$  ve  $\pi^*$  bandlarının Şekil 2.4'te görülen Dirac konileriyle uyumlu olarak, TT grafin için doğrusal değiştiği görülmektedir, Şekil 2.16(a). 2 ve 3 tabaka epitaksiyel grafin için bu bandlar, K noktasına yaklaştıkça parabolik değişim göstermeye başlamaktadır. Ayrıca, ARPES verilerinde 2T grafinde  $\pi$  bandının altında görülen band, yüzeyin polarlığı nedeniyle ara kesitte oluşan elektrik alanından kaynaklanmaktadır (First vd 2010). Deneysel olarak ve sıkı bağlanma yöntemi ile elde edilen band yapılarının uyumlu olduğu bildirilmiştir (Ohta ve 2007), Şekil 2.16. Şekilde ayrıca,  $E_F$ 'nin  $E_D$ 'ye göre sırasıyla 430 meV, 320 meV ve 300 meV kadar yukarıya kaydığı görülmektedir (Starke ve Riedl 2009). Bu durumda, polar alt taştan grafine elektron aktarımıyla grafinin n-tipi katkılanması söz konusudur.



Şekil 2.16. 4H/6H-SiC(0001) yüzeyinde TT (a), 2T (b) ve 3T (c) grafın için ARUPS (üst) ve ARPES (alt) ile elde edilen band yapıları. Band yapıları, dalga vektörünün üstteki 1. BB sınırındaki K noktasını merkez alan kalın çizgi boyunca,  $k_y$  doğrultusunda taranmasıyla elde edilmiştir. ARPES verilerindeki çizgiler, sıkı bağlanma yöntemi ile hesaplanan band yapılarını göstermektedir (Veriler sırasıyla Starke ve Riedl 2009 ve Ohta vd 2007'den alınmıştır)

Altaşın grafın tabakalarına etkisi yalnızca katkılama olmayıp epitaksiyel TT grafında 260 meV genişliğinde band aralığı oluşumu gözlenmiştir (Zhou vd 2007). Band aralığı, grafın tabaka sayısı ile daralmakta, 4 tabakadan kalın yapılarda gözlenmemektedir. Band aralığı oluşumu, hekzagonal bor nitrür (*h*-BN) altaş üzerinde büyütülen grafın için de bildirilmiştir (Giovanetti vd 2007).

Altaş etkisiyle katkılama ve band aralığı oluşumu, grafının kendine özgü elektronik özellikleriyle birlikte, 6H-SiC{0001} yüzeylerinde büyütülen epitaksiyel grafını elektronik ve optoelektronik uygulamalar için uygun kılmaktadır. Ayrıca, altaş yüzeyinde Bi, Sb ve Au gibi atomların adsorplanmasıyla (Gierz vd 2008, Cheng ve Schwingenschlögl 2010) ya da epitaksiyel grafın üzerine elektron alıcı moleküllerin

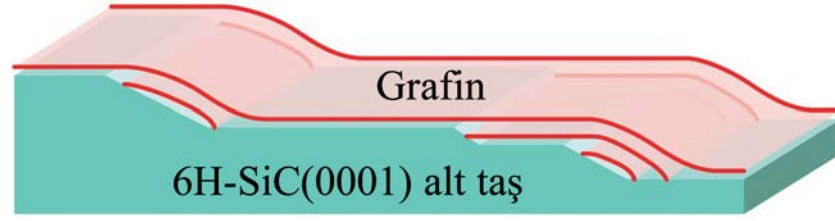
tutunmasıyla (Chen vd 2007) grafinin p-tipi katkılanabileceği de gösterilmiştir. Bu sayede, epitaksiyel grafin alan etkili transistör (FET) (Gu vd 2007) yapılmış, yüksek mobilite sayesinde 100 GHz gibi frekanslarda çalışan transistörler de bildirilmiştir (Lin vd 2010). Bölüm 2.1’de mikromekanik kazıma ile elde edilmiş serbest grafinde gözlenen kuantum Hall etkisi, epitaksiyel grafinde de görülmektedir (Jobst vd 2010). Bütün bunlar, 4H/6H-SiC{0001} yüzeylerinde büyütülen epitaksiyel grafin tabakaların serbest grafin özellikleri sergileyebildiklerini göstermektedir.

Si yüzeyinde büyütülen grafin oluşumunda ilk basamak yüzeye kovalent bağlı C atomlarınca oluşturulan  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$  yüzey yeniden yapılanması iken, C ile sonlanan  $(000\bar{1})$  yüzeyinde durum oldukça farklıdır. Örneğin, C yüzeyinde taşıyıcı mobiliteleri Si yüzeyine göre oldukça büyüktür ve oluşan ilk grafin tabakası dahi serbest grafin band yapısını sergilemektedir (Weng vd 2012). Bu, 6H-SiC  $(000\bar{1})$  yüzeyinde tampon tabakası oluşumunun gerçekleşmediğini göstermektedir (Siegel vd 2010). Oluşan ilk grafin tabakası alt taşa göre  $30^\circ$  (Forbeaux vd 2000) ya da  $\pm 2^\circ$  (Hass vd 2007, Hass vd 2008b) dönmüş olup, AB (Bernal) diziliminde büyüyen grafin tabakaları da birbirlerine göre turbostratik (sabit açılarla) dönmektedir (Weng vd 2012). Ardışık grafin tabakaları arasında mümkün olan uyumlu dönme açılarından,  $\cos^{-1}(23/26)=27.8^\circ$  ve  $\cos^{-1}(11/13)=32.2^\circ$  (Kolmogorov ve Crespi 2005) aralığında turbostratik dönme kusurları gözlenmiştir (Hass vd 2008a). Bu dönme kusurları, ardışık grafin tabakalarının elektronik durumlarının birbirinden ayrışmasına ve tabakaların her birinin serbest grafin elektronik özelliği sergilemesine neden olmaktadır (Weng vd 2012).

6H-SiC  $(000\bar{1})$  yüzeyinde epitaksiyel grafin eldesi, UHV yönteminin yanı sıra, orta düzeyde vakumda ısıtılan grafit fırın içinde atmosfer basıncında %95 Ar ve %5 H<sub>2</sub> gaz ortamında da mümkün olmaktadır (Hass vd 2008b). Fırında büyütülen grafin örnekleri, daha az yüzey pürüzlülüğü sergilemekte olup, tabakaların birbirlerine göre dönüş açıları daha net belirlenebilmektedir (First vd 2010). Buna karşın, fırında büyütülen ilk grafin tabakasının C yüzeyinden uzaklığı 1.61 Å olup bu tabakanın altaş ile, UHV altında büyütülen örneklerin aksine, güçlü kovalent bağ yaptığı belirtilmiştir

(Hass vd 2008b). Bu sonuçlar, bazı benzetimsel hesaplamalarla uyumludur (Mattausch ve Pankratov 2007, Mattausch ve Pankratov 2008).

$6H-SiC\{0001\}$  yüzeylerinde grafin büyümesi, (0001) düzlemindeki teraslar yerine, Şekil 2.13(b) ve (c)'de görülen  $(11\bar{2}n)$  basamak kenarından başlamaktadır (Norimatsu ve Kusunoki 2010, Robinson vd 2010). Burada  $n$ , (0001) düzlemine göre kesme açısınca belirlenen küçük bir doğal sayıdır. Basamakta grafin büyümesi, alttaki terasa geldiğinde dik açıyla sonlanmakta, üst terasta bir örgü kusuruyla karşılaşana kadar (0001) düzlemine paralel devam etmektedir (Norimatsu ve Kusunoki 2010). Bu süreç, Şekil 2.17'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.17.  $6H-SiC(0001)$  alttaş üzerine grafin büyüme sürecinin şematik gösterimi (Norimatsu ve Kusunoki 2010'dan alınmıştır)



### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

Çalışmada grafin-alttaş etkileşimleri, ilk prensiplerden başlayan DFT'ye dayalı hesaplamalarla incelenmiştir. İlk prensiplerden başlayan (*ab-initio*) hesaplamalar, hiçbir ön yaklaşım ya da ön kabul yapmadan, incelenen yapıdaki atom türlerinin ve konumlarının belirtilip Schrödinger denkleminin yazılarak verilen sistem için çözülmeye çalışıldığı hesaplamalardır (Engel ve Dreizler 2011). Bu kapsamda,  $M$  iyon çekirdeği ve  $N$  elektrondan oluşan yalıtılmış sistem için Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.1a)$$

$$\left\{ -\hbar^2 \sum_{i=1}^M \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{2M_i} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^M \sum_{j>i}^M \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{k=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_k}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^M \sum_{k=1}^N \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_k|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \sum_{l>k}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l|} \right\} \Psi = E\Psi \quad (3.1b)$$

$$\left\{ \hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \right\} \Psi = E\Psi \quad (3.1c)$$

şeklinde yazılabilir. (3.1a) denklemdeki  $\Psi$  dalga fonksiyonu,  $\mathbf{R}_i$  ( $i=1\dots M$ ) iyonik çekirdek ve  $\mathbf{r}_k$  ( $k=1\dots N$ ) elektron koordinatlarına bağlı  $3(M+N)$  değişkenli bir fonksiyondur. Hamiltoniyen'in açık halinin yazıldığı (3.1b) eşitliğindeki ilk iki terim sırasıyla iyon çekirdekleri için kinetik enerji ( $\hat{T}_n$ ) ve Coulomb etkileşim ( $\hat{V}_{n-n}$ ) operatörleridir. Diğer üç terim sırasıyla, elektronlar için kinetik enerji ( $\hat{T}_e$ ), çekirdek-elektron ( $\hat{V}_{n-e}$ ) ve elektronlar arasındaki ( $\hat{V}_{e-e}$ ) Coulomb etkileşim operatörleridir.

Problemin çözülebilir hale getirilebilmesi için ilk adım, Born-Oppenheimer (BO) yaklaşımıdır (Sholl ve Steckel 2009). Bu yaklaşımda, çekirdek kütleleri elektron kütlelerinden merteye olarak  $10^3$  kat büyük olduğundan, elektron ve iyon çekirdeği hareketlerinin zaman ölçeği birbirinden çok farklıdır ve iyon çekirdeklerinin konumlarını sabit kabul etmek oldukça iyi bir yaklaşımdır. Bu durumda, (3.1) eşitliğinde değişkenlerine ayırma uygulanarak dalga fonksiyonu, yalnızca çekirdek konumlarına ve çekirdekler ile elektronların konumlarına bağlı iki bileşene ayrılabilir:

$$\begin{aligned}\Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) &= \Psi_n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \times \Psi_e(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &= \chi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\end{aligned}\quad (3.2)$$

Bu durumda yalnızca elektronlar için Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}_e \psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E_i(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.3a)$$

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_k}^2 + \sum_{k=1}^N \sum_{l>k}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l|} - \sum_{i=1}^M \sum_{k=1}^N \frac{Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_k|} \right\} \psi = E_i \psi \quad (3.3b)$$

$$\left\{ \hat{T}_e + \hat{V}_H + \hat{V}_{ext} \right\} \psi = E_i \psi \quad (3.3c)$$

biçiminde yazılır. Böylece, iyon çekirdekleri ve elektronlardan başlayan problem, “donmuş” çekirdeklerin etkisi ( $\hat{V}_{ext}$ ) altında etkileşen ( $\hat{V}_H$ )  $3N$  serbestlik dereceli elektron problemine indirgenir. Bu durumda, spin serbestlik derecesi  $\sigma_i$  ( $i=1\dots N$ ) de hesaba katılırsa,  $6N$  serbestlik dereceli problemin çözümü aranmaktadır. (3.3b) eşitliğinde (3.1b) eşitliğinden farklı olarak,  $\hbar=e^2=m=1/4\pi\epsilon_0=1$  alınan Hartree atomik birimleri kullanılmıştır.

(3.3a) eşitliğindeki enerji özdeğerleri,  $E_i$ , iyon çekirdeklerinin konumlarına bağlı olarak parametrize edilmiştir. Bu durum, Hellmann-Feynman teoremi yardımıyla moleküler, kristal, yüzey vb. yapılarda geometri optimizasyonu ile kararlı yapıların belirlenmesine olanak vermektedir (Engel ve Dreizler 2011).

### 3.1. Hartree-Fock Yaklaşımı

(3.3c) denkleminin çözümünde taban durumu dalga fonksiyonunu ya da yük yoğunluğunu temel alan iki farklı yaklaşım söz konusu olabilir. Örneğin, DFT elektron yoğunluğunu, tarihsel olarak daha önce önerilen Hartree-Fock (HF) yaklaşımını ise dalga fonksiyonunu temel almaktadır (Engel ve Dreizler 2011).

HF yaklaşımını, BO yaklaşımının yanı sıra, elektronların relativistik enerjilere sahip olmadığını varsayar. Bu yaklaşımda, taban durumu dalga fonksiyonunun sonlu

elemanlı ortonormal baz kümesi elemanlarının (tam küme varsayılarak) doğrusal bileşimi olarak yazılabileceği düşünülmektedir. HF yaklaşımda, her elektronun diğer  $N-1$  elektronun yarattığı bir etkin potansiyel altında hareket ettiği varsayılmaktadır. Baz kümesi genellikle atomik orbitallerden oluşturulurken, uygun şekilde antisimetrik hale getirilmiş edilmiş taban durumu dalga fonksiyonu,

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_i\sigma_i, \dots, \mathbf{r}_j\sigma_j, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = -\Psi_0(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_j\sigma_j, \dots, \mathbf{r}_i\sigma_i, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) \quad (3.4)$$

$N$  baz fonksiyonu,  $\phi_i$ , cinsinden Slater determinantı olarak yazılabilir (Engel ve Dreizler 2011):

$$\Psi_0 \approx \Phi_{1\dots N}(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \cdot & \cdot & \cdot & \phi_N(\mathbf{r}_1\sigma_1) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \phi_1(\mathbf{r}_N\sigma_N) & \cdot & \cdot & \cdot & \phi_N(\mathbf{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (3.5)$$

Burada  $\sigma$  spin serbestlik derecesini temsil etmekte olup,  $1/\sqrt{N!}$  normalizasyon sabitidir.  $\Phi_{1\dots N}$  için HF enerjisi,

$$E_0 = \min_{\Phi} \langle \Phi_{1\dots N} | \hat{H} | \Phi_{1\dots N} \rangle = \min_{\Phi} \langle \Phi_{1\dots N} | \hat{T}_e + \hat{V}_H + \hat{V}_{ext} | \Phi_{1\dots N} \rangle \quad (3.6)$$

varyasyonel olarak belirlenebilir.  $\{\phi_i\}$  kurulup matris köşegenleştirme ile Slater determinantı belirlenerek HF enerjisi en aza indirilene kadar hesaplamalara devam edildiğinden HF yaklaşımı, öz tutarlı alan (self-consistent field-SCF) yaklaşımı olarak adlanılmaktadır (Engel ve Dreizler 2011).

(3.6) eşitliğinde Hamiltoniyenin beklenen değeri açık olarak yazılırsa,

$$\langle \hat{T}_e \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \int d^{(3)}r \phi_i^*(\mathbf{r}\sigma) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}\sigma) \quad (3.7a)$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{V}_H \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\sigma,\sigma'=\uparrow,\downarrow} \int d^{(3)}r \int d^{(3)}r' \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}\sigma) \phi_j^*(\mathbf{r}'\sigma') \phi_i(\mathbf{r}\sigma) \phi_j(\mathbf{r}'\sigma')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\sigma,\sigma'=\uparrow,\downarrow} \int d^{(3)}r \int d^{(3)}r' \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}\sigma) \phi_j^*(\mathbf{r}'\sigma') \phi_j(\mathbf{r}\sigma) \phi_i(\mathbf{r}'\sigma')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \end{aligned} \quad (3.7b)$$

$$\langle \hat{V}_{ext} \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \int d^{(3)}r \phi_i^*(\mathbf{r}\sigma) V_{ext} \phi_i(\mathbf{r}\sigma) \quad (3.7c)$$

ifadeleri elde edilir. (3.7b) eşitliğindeki ilk terim, klasik Coulomb etkileşimidir.  $\frac{1}{2}$  çarpanları da iki kere saymayı önlemek içindir. İkinci terim, Slater determinantının antisimetrik doğasından kaynaklanan, Pauli dışarlama ilkesi gereği ortaya çıkan “değiş-tokuş” potansiyeli olup  $T$  ve  $V_{ext}$  terimlerinin aksine yerel değildir.

Toplam enerji,  $\phi_i$  fonksiyonlarının ortonormalliği dikkate alınıp,  $\varepsilon_i$  Lagrange çarpanları olmak üzere varyasyonel olarak,

$$\delta E = \delta \left[ \langle \Phi_{1\dots N} | \hat{H} | \Phi_{1\dots N} \rangle - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \left( \sum_{\sigma} \int |\phi_i(r\sigma)| d^3r - 1 \right) \right] \quad (3.8)$$

şeklinde hesaplanabilir. (3.8) eşitliği, HF denklemleri olarak adlandırılan  $N$  eşitlik vermektedir ve  $\Phi_{1\dots N}$ 'in bulunması için denklemlerin öz tutarlı çözümü gerekmektedir:

$$-\frac{\nabla^2}{2} \phi_i(\mathbf{r}\sigma) + \sum_{\sigma'=\uparrow,\downarrow} \int d^{(3)}r' V_{eff}^{HF}(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}'\sigma') \phi_i(\mathbf{r}'\sigma') = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}\sigma) \quad (3.9a)$$

$$V_{eff}^{HF}(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}'\sigma') = \delta_{\sigma\sigma'} \delta^{(3)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') [V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r})] + V_X(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}'\sigma') \quad (3.9b)$$

Burada  $V_{eff}^{HF}(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}'\sigma')$  etkin potansiyel olup, öz tutarlı olarak yakınsaması beklenmektedir. (3.9b) eşitliğindeki yerel olmayan değiş-tokuş terimi,  $V_X$ ,

$$V_x(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}'\sigma') = -\sum_{j=1}^N \frac{\phi_j(\mathbf{r}\sigma)\phi_j^*(\mathbf{r}'\sigma')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (3.10)$$

baz fonksiyonlarına bağlıdır ve öz tutarlı işlem basamaklarında tekrar hesaplanır.

HF yaklaşımda ortalama alan yaklaşımı örtülü olarak içerilmektedir. Ancak, kuantum mekaniksel çözüm için etkin potansiyeli oluşturan her elektronun konumunun bilinmesi gerekmektedir. Bu fark, hesaplanan HF taban durumu enerjisinin kesin olan  $E_0$  değerinden farklı olmasına yol açmaktadır. HF yaklaşımda  $E_0$  tahmininde yapılan bu hataya “korelasyon” enerjisi ( $E_C$ ) denmektedir ve elektron-elektron etkileşimlerinin tekil olarak ele alınmamasından kaynaklanmaktadır.

### 3.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (DFT)

Bu bölümde, çalışmanın hesaplama çerçevesini oluşturan DFT, Hohenberg-Kohn (HK) teoremleri ve Kohn-Sham (KS) denklemlerinden başlayarak incelenecek, DFT hesaplarındaki temel yaklaşımlar ve yöntemler irdelenecektir.

#### 3.2.1. Yoğunluk fonksiyoneli kuramının temelleri

HK teoremleri (Hohenberg ve Kohn 1964), (3.3c)'de  $V_{ext}$  altındaki sistemde taban durumu için yük yoğunluğu dağılımının varlığını ve tekliğini ortaya koymaktadır. Teoremler,

- i.  $V_{ext}$  ve  $E_0, n_\sigma(\mathbf{r})$ 'a özgü tekil fonksiyonellerdir,
- ii.  $E_0$ 'ı varyasyonel olarak en aza indiren  $n_\sigma(\mathbf{r})$ , taban durumu yük yoğunluğudur,

şeklinde ifade edilir (Sholl ve Steckel 2009).

HK teoremlerine dayalı çözümler, KS denklemleri sayesinde mümkün olmaktadır. Bölüm 3.1'de anlatılan HF yaklaşımı gibi yöntemler ile  $N$  elektron içeren sistemde, spin de göz önünde bulundurulurken,  $6N$  değişkenli öz fonksiyonlar aranmaktadır. DFT

ise parçacık koordinatları üzerinden yazılan Schrödinger denkleminde, yük yoğunluğuna bağlı denklemler türetilmesine dayanmaktadır.

$n_{\sigma}(\mathbf{r})d^{(3)}r$  spinli parçacığın  $\mathbf{r}$  noktasında bulunma olasılığı olmak üzere yük yoğunluğu,

$$\begin{aligned} n_{\sigma}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{(N-1)!} \sum_{\sigma_2 \dots \sigma_N} \int d^{(3)}r_2 \dots \int d^{(3)}r_N N! |\psi(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)|^2 \\ &= N \sum_{\sigma_2 \dots \sigma_N} \int d^{(3)}r_2 \dots \int d^{(3)}r_N |\psi(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)|^2 \\ &\quad \left( \sum_{\sigma} \int d^{(3)}r m_{\sigma}(\mathbf{r}) = N \right) \end{aligned} \quad (3.11)$$

şeklinde yazılır. DFT hesaplamalarında, verilen sistem için  $n_{\sigma}(\mathbf{r})$  deneme dağılımından başlanarak bu dağılıma bağlı enerji fonksiyonelleri ile aşağıda açıklanacak KS orbitalleri belirlenir ve (3.11) eşitliği yardımıyla yoğunluk tekrar belirlenerek yakınsama davranışı incelenir. Yakınsama sağlanana kadar devam eden bu döngü Bölüm (3.1)'deki SCF yaklaşımını andırmaktadır. Başlangıç için SCF hesaplarında baz fonksiyonlarının bileşimi, DFT hesaplarında ise yoğunluk dağılımı denenir (Perdew ve Kurth 2003). (3.11)'deki dalga fonksiyonu ortonormal baz oluşturan düzlem dalgalardan kurulu ise bu yaklaşım, düzlem dalga öz tutarlı alan (Plane-Wave Self-Consistent Field-PWSCF) yaklaşımı olarak adlandırılır. Çalışmada hesaplamalar, PWSCF yaklaşımına dayalı DFT yazılımı olan Quantum ESPRESSO paketinin 4.3.2 sürümü ile yürütülmüştür (Giannozzi vd 2009).

$n_{\sigma}(\mathbf{r})$ ,  $\phi_i(\mathbf{r}\sigma)$  KS orbitalleri olmak üzere,

$$n_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r}\sigma)|^2 \quad (3.12)$$

biçiminde ifade edildiğinde, (3.3c)'de Hamiltoniyenin beklenen değeri, yoğunluğun fonksiyoneli olarak aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})] + W[n(\mathbf{r})] \quad (3.13)$$

Burada  $T[n]$ ,  $U[n]$  ve  $W[n]$  sırasıyla  $\hat{T}_e$ ,  $\hat{V}_H$  ve  $\hat{V}_{ext}$  operatörlerinin beklenen değerleri olup yoğunluğun fonksiyoneli olarak ifade edilmişlerdir. Bu fonksiyoneller açık olarak,

$$\begin{aligned}
T[n(\mathbf{r})] &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \int d^{(3)}r \phi_i^*(\mathbf{r}\sigma) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}\sigma) + \Delta T[n(\mathbf{r})] \\
U[n(\mathbf{r})] &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} \int d^{(3)}r \int d^{(3)}r' \frac{n_\sigma(\mathbf{r})n_{\sigma'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_X[n(\mathbf{r})] \\
W[n(\mathbf{r})] &= \sum_{i=1}^M Z_i \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \int d^{(3)}r \frac{n_\sigma(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_i-\mathbf{r}|}
\end{aligned} \tag{3.14}$$

şeklinde yazılabilir (Perdew ve Kurth 2003).

(3.14)'te  $n_\sigma(\mathbf{r})$  biliniyorsa  $W[n]$  fonksiyonelinin eldesi açıktır.  $T[n]$  teriminin yazımında yapılan hata ( $\Delta T$ ) ise korelasyon enerjisine ( $E_C$ ) karşılık gelip, fermiyonlar arasındaki kuantum mekaniksel etkileşimden kaynaklanmaktadır (Engel ve Dreizler 2011).  $U[n]$  fonksiyonelindeki  $E_X[n]$  terimi ise HF yaklaşıtırmında da karşılaşılan değiş-tokuş enerjisidir.

Enerji fonksiyonellerinin yazımında gözden kaçan başka kuantum mekaniksel etkileşimler de olabileceğinden,  $E_C$  ve  $E_X$ 'i birleştirip, bu terimlerin yanı sıra  $T$ ,  $U$  ve  $W$ 'ye katkı yapan diğer kuantum mekaniksel etkileşimleri de içeren değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli,

$$E_{XC}[n(\mathbf{r})] = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \int d^3r n_\sigma(\mathbf{r}) V_{XC}(\mathbf{r}\sigma) \tag{3.15}$$

ifadesi ile yazılabilir. Burada değiş-tokuş korelasyon potansiyeli,  $E_{XC}$ 'nin yoğunluğa göre fonksiyonel türevidir (Perdew ve Kurth 2003):

$$V_{XC}(\mathbf{r}\sigma) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} \tag{3.16}$$

HF yaklaşıtırmında olduğu gibi,  $N$  elektron sisteminde taban durum enerji ve öz fonksiyonları,  $M$  iyon çekirdeğinin ve diğer potansiyellerin etkisi altında  $E[n]$  fonksiyonelinin varyasyonel olarak en aza indirilmesiyle belirlenmektedir:

$$E_0[n] = \min_n \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \left( F[n_\sigma] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}\sigma) n_\sigma(\mathbf{r}) \right) \quad (3.17)$$

$$F[n_\sigma] = \min_{\psi \rightarrow n_\sigma} \langle \psi[n_\sigma(\mathbf{r})] | \hat{T} + \hat{V}_H | \psi[n_\sigma(\mathbf{r})] \rangle$$

### 3.2.2. Kohn-Sham denklemleri

Çok parçacıklı fermiyon sistemi için DFT hesaplamalarında (3.17)'deki taban durum enerjisinin bulunması, KS denklemlerinin öz tutarlı olarak çözülmesini gerektirmektedir (Kohn ve Sham 1965). Spin ihmal edildiğinde KS denklemleri aşığıdaki gibi yazılabilir:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.18a)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.18b)$$

KS denklemlerinden ilki, etkileşmeyen  $N$  parçacığın her biri için  $V_{eff}$  etkin potansiyeli altında Schrödinger denklemi gibi düşünülebilir. Burada  $V_{eff}$ ,

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{d^3r' n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.19)$$

şeklinde yazılabilir.

Etkileşen  $N$  parçacık için Schrödinger denkleminin çözümünden  $3N$  değişkene bağlı öz fonksiyon eldesine çalıılırken, KS denklemlerinde 3 değişkene bağlı  $N$  tane KS orbitali ( $\phi_i$ ;  $i=1\dots N$ ) elde edilmektedir. KS orbitallerinden kurulan Slater determinantı da KS dalga fonksiyonunu vermektedir. Bu orbitaller, Schrödinger



denklemindeki dalga fonksiyonlarının aksine, fiziksel bir önem taşımazken,  $\varepsilon_i$  öz değerleri de fiziksel sistemin gerçek enerji öz değerlerini vermemekte fakat kristallerde band yapıları hakkında bilgi vermektedir. DFT'ye dayalı çözümlerde  $E_0$ 'ın kesin değeri yerine, örgü sabiti gibi parametrelerle değişim bilgisine ihtiyaç duyulduğundan, KS enerji öz değerleri kullanışlı olmaktadır. Örneğin, kübik kristal sisteminde toplam enerjinin hacimle değişiminden, Birch-Murnaghan (BM) (Murnaghan 1944 ve Birch 1947) gibi bir durum denklemi uydurulmasıyla, taban durumu örgü sabiti elde edilebilmektedir. Hellmann-Feynman teoremi yardımıyla da toplam enerjinin iyon çekirdeklerinin konumlarına bağlı değişimlerinden geometri optimizasyonu yapılabilmektedir (Perdew ve Kurth 2003, Sholl ve Steckel 2009).

(3.18) denklemlerinin eldesi için doğrudan Schrödinger denkleminde başlanmıştır. Bu nedenle DFT, bir ilk-prensiplerden başlayan yaklaşım olarak adlandırılmaktadır (Engel ve Dreizler 2011). DFT hesaplarında yaklaşımlar,  $E_{XC}[n]$ 'in belirlenmesinde başlamaktadır (Sholl ve Steckel 2009).

### 3.2.3. Değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonlarına yaklaşımlar

KS denklemlerine kadar herhangi bir yaklaşım yapılmamışken, gerçek sistemler için bu denklemlerin çözümü çeşitli yaklaşımları gerektirmektedir. Öncelikle, (3.18) KS denklemleri relativistik etkileri içermeyen Schrödinger denkleminde başladığından, relativistik değillerdir. Ayrıca,  $V_{ext}$  fonksiyonelinin yazımında, değerlik elektronları dışındaki elektronların ve çekirdeklerin etkin potansiyeli, *pseudo*-potansiyel (PP) yaklaşımı ile betimlenebilmektedir.

Çoğu sistemde kimyasal özelliklere belirleyici katkı değerlik elektronlarından gelmektedir. Ancak, çekirdeğin ve iç kabuk elektronlarının etkisiyle değerlik elektronu dalga fonksiyonları, orbitallerin diklik koşulu nedeni ile, iç kabuk elektronlarının dalga fonksiyonları ile örtüştükleri bölgelerde sık ve şiddetli dalgalanmalar gösterebilmektedir. Bu, değerlik elektronu dalga fonksiyonlarının Bölüm 3.2.4'te anlatılacak düzlem dalgalarla temsilini zorlaştırmaktadır. PP yaklaşımında iyon çekirdeğinin ve iç kabuk elektronlarının potansiyeli, yalıtılmış atom için tümünden

elektronik çözümle elde edilen değerlik elektronu dalga fonksiyonunun  $r_c$  gibi bir sınır yarıçapı dışında aynen elde edilmesini,  $0 < r < r_c$  aralığında ise düzgün değişip dalgalanma sergilemeyen dalga fonksiyonu üretilmesini sağlayan zayıf bir etkin potansiyelle değişimine dayanmaktadır. Bu koşulun yanı sıra,  $0 < r < r_c$  aralığında yalıtılmış atom için tümünden elektronik ve PP yaklaşımı ile elde edilen çözümlerde toplam elektronik yükün eşit olması, bu iki yaklaşımla elde edilen enerji öz değerlerinin eşit olması ve PP yaklaşımı ile elde edilen dalga fonksiyonlarında düğüm noktaları bulunmaması beklenmektedir. Bu koşulları sağlayan PP'ler norm koruyan PP'ler olarak adlandırılmaktadır. Norm koruma koşulunun gevşetilmesiyle, daha az sayıda baz elemanı gerektiren ultra yumuşak PP'ler (UYPP) elde edilebilmektedir.

$E_{XC}[n]$  fonksiyoneline yaklaştırım için farklı yaklaşımlar mevcuttur. Bunlar arasında ilk akla gelen, yerel yoğunluk yaklaştırımıdır (Local Density Approximation-LDA) (Engel ve Dreizler 2011). Türdeş elektron gazı (TEG) için kinetik enerji ve değiş-tokuş enerjisi hesaplanabildiğinden, LDA yaklaştırımında  $n(\mathbf{r})$ 'ın yerel olarak sabit olduğu ve fonksiyonellerin türdeş elektron gazındaki gibi

$$T^{LDA}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int d^{(3)}r n(\mathbf{r})^{5/3} \quad (3.20a)$$

$$E_x^{LDA}[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^{(3)}r n(\mathbf{r})^{4/3} \quad (3.20b)$$

şeklinde yazılabildiği kabul edilir.  $E_C[n]$  için durum daha karmaşıktır ve (3.20a)'daki gibi ifadelerin yazımı zordur.  $E_C$  için analitik ifadeler ancak yüksek ve düşük yoğunluklu TEG uç durumlarında yazılabilmekte, aradaki yoğunluk değerleri için kuantum Monte-Carlo benzetimleri ile elde edilen hassas değerlerin (Ceperley ve Adler 1980) parametrizasyonu ile interpolasyon içermektedir. Çalışmada, LDA fonksiyonelinin Perdew-Zunger (1981) parametrizasyonu kullanılmıştır.

Tüm terimler bir araya getirildiğinde spin de hesaba katılarak, LSDA değiş-tokuş korelasyon enerjisi fonksiyoneli,

$$\begin{aligned}
E_X^{LSDA}[n_\uparrow, n_\downarrow] &= \int d^{(3)}r n(\mathbf{r}) e_{XC}^{TEG}(n_\uparrow, n_\downarrow) |_{n \rightarrow n(\mathbf{r})} \\
&= \int d^{(3)}r n(\mathbf{r}) e_{XC}^{TEG}(n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})) \\
n(\mathbf{r}) &= n_\uparrow(\mathbf{r}) + n_\downarrow(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{3.21}$$

ifadesi ile verilir. (3.21) fonksiyoneli, DFT hesaplamalarında oldukça iyi sonuçlar elde edilmesini sağlamaktadır. Bunun nedenleri arasında  $E_X$  ve  $E_C$  fonksiyonellerinde yapılan hataların birbirini götürmesi sayılabilir (Capelle 2006). Buna karşın, LDA hesaplamalarında bağlanma enerjileri deneye göre daha yüksek çıkarken, örgü sabitleri beklenenden küçük olmaktadır (Engel ve Dreizler 2011). Ayrıca, band yapısı hesaplarında genel olarak band karakterlerinin tutturulabilmesine karşın, deneysel değerlerden oldukça küçük  $E_g$  elde edilmektedir (Sholl ve Steckel 2009).

(3.21)'de  $e_{XC}$  yalnızca yerel yük yoğunluğu cinsinden yazılmıştır. Ancak, yoğunluğun yanı sıra nasıl değiştiğinin de hesaba katılması, gerçekte türdeş olmayan sistemlerde iyi bir yaklaşımdır. Böyle bir yaklaşım genelleştirilmiş gradyan yaklaşımıdır (Generalized Gradient Approximation-GGA). GGA için değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli,

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int d^{(3)}r f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) \tag{3.22}$$

şeklinde ifade edilir. Burada GGA'yi LDA'den farklı kılan,  $f(n, \nabla n)$  fonksiyonunun seçimidir. LDA'de TEG için aynı fonksiyonun farklı parametrizasyonları söz konusu iken, GGA için farklı  $f$  seçimleri mümkündür. Bu seçimler arasında Perdew-Wang 91 (PW91) olarak adlandırılan (Perdew vd 1992) GGA fonksiyoneli mevcuttur ve çalışmada kullanılmıştır.

GGA yaklaşımını kimyasal bağ problemlerinde LDA'de yaşanan yüksek bağlanma enerjisi sorununu gidermekle birlikte, band yapısı hesaplarında LDA gibi küçük  $E_g$  vermektedir (Capelle 2006). Ayrıca, vdW etkileşimleri de GGA hesaplarında görülememektedir. LDA ve GGA hesaplarında ortaya çıkan küçük band aralığı

sorununu gidermek için günümüzde (daha yüksek mertebeden türevsel terimleri hesaba katan) meta-GGA ve hibrit fonksiyoneller gibi yaklaşımlar mevcuttur (Capelle 2006).

### 3.2.4. Düzlem dalga baz kümesi

KS denklemlerinin öz tutarlı çözümü için bir yaklaşım, yük yoğunluğunun, KS orbitallerinin, potansiyellerin, vb., tam ortonormal baz kümesi olan düzlem dalgalar cinsinden yazılması, yani Fourier serisine açılmasıdır (Sholl ve Steckel 2009). Bu yaklaşım, DFT hesaplarında problemi periyodik sınır koşullarıyla tanımlayan, Bölüm 3.3'te anlatılacak, süper hücre yaklaşımları ile KS dalga fonksiyonuna Bloch teoreminin uygulanabilmesine dayanmaktadır:

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_j) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_j} \psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.23a)$$

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}); \quad u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_j) = u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.23b)$$

Burada  $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ,  $V_{eff}(\mathbf{r})$ 'ın periyodikliğine sahip Bloch fonksiyonudur. Bu fonksiyon, düzlem dalgalar cinsinden seriye açılabilir:

$$u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{\text{BH}}}} \sum_m c_{i,m}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}} \quad (3.24)$$

Burada  $\Omega_{\text{BH}}$  birim hücre hacmi,  $c_{i,m}$  Fourier katsayıları ve  $\mathbf{G}_m = p_m \mathbf{b}_1 + q_m \mathbf{b}_2 + r_m \mathbf{b}_3$  ( $p_m, q_m, r_m$  tam sayılar) ters örgü vektörüdür.

Bloch fonksiyonu gibi KS denklemindeki etkin potansiyelin yanı sıra, yük yoğunluğu da düzlem dalgalar cinsinden yazılabilir:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_{i,\mathbf{k}}^{girilen} n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.25a)$$

$$n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{\text{BH}}}} \sum_{m,m'} c_{i,m}^*(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}} \quad (3.25b)$$

Bu işlemlerin sonunda türevsel ifade içeren (3.18a) denklemi,

$$\sum_{m'} \left[ \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 \delta_{m,m'} + V e_{ff} (\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m) \right] c_{i,m'}(\mathbf{k}) = \varepsilon_i c_{i,m}(\mathbf{k}) \quad (3.26)$$

şeklinde cebirsel denkleme dönüşür. (3.26) denklemi, (3.18a) denklemine göre, gelişmiş doğrusal cebir kütüphaneleri ve matris köşegenleştirme yöntemleri sayesinde bilgisayar ortamında daha kolay çözülebilmektedir. Ancak, yukarıda düzlem dalgalara açılım yapılırken, sonsuz sayıda düzlem dalga göz önünde bulundurulmuştur. Pratikte bu mümkün değildir ve sonlu sayıda düzlem dalga ile istenilen kesinlik yakalanana kadar çalışılmaktadır. Sonlu düzlem dalga sayısı, kesme enerjisi

$$\frac{|\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2}{2} \leq E_{kes} ; \forall m \quad (3.27)$$

tanımını getirmektedir. Bu durumda hesaplamaya giren düzlem dalga sayısı,  $E_{kes}$ 'e bağlı olarak süreksiz değişmektedir. Uygulamada,  $E_{kes}$  değeri, dolayısıyla düzlem dalga sayısı, artırılarak hesaplanan toplam enerjinin ( $E_{top}$ ) yakınsama davranışı izlenmektedir.

### 3.2.5. Brillouin bölgesinde integrasyon

Bir önceki bölümde Bloch teoremi yardımıyla KS orbitalleri ve enerji fonksiyonelleri Fourier serisine açılarak problem gerçek uzaydan ters örgüye taşınmıştı. Bu durumda toplam enerji fonksiyoneli ve yük yoğunluğu gibi gözlenebilir niceliklerin eldesi için 1. BB içinde integrasyon gerekmektedir:

$$\begin{aligned}
E[n(\mathbf{r})] &= \frac{1}{\Omega_{1BB}} \sum_i^{girilen} \int_{1BB} d^{(3)}k E_i(\mathbf{k}) \\
n(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\Omega_{1BB}} \sum_i^{girilen} \int_{1BB} d^{(3)}k n_i(\mathbf{k}) \\
&= \frac{1}{\Omega_{1BB}} \int_{1BB} d^{(3)}k f_i(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \cdot n_i(\mathbf{k}) \\
&= \frac{1}{\Omega_{1BB}} \int_{1BB} d^{(3)}k \theta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - E_F) \cdot n_i(\mathbf{k})
\end{aligned} \tag{3.28}$$

Burada  $\Omega_{1BB}$  1. BB hacmi ve  $f_i(\varepsilon_{\mathbf{k}})$  de Fermi-Dirac (FD) dağılım fonksiyonu olup 0 K'de basamak fonksiyonudur. (3.28)'deki integrallerin hesabında sonsuz  $\mathbf{k}$  noktası gerektiğinden, integralin  $N_k$  adet sonlu sayıda  $\mathbf{k}$  noktası üzerinden toplamla yaklaştırılması ve  $N_k$ 'ya bağlı olarak yakınsama davranışının gözlenmesi daha uygundur:

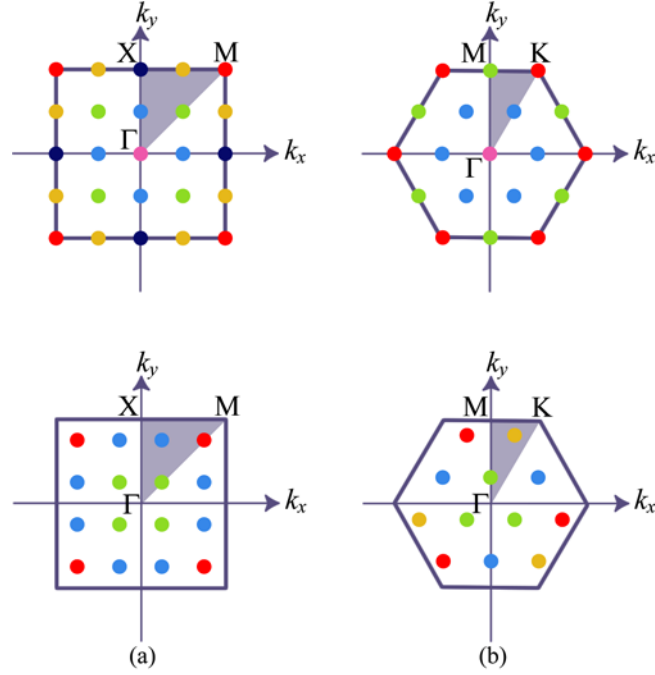
$$\int_{1BB} d^{(3)}k n_i(\mathbf{k}) \approx \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}} n_i(\mathbf{k}) \tag{3.29}$$

Yaklaşım,  $N_k$  arttıkça iyileşecektir.

(3.29)'daki toplam işlemi için bir yöntem, 1. BB'de  $\mathbf{b}$  ters örgü vektörleri doğrultusunda türdeş dağıtılmış  $\mathbf{k}$  noktaları seçilmesidir, Şekil 3.1. Monkhorst ve Pack (MP) (1976) tarafından önerilen bu yöntemde  $\mathbf{k}$  noktaları,

$$\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \mathbf{G}_i; \quad 1 \leq n_i \leq N_i \tag{3.30}$$

şeklinde seçilmektedir. Burada  $N_i$  ( $i=1,2,3$ ),  $\mathbf{G}_i$  doğrultusunda toplam  $\mathbf{k}$  noktası sayısıdır.



Şekil 3.1. Kare (a) ve üçgen (b) örgülerde BB integrasyonunun yaklaştırımı için seçilen türdeş  $\Gamma$  merkezli (üst) ve  $\Gamma$  etrafında (alt) MP kafesleri. Taralı üçgensel bölgeler İBB olup, simetri ile eşdeğer noktalar aynı renkte gösterilmiştir

Şekil 3.1'in üst kısmında, 2B kristaller için  $5 \times 5 \times 1$  büyüklüğünde  $\Gamma$  merkezli MP kafesleri görülmektedir.  $\mathbf{k}$  noktaları 1. BB'ni simetrik biçimde taramaktadır. 1. BB içinde kare ve üçgen örgüler için sırasıyla 25 ve 19  $\mathbf{k}$  noktası bulunmaktadır. Ancak, bu noktalar kendi içlerinde örgü simetrisine bağlı olarak eş değer gruplar oluşturulmaktadır. Şekilde eş değer noktalar aynı renkte gösterilmiştir. Simetrisinin kullanımı ayrıca, 1. BB'nin tamamında değil, Şekil 3.1'de koyu renkli indirgenemez Brillouin Bölgesi (İBB) olarak adlandırılan üçgensel bölgelerin içinde kalan noktaların seçimine olanak vermektedir. Bu durumda, kare ve üçgen örgülerde  $5 \times 5 \times 1$  büyüklüğünde kafes için sırasıyla simetri eş değeri olmayan 6 ve 4  $\mathbf{k}$  noktasının seçimi yeterli olmaktadır. Kare örgü için bu noktalar kristal koordinatlarında,  $(0,0)$ ,  $(1/2,0)$ ,  $(1/2,1/2)$ ,  $(1,0)$ ,  $(1,1/2)$  ve  $(1,1)$  noktalarıdır, Şekil 3.1(a).

$\mathbf{k}$  noktaları  $\Gamma$  noktasını merkez alacak şekilde seçilebileceği gibi,  $\Gamma$  etrafında simetrik dağılacak şekilde de seçilebilir. Bu durum, Şekil 3.1'in alt kısmında görülmektedir. Kare örgüde  $\mathbf{k}$  noktaları  $(1/8,1/8,0)$  kadar ötelendiğinde, Şekil 3.1(a), 1. BB içinde kalan nokta sayısı noktaların simetri ilişkileri ve yoğunlukları bozulmadan 16'ya inmektedir. Böylece İBB içinde hesaba katılması gereken nokta sayısı yarıya

inmektedir: yalnızca  $(1/8,3/8)$ ,  $(3/8,1/8)$  ve  $(3/8,3/8)$  noktalarının seçimi yeterli olmaktadır. Buna karşın, Şekil 3.1(b)'deki üçgen örgüde  $5 \times 5 \times 1$  biçimindeki kafesi ötelemek noktaların simetri ilişkilerinin bozulmasına neden olmaktadır.

Şekil 3.1(a)'nın alt kısmında  $4 \times 4 \times 1$  kafesi için seçilen noktaların sırasıyla, 4, 8 ve 4 simetri eşdeğeri vardır. Bu durumda, MP kafesi üzerinden toplam alınırken her bir  $\mathbf{k}$  noktasının ağırlıklandırılması gerekmektedir:

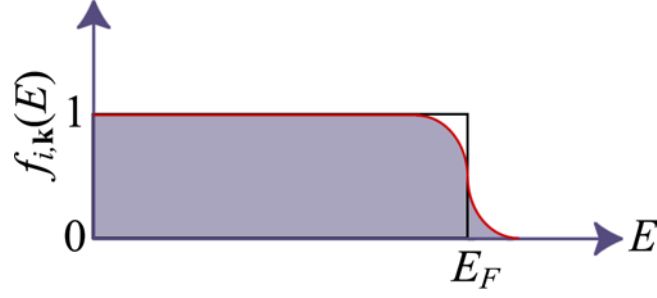
$$\bar{n} = \sum_{i=1}^3 \sum_{\mathbf{k}}^{\text{IBB}} \omega_{\mathbf{k}} n_i(\mathbf{k}) \quad (3.31)$$

Burada  $\omega_{\mathbf{k}} = (\text{simetri eşdeğeri nokta sayısı}) / (\text{kafesteki toplam nokta sayısı})$  şeklinde ifade edilmektedir.

(3.28) ifadesindeki integrallerde fonksiyonların 1. BB üzerinde sürekli değiştiği ve keskin değişimler göstermediği durumlarda integralin toplam işlemiyle yaklaştırımı iyi sonuçlar vermektedir. Band aralığı sergileyen yalıtkan ve yarı iletkenlerde  $E_F$  band aralığı içinde bulunduğundan ve durum yoğunluğu  $g(\varepsilon)$  değerlik bandı sınırına kadar yumuşak geçişle azaldığından, yukarıdaki integral hesaplarında sorun yaşanmamaktadır. Ancak, metallerde  $E_F$  iletim bandı içindedir ve 1. BB Fermi yüzeyi ile keskin biçimde ayrılmıştır. Bu durumda integraldeki nicelikler Fermi yüzeyi sınırında keskin değişimler göstermektedir. Bu, fonksiyonları betimlemede Fermi yüzeyi sınırında çok sayıda düzlem dalga kullanılması gerekmektedir.

Yukarıdaki tartışma, (3.28)'de tanımlanan  $f_i(\varepsilon_{\mathbf{k}})$  FD fonksiyonu cinsinden de yapılabilir. Bu fonksiyon 0 K'de metallere için basamak fonksiyonudur;  $f_i(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \theta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - E_F)$ , Şekil 3.2. Ancak,  $E \rightarrow E_F$  durumunda basamak fonksiyonunun Fourier serisi temsili zorlaşmaktadır.





Şekil 3.2. FD dağılım fonksiyonununun (siyah çizgi) ve yumuşatılmış fonksiyonun (kırmızı çizgi) enerji ile değişimi

Yukarıdaki durum, Şekil 3.2’de taralı alanla temsil edilen girilebilir durum sayısını koruyacak şekilde, basamak fonksiyonunu  $E_F$  komşuluğunda daha yumuşak geçiş gösteren bir fonksiyonla değiştirerek çözülmektedir (Sholl ve Steckel 2009). Böyle bir fonksiyon, yumuşatılmış FD dağılım fonksiyonudur:

$$f\left(\frac{\mathbf{k} - \mathbf{k}_F}{\sigma}\right) = \frac{1}{\exp\left[\frac{\mathbf{k} - \mathbf{k}_F}{\sigma}\right] + 1} \quad (3.32)$$

Bu dağılım, Fermi yüzeyinde  $\sigma$  değerine bağlı olarak daha yumuşak geçiş sağlamaktadır (Sholl ve Steckel 2009). Ancak bu yaklaşımda  $E_F$ ’nin altındaki integral katkısındaki azalma, Şekil 3.2’deki beyaz bölge,  $E_F$ ’nin üzerindeki katkılar tarafından karşılanmamaktadır.

Basamak fonksiyonuna yaklaştırım için bir başka yöntem de Methfessel ve Paxton (1989) tarafından önerilmiş olup, günümüzde yaygın kullanılmaktadır. Bu yöntemde, Dirac delta fonksiyonu çift Hermite polinomlarının Gaussian zarflanıp sonlu sayıda toplanmasıyla yaklaşık olarak elde edilmektedir:

$$\delta(x) \approx D_N(x) = \sum_{n=0}^N A_n H_{2n}(x) e^{-x^2} \quad (3.33)$$

Bu durumda basamak fonksiyonu da aşağıdaki gibi yaklaştırılabilir:

$$S_N(x) = S_0(x) + \sum_{n=1}^N A_n H_{2n-1}(x) e^{-x^2} \quad (3.34)$$

$$S_0(x) = \frac{1}{2}(1 - \operatorname{erf}(x))$$

Burada  $S_0(x)$  Fermi-Dirac yumuşatmasına karşılık geldiğinden, toplam terimi bu yumuşatmaya düzeltmedir (Methfessel ve Paxton 1989). Methfessel-Paxton yumuşatması girilebilir durum sayısını doğru vermesine karşın, bazı durumlarda negatif girilebilir durum sayıları vermektedir. Bu durum da Marzari-Vanderbilt yumuşatması (Marzari ve Vanderbilt 1997) ile düzeltilmektedir.

Çalışmada 6H-SiC alt taşın geniş band aralıklı yarı iletken olmasına karşın grafin sıfır band aralıklı yarı metal olduğundan, Methfessel-Paxton yumuşatması uygulanmıştır.

### 3.2.6. Hellman-Feynman teoremi ve geometri optimizasyonu

Kuantum mekaniksel bir sistemde Hamiltoniyen  $\lambda$  gibi bir niceliğe bağlı olarak parametrik yazılabiliyorsa, enerji öz değerleri de bu niceliğe parametrik bağlıdır:

$$E_\lambda = \langle \psi_\lambda(\mathbf{r}) | \hat{H}_\lambda | \psi_\lambda(\mathbf{r}) \rangle \quad (3.35)$$

Bu nicelik, örneğin, BO yaklaşımını altında incelenen bir sistemde iyon çekirdeklerinin konumu olabilir. Bu durumda enerji öz değerinin  $\lambda$  ile değişimi, Hamiltoniyenin  $\lambda$ 'ya göre türevinin beklenen değeridir (Perdew ve Kurth 2003):

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \langle \psi_\lambda(\mathbf{r}) | \frac{d\hat{H}_\lambda}{d\lambda} | \psi_\lambda(\mathbf{r}) \rangle \quad (3.36)$$

Hellmann-Feynman teoremi, (3.3a)'daki Hamiltoniyen  $\mathbf{R}_i = R_{ix}\mathbf{i} + R_{iy}\mathbf{j} + R_{iz}\mathbf{k}$  ( $i=1\dots M$ ) çekirdek konumlarına bağlı olduğundan,  $i$ . çekirdek üzerinde (örneğin)  $x$  yönündeki kuvveti hesaplamada kullanılabilir:

$$F_{R_{ix}} = -\frac{\partial E_{R_{ix}}}{\partial R_{ix}} = \langle \psi | \frac{\partial \hat{H}_{R_{ix}}}{\partial R_{ix}} | \psi \rangle \quad (3.37)$$

BO yaklaşımını altında (3.3b) eşitliğindeki yalnızca üçüncü terim iyon çekirdek konumlarına bağlı olduğundan  $F_{R_{ix}}$  kuvveti için,

$$\begin{aligned} F_{R_{ix}} &= -\sum_{l=1}^M Z_l \langle \psi | \frac{\partial}{\partial R_{ix}} \sum_{k=1}^N \frac{1}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_k|} | \psi \rangle \\ &= -Z_i \sum_{k=1}^N \langle \psi | \frac{x_l - R_{ix}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_k|^3} | \psi \rangle \end{aligned} \quad (3.38)$$

elde edilir. Bu kuvvet, yük yoğunluğu cinsinden,

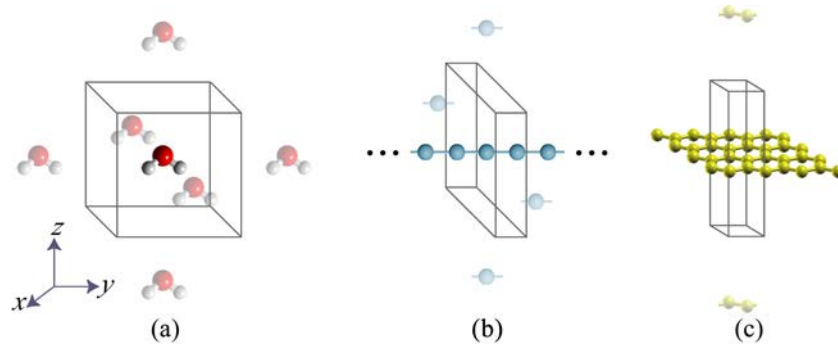
$$F_{R_{ix}} = -Z_i \int d^3m(\mathbf{r}) \frac{x - R_{ix}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_k|^3} \quad (3.39)$$

biçiminde hesaplanır. Hesaplanan kuvvetler, uygun teknikler ile belirlenen bir eşik değerinin altına düşene kadar problemdeki iyon çekirdeklerinin konumları değiştirilerek geometri optimizasyonu yapılabilir. Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) yöntemi, bu amaçla başvurulan optimizasyon yöntemleri arasındadır (Rao 2009) ve çalışmada da bu yöntemden yararlanılmıştır.

### 3.3. DFT ile Katılarda Yüzey Hesapları

3B kristallerin geometrik ve elektronik yapıları, fonon kipleri, manyetik özellikleri gibi taban durumu fiziksel özellikleri, DFT hesaplarında Bloch teoremi ve periyodik sınır koşulları yardımıyla incelenebilmektedir. Ancak düşük boyutlu yapılarda hesaplamalar, “süper hücre” analizi denilen yaklaşımı gerektirmektedir (Sholl ve Steckel 2009). Örneğin, Şekil 3.3’te görülen 0B, 1B ve 2B yapıların incelenebilmesi bu yapıları süper hücrelerde tanımlamakla mümkün olmaktadır.

Şekil 3.3(a)'da H<sub>2</sub>O molekülü görülmektedir. Bu molekül için DFT hesaplamalarında yalıtılmış molekül, yeterince büyük kenar uzunluklarına sahip basit kübik süper hücre içerisinde düşünülebilir. Bu durumda uzay, süper hücre periyodikliğinden hareketle, incelenen molekül ve Şekil 3.3(a)'da silik görülen görüntülerince kaplanmaktadır. Molekül ve görüntüleri arasındaki mesafe, kübün kenar uzunluğuna, yani vakum uzaklığına ( $d_{vak}$ ) eşittir. Vakum uzaklığının seçiminde önemli etken, hesaplanan KS dalga fonksiyonlarının örtüşmelerinin en aza indirilmesidir. Bu amaçla hesaplamalarda, makul bir  $d_{vak}$  değerinden başlanıp bu değer artırılmasıyla toplam enerjinin ( $E_{top}$ ) yakınsama davranışı incelenmektedir.



Şekil 3.3. Düşük boyutlu atomik sistemlerde süper hücre tanımına örnekler: H<sub>2</sub>O molekülü-0B (a), Ag tek atomlu zinciri-1B (b) ve grafin-2B (c)

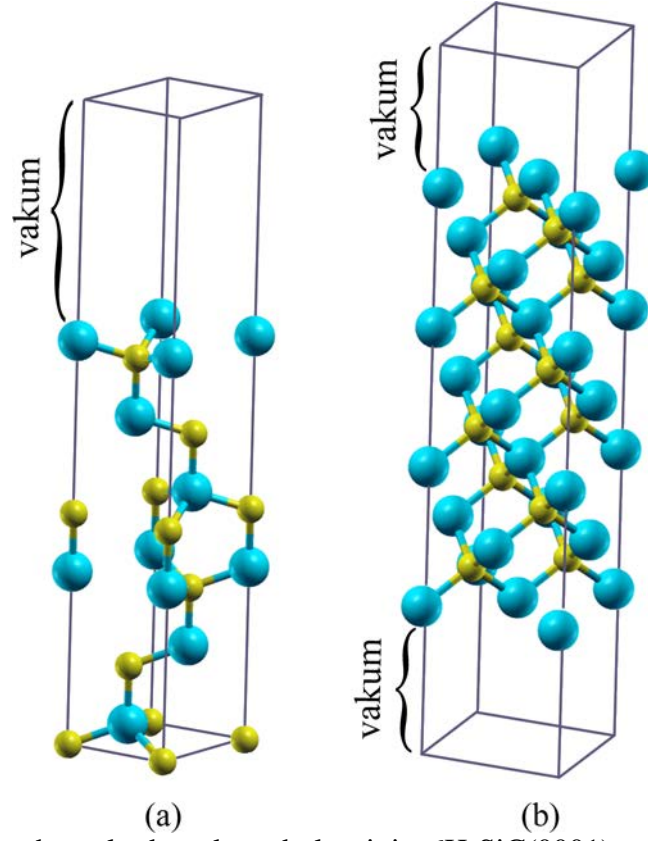
Şekil 3.3'te boyut artırıldığında, Şekil 3.3(b) ve (c)'de görülen sırasıyla 1B ve 2B yapılarla karşılaşılır. Şekil 3.3(b)'deki tek atomlu zincirde yapı y ekseninde periyodik olup, vakum bölgesi xz düzleminde tanımlanmaktadır. 2B bir problem olan Şekil 3.3(c)'deki grafinde ise yapı xy düzleminde periyodiklik gösterirken, z ekseninde vakum bölgesi tanımlanmaktadır.

Çalışmada incelenen Şekil 3.3(c)'deki grafin yapısı gerçek anlamda 2B bir sistem iken, Şekil 3.4(a) ve (b)'de görülen 6H-SiC(0001) ve 3C-SiC(100) yüzeyleri gerçekte, 3 boyutlu problemi 2 boyutlu probleme indirgeyerek incelenmektedir. Bu amaçla, Şekil 3.3(c)'dekine benzer bir süper hücre kurulup,  $d_{vak}$  tanımlanarak hesaplamalar yapılmaktadır. Ancak, katı yüzeylerinin 2B atomik sistemlerden farkı, 2B yüzeylerde yapının yalnızca bir yaklaştırım olmasıdır. Gerçek katı yüzeylerinde, yüzeyin kesilmesiyle yüzey atomlarının başıboş kalan bağlarının H ve O gibi elementlerle

doyurulması ile ya da yüzey atomlarının yer değiştirmesiyle yüzey yeniden yapılanmaları oluşturmaktadır. Yüzey incelemelerinde bu yapıların göz önünde bulundurulması gerekmektedir (Sholl ve Steckel 2009).

Katılarda DFT ile yüzey hesaplarında dikkat edilmesi gereken bir diğer nokta da yüzeyin sonlu sayıda atomla tanımlanması zorunluluğudur. İdeal yüzeyler 2 boyutta sonsuz ve 3. boyutta yarı sonsuz uzunlukta iken, sayısal hesaplamalarda bu mümkün değildir. Yüzeyi DFT ile betimlemek için yaklaşım, yüzeye dik doğrultuda yeterince çok sayıda birim hücre kullanıp hesaplama yapmak ve Bölüm 3.2.6'da anlatılan Hellmann-Feynman kuvvetleri belirli bir eşik değerinin altına inene kadar atom konumlarını gevşetmektir (Sholl ve Steckel 2009). Bu durumda, gevşetilen atom konumlarındaki değişim yüzeyden belirli bir derinlikte sıfıra gidiyorsa, yüzeyi betimlemek için yeterli kalınlıkta dilim (slab) kullanıldığı sonucuna varılabilir. Çalışmada 6H-SiC{0001} yüzeylerinin incelenmesinde benimsenen yaklaşım bu olmuştur.

Grafın için Şekil 3.3(c)'deki süper hücre tanımında vakum bölgesi z ekseninde simetrik dağıtılmıştır. Bu durum, Şekil 3.4(b)'deki 3C-SiC(100) yüzeyi için de geçerlidir. Büyütme doğrultusuna dik bir eksene göre ayna simetrisinin olduğu bu gibi durumlarda vakum bölgesini simetrik dağıtmak hesaplamaların daha hızlı yakınsaması açısından uygundur (Sholl ve Steckel 2009). Buna karşın, Şekil 3.4(a)'daki 6H-SiC(0001) yüzeyi böyle bir simetri eksenine sahip olmadığından, vakum bölgesinin asimetrik dağıtılması ve incelenmek istenen yüzey tarafında tanımlanması uygundur. Simetrik yüzey tanımında büyütme doğrultusunda gerekli birim hücre sayısı, her iki taraftan gevşetme gerektiğinden daha büyüktür. Ayrıca, Bölüm 3.4'te bahsedilecek polar yüzeylerdeki hesaplarda, asimetrik yüzey tanımlamak yine daha hızlı yakınsayan ve daha doğru sonuçlar vermektedir (Sholl ve Steckel 2009).



Şekil 3.4. 2B süper hücrelerde vakum bölgesinin 6H-SiC(0001) yüzeyi için asimetrik (a) ve 3C-SiC(100) yüzeyi için simetrik (b) konumlandırılması

Yüzey hesaplarında Bölüm 3.2.5'te anlatılan MP kafesi tanımında, büyütme doğrultusunda yüzey kalınlığı ( $h=d_y+d_{vak}$ ) dik doğrultudaki örgü sabitinden (a) çok büyüktür. 3B kristalde BB  $M_1 \times M_2 \times N$  kafes noktası ile tanıyorsa, yüzey hesabında  $M_1 \times M_2 \times P$ ;  $P/N \sim a/h$  nokta yeterli olmaktadır. Hekzagonal ve kübik kristal yüzey tanımlarında 15-20 Å gibi vakum bölgesi kullanılırsa, genellikle,  $P=1$  ya da 2 gibi değerler MP kafesi yoğunluğuna göre yakınsama sağlamaktadır (Sholl ve Steckel 2009).

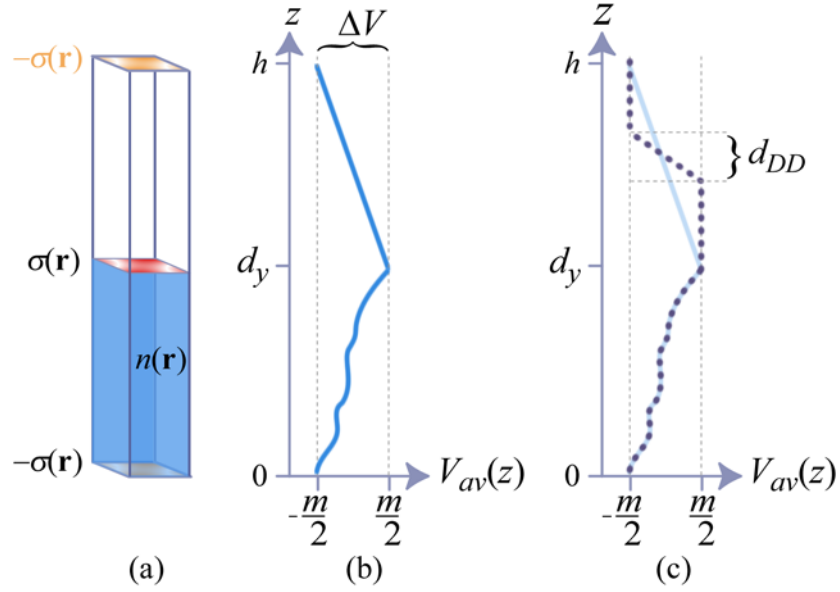
Bir kristali verilen doğrultuda sonlandırarak yüzey oluşumu için gereken enerji “yüzey enerjisi” olarak adlandırılır (Sholl ve Steckel 2009). Yüzey enerjisi, kristal yapısı, yüzey doğrultusu, yüzey yeniden yapılanması ve yüzeyde adsorplama gibi etkenlere bağlıdır. İncelenen yüzey alanı  $A$  ve yığınsal yapı ve yüzey hesaplarında belirlenen toplam enerjiler sırasıyla  $E_b$  ve  $E_s$  ise birim alana düşen yüzey enerjisi;

$$E_y = \frac{1}{A}(E_s - nE_b) \quad (3.40)$$

ifadesi ile hesaplanır ve birimi  $eV/\text{\AA}^2$ 'dir. Burada  $n$ ,  $E_b$ 'nin nasıl hesaplandığına bağlı olarak, büyütme doğrultusundaki birim hücre ya da atom sayısıdır.

### 3.4. Dipol Düzeltmesi

Şekil 3.4(a) görülen 6 İK kalınlığındaki 6H-SiC(0001) yüzeyi Si atomları ile sonlanırken, süper hücrede karşı uç da C atomları ile sonlanmaktadır. Sonlu yapıdaki bu asimetri, yüzeyin iki farklı tarafı arasında yük aktarımına, dolayısıyla bu iki tarafta  $\pm\sigma(\mathbf{r})$  gibi bir yüzey yük yoğunluğunun oluşumuna neden olmaktadır. Bu durum, SiC ve benzer kristal yapıdaki GaN gibi pek çok kristal yüzeyinde görülmekte olup böyle yüzeyler, polar yüzeyler olarak adlandırılmaktadır (Helbig ve Engelbrecht 1999). Böyle bir yüzey için süper hücre geometrisi Şekil 3.5(a)'da görülmektedir.



Şekil 3.5. Süper hücreye dayalı DFT hesabı yapılan  $n(\mathbf{r})$  yük yoğunluğuna sahip polar yüzeyde (a) büyütme doğrultusuna dik düzlemlerde hesaplanan ortalama elektrostatik potansiyelin dipol düzeltmesi uygulanmasından önce (b) ve sonra (c) değişimi

Şekil 3.5(a)'daki yüzeyde yük yoğunluğu,  $n(\mathbf{r})$ ,  $z$  eksenine dik ortalama yük yoğunluğu,  $n_{av}(z)$ , ve kalan terim,  $n'(\mathbf{r})$ , toplamı şeklinde yazılabilir (Bengtsson 1998):

$$\begin{aligned}
n(\mathbf{r}) &= n_{av}(z) + n'(\mathbf{r}) \\
\iint n'(\mathbf{r}) dx dy &= 0; \forall z
\end{aligned}
\tag{3.41}$$

Periyodik sınır koşulları konulmadan önce, bu yük dağılımı için  $z$  ekseninde ortalama elektrostatik potansiyel,

$$V_{av}(z) = \int_{\substack{\text{tüm} \\ \text{uzay}}} \frac{n(\mathbf{r}) d^{(3)}r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} n_{av}(z') |z - z'| dz'
\tag{3.42}$$

ifadesi ile elde edilir.  $n'(\mathbf{r})$  dağılımından kaynaklanan  $V'(\mathbf{r})$  potansiyeli ise büyük  $z$  değerleri için üstel olarak azalmaktadır (Bengtsson 1998).

$V_{av}(z)$  potansiyeli yüzeyin dışında,  $m$  yüzey dipol yoğunluğu olmak üzere,

$$\begin{aligned}
V_{av}(z) &= \begin{cases} \frac{1}{2}m; & z \geq h \\ -\frac{1}{2}m; & z \leq 0 \end{cases} \\
m &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} n_{av}(z') z' dz'
\end{aligned}
\tag{3.43}$$

şeklinde ifade edilir (Bengtsson 1998).

Şekil 3.5(a)'daki  $h$  yüksekliğinde süper hücre kurulup periyodik sınır koşulları uygulandığında,  $z$  ekseninde periyodik sistemde ortalama potansiyel,

$$\begin{aligned}
V_{av}^{per}(z) &= V_{av}(z) + V_{dip}(z) \\
V_{av}^{per}(h) &= V_{av}^{per}(0) \\
V_{dip}(z) &= -m \left( \frac{z}{h} - \frac{1}{2} \right); 0 < z < h
\end{aligned}
\tag{3.44}$$

olmaktadır. Konulan periyodik sınır koşulu, süper hücrede vakum bölgesinde, fiziksel olarak yüzey yük yoğunluğundan kaynaklanmayan doğrusal potansiyel değişimine



neden olmaktadır. Ayrıca, Şekil 3.5(a)'da  $z=0$  düzlemindeki  $-\sigma(\mathbf{r})$  yük dağılımının görüntüsü, süper hücrenin  $z=h$  düzleminde olduğundan, vakum bölgesinde ( $d_y < z < h$ ) büyüklüğü  $F=\Delta V/(h-d_y)=m/(h-d_y)$  olan ancak fiziksel kökeni bulunmayan elektrik alanı oluşumuna neden olmaktadır. Bu durumda  $V_{av}^{per}(z)$  niceliği, vakum bölgesinde  $m/2$  değerinde sabit olması gerekirken,  $m/2$ 'den  $-m/2$ 'ye doğrusal olarak azalmaktadır, Şekil 3.5(b).

Süper hücre hesaplarında vakum bölgesindeki yapay doğrusal potansiyel değişiminden kaynaklanan elektrik alanını ortadan kaldırmanın yolları arasında, vakum bölgesinde Şekil 3.5(c)'deki gibi  $d_{DD}$  aralığında  $-\Delta V$  kadar doğrusal değişen ve Poisson denklemini sağlayan potansiyel ekleme bulunmaktadır. Bu yöntem, “dipol düzeltmesi” olarak adlandırılmaktadır (Neugebauer ve Scheffler 1992, Bengtsson 1999). Dipol düzeltmesi uygulandığında  $V_{av}^{per}(z)$ 'deki değişim, Şekil 3.5(c) de görüldüğü gibidir: yüzeyde ( $0 < z < d_y$ )  $V_{av}^{per}(z)=V_{av}(z)$  iken, vakum bölgesinde  $d_{DD}$  mesafesinde keskin değişim göstermektedir (Bengtsson 1999). Ayrıca, potansiyel için dipol düzeltmesi, toplam enerjide düzeltmeyi de gerektirmektedir (Bengtsson 1999):

$$E_{DD} = \frac{1}{2} \int_{\Omega} d^{(3)} r [n_i(\mathbf{r}) - n_e(\mathbf{r})] V_{dip}(\mathbf{r}) \quad (3.45)$$

Burada  $\Omega$  birim hücre hacmi,  $n_i(\mathbf{r})$  ve  $n_e(\mathbf{r})$  da sırasıyla iyon çekirdeklerinin ve elektronların yük yoğunluğudur.

Polar yüzeylerde dipol düzeltmesine alternatif, vakum bölgesinde Poisson denkleminin Laplace denkleminin çözümü olan bir terim eklenmesidir (Krukowski vd 2009). Bu yöntem SiC'ye benzer olan 6H-GaN(0001) yüzeyine uygulanmıştır (Kempisty vd 2009). Yığinsal yapıya ait olduğu kabul edilen, yüzeyin gevşetilmeyen tarafındaki başboş bağların H ve O gibi elementlerle doyurulması da yaygın başvurulan yöntemlerdendir (Sholl ve Steckel 2009). SiC yüzeylerinde H atomu ile bağı doyurduğu atom arasındaki mesafe göz önünde bulundurularak, H ile doyurmanın dipol düzeltmesi ile eşdeğer sonuçlar verdiği gösterilmiştir (Soltys vd 2010). Her iki

yöntemin de dipol düzeltmesine göre daha hızlı yakınsayan sonuçlar verdiği belirtilmektedir (Krukowski vd 2009, Sołtys vd 2010). Çalışmada, polar 6H-SiC yüzeyleri ve 6H-SiC/grafin yapısının incelenmesinde dipol düzeltmesi ve H ile doyurma ayrı ayrı uygulanarak sonuçlar karşılaştırılmıştır.

### 3.5. DFT'ye Dağılım Kuvvetlerinin Katılması

DFT ile hesaplarda bir eksiklik,  $V_{XC}$  fonksiyoneline atomlar arasındaki yerel olmayan, dağılım kuvvetleri olarak da adlandırılan, uzun erimli van der Waals (vdW) kuvvetlerini betimleyecek terim bulunmayışıdır (Grimme 2006). Bu eksiklik, grafit gibi tabakaların vdW etkileşimleri ile bir arada tutulduğu yapılarda geometrik yapı belirlenmesinde belirginleşmektedir. LDA yaklaşımında  $V_X$  ve  $V_C$  terimlerindeki hataların bir birini götürmesi hesaplarda deneye yakın sonuçlar verirken (Li vd 2009), GGA yaklaşımında doğru sonuçlar elde edilememektedir.

DFT'ye vdW etkileşimlerinin katılması için bir yaklaşım, atom çiftleri arasında etkileşime benzer  $C_6R^{-6}$  türü bir dağılım düzeltmesini enerji fonksiyoneline eklemektir (Grimme 2006, Barone vd 2008). Burada  $C_6$ , yarı ampirik etkileşim parametresidir (Barone vd 2008). Bu yaklaşım dağılım kuvvetleri için düzeltilmiş DFT (DFT-D) olarak adlandırılmaktadır. DFT-D hesaplarında (3.14) eşitliğindeki toplam enerji fonksiyoneli,

$$E_{DFT-D}[n(\mathbf{r})] = E_{DFT}[n(\mathbf{r})] + E_{disp}[n(\mathbf{r})] \quad (3.46)$$

olmaktadır. Dağılım düzeltmesi terimi,

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} C_{6ij} \left[ \sum_{\mathbf{R}} |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{R}|^{-6} f_{damp}(|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{R}|) \right] \quad (3.47)$$

şeklinde ifade edilir (Barone vd 2008). Burada  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$  atomlar arası mesafe vektörü ve  $\mathbf{R} = l\mathbf{a} + n\mathbf{b} + m\mathbf{c}$  ( $l, n, m \in Z$ ) de örgü vektörüdür.  $C_{6ij}$  katsayıları  $i$ . ve  $j$ . atomlar için  $C_{6i}$  ve

$C_{6j}$  terimlerinin geometrik ortalamasıdır:  $C_{6ij} \equiv \sqrt{C_{6i} \cdot C_{6j}}$  ve  $f_{damp}$  fonksiyonu ise, dağılım etkileşiminin ne kadar hızlı azaldığını betimleyen sönümleme terimi olup,

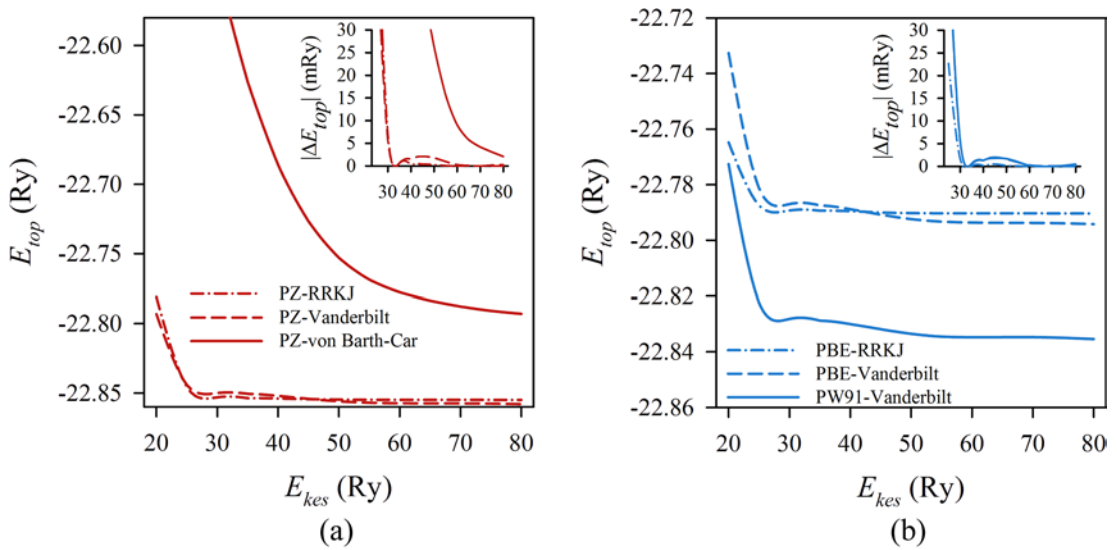
$$f_{damp}(|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{R}|) = s_6 \cdot \left\{ 1 + \exp \left[ -d \cdot \left( \frac{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{R}|}{r_0} - 1 \right) \right] \right\}^{-1} \quad (3.48)$$

şeklinde yazılmaktadır (Grimme 2006, Barone vd 2008). Sönümleme fonksiyonundaki  $d$  terimi sönümlenme oranını ayarlarken,  $r_0$   $i$  ve  $j$  atomlarının vdW yarıçaplarının toplamını,  $r_0=r_{0i}+r_{0j}$ , ifade etmektedir.  $s_6$  parametresi de ölçekleme parametresidir. Grafit için GGA yaklaşımını altında hesaplamalarda  $d=20$  ve  $s_6=0.75$  değerleri kullanılarak iyi sonuçlar elde edilmiştir (Barone vd 2008). Ancak, hesaplamalarda  $s_6$  parametresi için yakınsama testi yapılması gerekmektedir.

#### 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

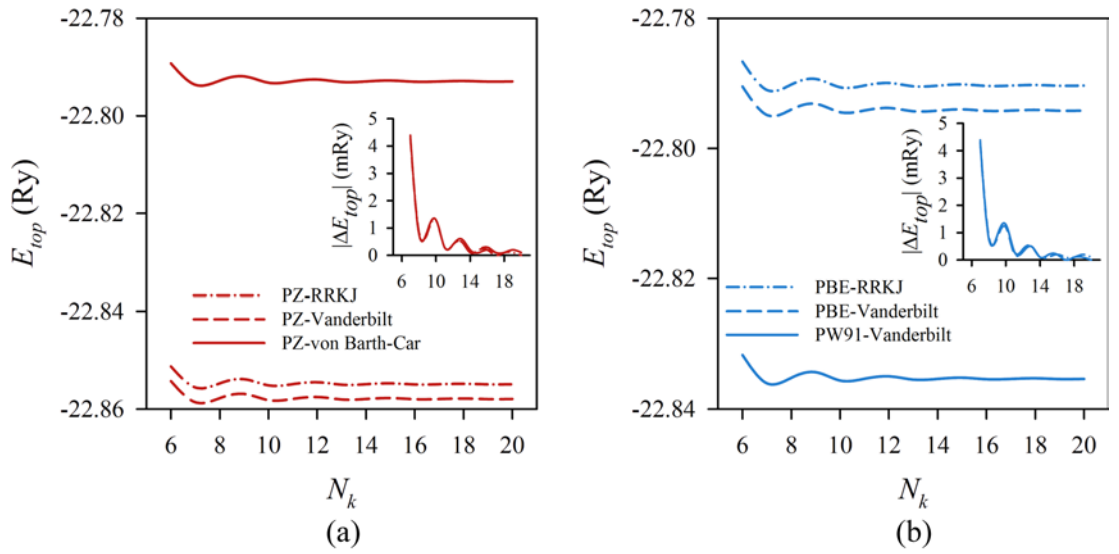
Çalışmada incelenen sistemler, grup IV elemanı olan C ve Si atomları ile başıboş bağların doyurulması durumunda H atomları içermektedir. Bu sistemler için hesaplamalarda temel alınacak parametrelerin ve kullanılacak PP'lerin belirlenmesi amacıyla, LDA ve GGA PP'ler ile yakınsama testleri yürütülmüştür. Si ve C için elmas yapısında yürütülen  $E_{kes}$  ve MP kafes yakınsama testleri, C atomlarının daha düşük vdW yarıçapları nedeniyle daha büyük  $E_{kes}$  gerektirdiklerini göstermiştir. Bu nedenle,  $E_{kes}$  ve MP kafesi seçiminde serbest TT grafın için bulunan sonuçlar göz önüne alınmıştır.

20 Å  $d_{vak}$  ile Şekil 3.3(c)'deki gibi simetrik kurulan grafın süper hücresi için  $E_{top}$ 'un  $E_{kes}$ 'e göre yakınsama davranışı Şekil 4.1'de görülmektedir. Perdew-Zunger (PZ) parametrizasyonu ile oluşturulan LDA PP'lerden Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos (RRKJ) (1990) ve Vanderbilt (1990) ultra yumuşak PP'lerin (UYPP) von Barth-Car norm koruyan PP'ye göre çok daha hızlı yakınsama sağladığı görülmektedir, Şekil 4.1(a). GGA UYPP'lerin de hızlı yakınsama sağladığı, Perdew-Wang 91 (PW91) (Perdew vd 1992) Vanderbilt UYPP'nin Perdew-Burke-Erzerhof (PBE) RRKJ ve Vanderbilt UYPP'lere göre daha düşük  $E_{top}$  verdiği gözlenmiştir (Şekil 4.1(b)). Şekil 4.1(a) ve (b)'deki küçük şekiller,  $E_{kes}$  değerleri arasında toplam enerjideki değişimlerin ( $\Delta E_{top}$ )  $E_{kes} \geq 30$  Ry için 5 meV'un altında olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.1. LDA (a) ve GGA (b) UYPP'ler için TT grafında  $E_{top}$ 'un  $E_{kes}$  ile değişimi. Küçük şekiller,  $\Delta E_{top}$ 'un  $E_{kes}$ 'e bağlılığını göstermektedir

Grafın için  $E_{kes}=50$  Ry alınarak yürütülen MP kafesine göre yakınsama test sonuçları Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Hesaplamalarda, süper hücrede  $h/a=8.13$  olduğundan,  $N_k \times N_k \times 2$  büyüklüğünde MP kafeslerinde  $N_k$ ’ya göre yakınsama incelenmiştir. Şekil 4.2’de LDA ve GGA PP’lerin tümü için  $N_k \geq 10$  iken yakınsama sağlanıp,  $\Delta E_{top}$ ’un hızla 5 meV’un altına düştüğü görülmektedir. Si için yalnızca PZ-RRKJ LDA UYPP mevcut olduğundan, çalışmada LDA ve GGA hesaplamalarında sırasıyla PZ-RRKJ ve PW91-Vanderbilt UYPP’ler kullanılmıştır. Bu PP’ler için  $E_{kes}$  ve  $N_k$  değerleri de sırasıyla 50 Ry ve 12 alınmıştır.



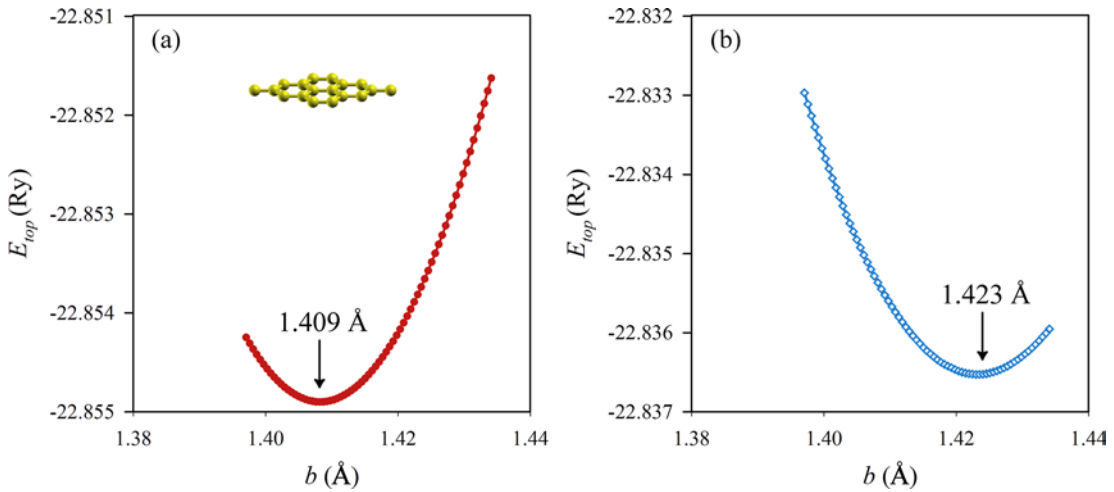
Şekil 4.2. LDA (a) ve GGA (b) UYPP’ler için TT grafinde  $E_{top}$ ’un  $N_k$  ile değişimi. Küçük şekiller,  $\Delta E_{top}$ ’un  $N_k$ ’ya bağlılığını göstermektedir

Yukarıdaki  $E_{kes}$  ve  $N_k$  değerleri için yakınsama, yalnızca serbest TT grafinde değil, yığılmsal 6H-SiC ve 6H-SiC {0001} yüzey hesapları için de gözlenmiştir. Yığılmsal 6H-SiC’de  $c/a=4.90$  olduğundan,  $12 \times 12 \times 2$  (144 bağımsız  $\mathbf{k}$  noktası) büyüklüğünde, 6 İK ile 12 İK ve üzeri yüksekliklerde yüzey dilimleri için de sırasıyla  $12 \times 12 \times 2$  (144 bağımsız  $\mathbf{k}$  noktası) ile  $12 \times 12 \times 1$  (72 bağımsız  $\mathbf{k}$  noktası) büyüklüğünde MP kafesleri kullanılmıştır.  $\mathbf{k}$  noktaları, Şekil 3.1’deki gibi  $\Gamma$  noktasına göre kaydırılmıştır. Bunun yanında, yük yoğunluğu için kesme enerjisi ve Methfessel-Paxton yumuşatma enerji genişliği sırasıyla 600 Ry ve 0.1 Ry alınmıştır. PWSCF hesaplarında yakınsama kriteri,  $10^{-8}$  Ry olarak, BFGS optimizasyonunda Hellmann-Feynman kuvvetleri için yakınsama kriteri de  $2.0 \times 10^{-4}$  Ry/Bohr ( $5.1 \times 10^{-3}$  eV/Å) alınmıştır. Ayrıca, ardışık SCF döngülerinde KS dalga fonksiyonlarının interpolasyonunu betimleyen  $\beta$  parametresi 0.6

alınmıştır. DD uygulanan hesaplarda düzeltme, vakum bölgesinin ortalarında  $d_{DD}=0.10h$  mesafesinde gerçekleştirilmiştir. vdW etkileşimlerinin incelenmesinde de (3.48)'deki London  $s_6$  parametresi 1.0 olarak alınmıştır.

#### 4.1. Grafinin Yapısal ve Elektronik Özellikleri

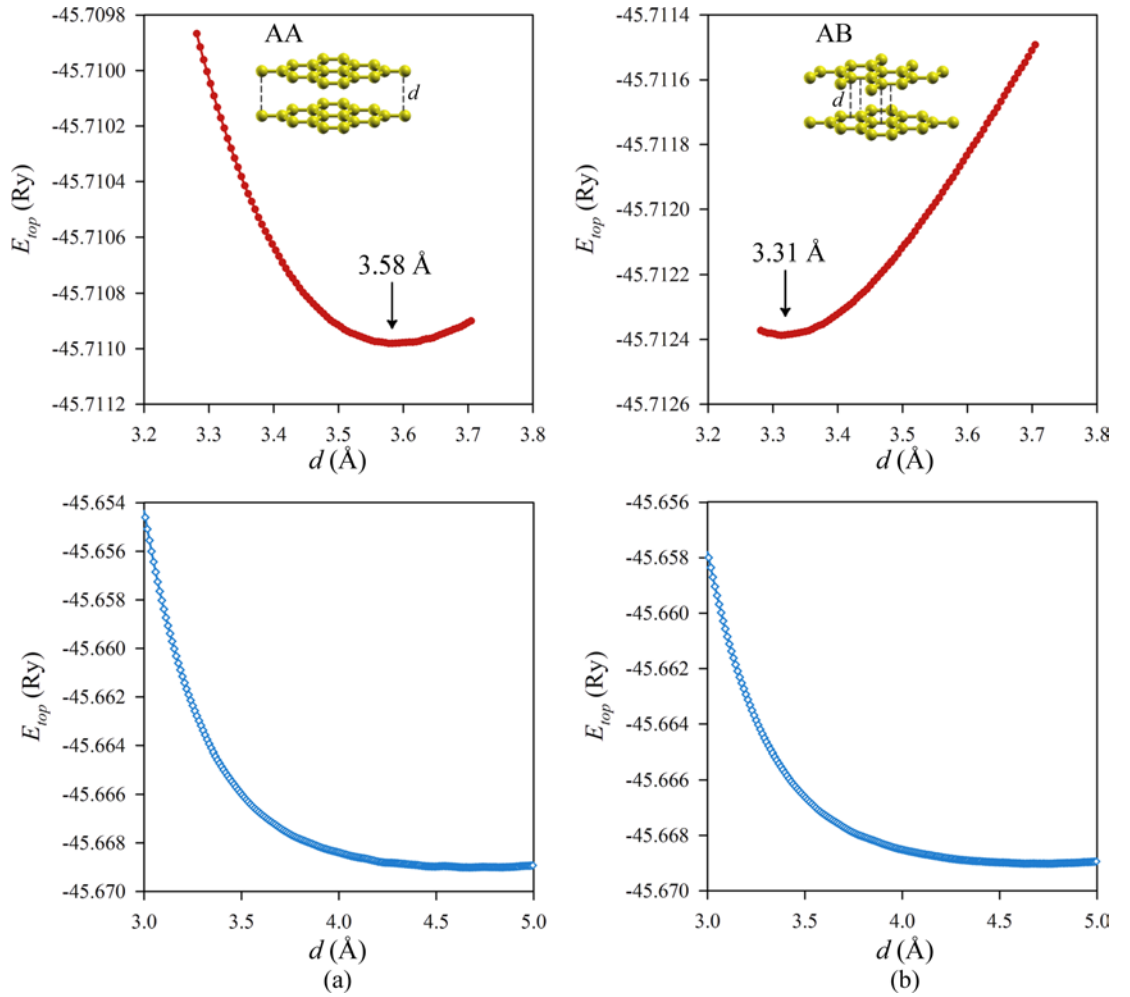
Serbest TT grafinde C-C bağ uzunluğu ( $b$ ) ile  $E_{top}$  değişimi Şekil 4.3'te verilmiştir. Denge mesafeleri LDA ve GGA hesaplamalarında sırasıyla  $b=1.409 \text{ \AA}$  ve  $1.423 \text{ \AA}$  elde edilmiş olup bu değerler,  $1.42 \text{ \AA}$  olan deneysel değerle uyumludur. Bu durumda, Şekil 2.3(a)'daki grafın birim hücresi için örgü sabiti sırasıyla  $a = b\sqrt{3} = 2.440 \text{ \AA}$  ve  $2.465 \text{ \AA}$  olmaktadır. Bölüm 3.2.3'teki tartışmalarla uyumlu olarak, LDA hesabında %0.77 kadar aşırı bağlanma gözlenirken, GGA hesabında bağ uzunluğu deneysel değerden %0.21 daha büyüktür.



Şekil 4.3. TT grafın için LDA (a) ve GGA (b) hesaplarıyla belirlenen C-C band uzunluğu

İki tabaka (2T) serbest grafın yapısının belirlenmesi için, 2. tabakanın 1. tabakanın üzerinde olduğu AA dizilimi ve (grafitte olduğu gibi) 2. tabakadaki bir C atomunun 1. tabakadaki altıgen halkanın merkezi üzerinde olduğu, Bernal dizilimi olarak da adlandırılan, AB dizilimi incelenmiştir. Şekil 4.4, her iki dizilim için LDA hesaplarında denge mesafesi bulunabilirken, GGA hesaplarında bulunamadığını göstermektedir. LDA ile bulunan denge mesafeleri sırasıyla  $d=3.58 \text{ \AA}$  ve  $3.31 \text{ \AA}$ 'dur. AB dizilimi için bulunan değer, grafitteki katmanlar arası mesafe olan  $3.35 \text{ \AA}$ 'dan %1.19 daha küçüktür.

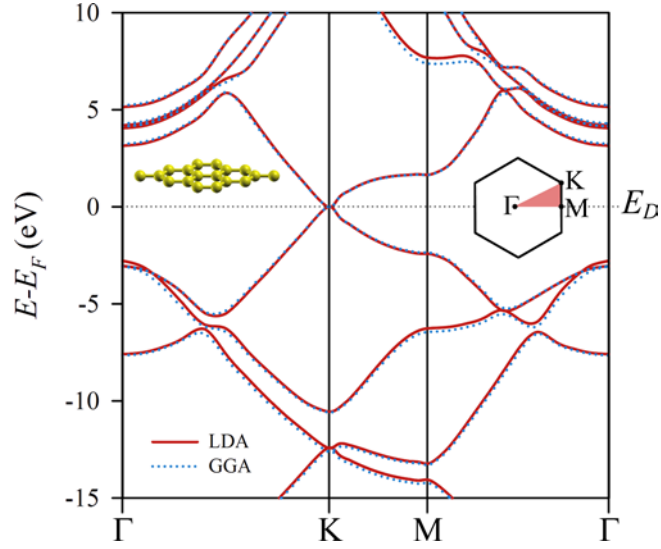
AA diziliminde  $d=1.56 \text{ \AA}$  mesafesi için kovalent bağ oluşumu beklenirken (de Andres vd 2008), her iki dizilimde çalışılan mesafelerde yalnızca vdW etkileşimleri gözlenmiştir. vdW etkileşimleri  $s_6=1.0$  alınarak hesaba katıldığında, AA ve AB dizilimlerinde tabakalar arası mesafe azalmaktadır.  $s_6=1.0$  durumunda, LDA hesaplarında  $d_{AA}=3.21 \text{ \AA}$  ve  $d_{AB}=2.94 \text{ \AA}$ , GGA hesaplarında da  $d_{AA}=3.50 \text{ \AA}$  ve  $d_{AB}=3.12 \text{ \AA}$  bulunmuştur. Dağılım kuvvetlerinin hesaba katılması, GGA hesaplarında da denge mesafesi bulunmasını sağlamıştır.



Şekil 4.4. AA (a) ve AB (b) diziliminde 2T grafin için tabakalar arasındaki denge mesafesinin LDA (üst) ve GGA (alt) hesapları ile belirlenmesi

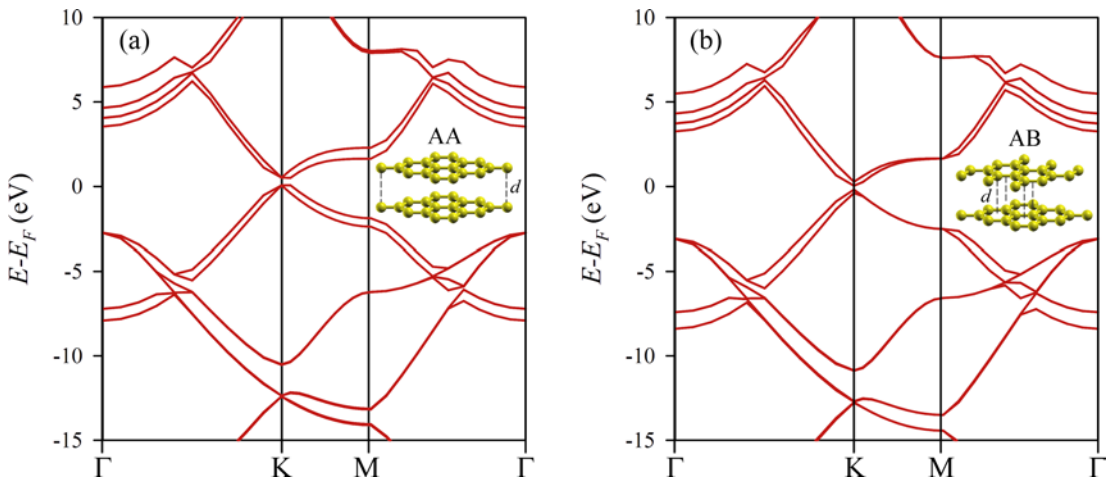
Yukarıdaki belirlenen  $a_{LDA}=2.440 \text{ \AA}$  ve  $a_{GGA}=2.465 \text{ \AA}$  örgü sabitleri için serbest TT grafin band yapısı Şekil 4.5'te görülmektedir. LDA (sürekli çizgi) ve GGA (noktalı çizgi) band yapılarının uyumlu olduğu gözlemlendiğinden, bundan sonra yalnızca LDA band yapılarına yer verilecektir. TT grafin iletim ve değerlik bandlarının K noktası

etrafında doğrusal değişim gösterip bu noktada birbirini kestiği,  $E_F$ 'nin de  $E_D$  ile çakıştığı görülmüştür. Bu gözlemler, Şekil 2.4'teki Dirac konilerinin şematik gösterimi ile ve Şekil 2.16'da verilen deneysel sonuçlarla uyumludur (Starke ve Riedl 2009, Ohta vd 2007).



Şekil 4.5. Serbest TT grafin band yapısı. Küçük şekil, grafin örgüsü ile 1. BB, İBB ve yüksek simetri noktaları tanımlarını göstermektedir

2T grafin dizilimleri için band yapıları Şekil 4.6'da verilmiştir. Tabakalardaki alt örgüler arasındaki etkileşimler, Şekil 4.5'teki iletim ve değerlik bandlarının çatallanmasına ve küçük band aralığı oluşumuna neden olmaktadır.



Şekil 4.6. AA (a) ve AB (b) diziliminde serbest 2T grafin band yapısı



AA ve AB için  $E_G$ , sırasıyla 0.44 eV ve 0.23 eV olarak belirlenmiştir. AB dizilimi için band aralığı oluşumu, Şekil 2.16(b)'nin alt kısmında verilen deneysel sonuçlarda ve sıkı bağlanma hesap sonuçlarında da görülmektedir (Ohta vd 2007).

#### 4.2. Yığınsal 6H-SiC

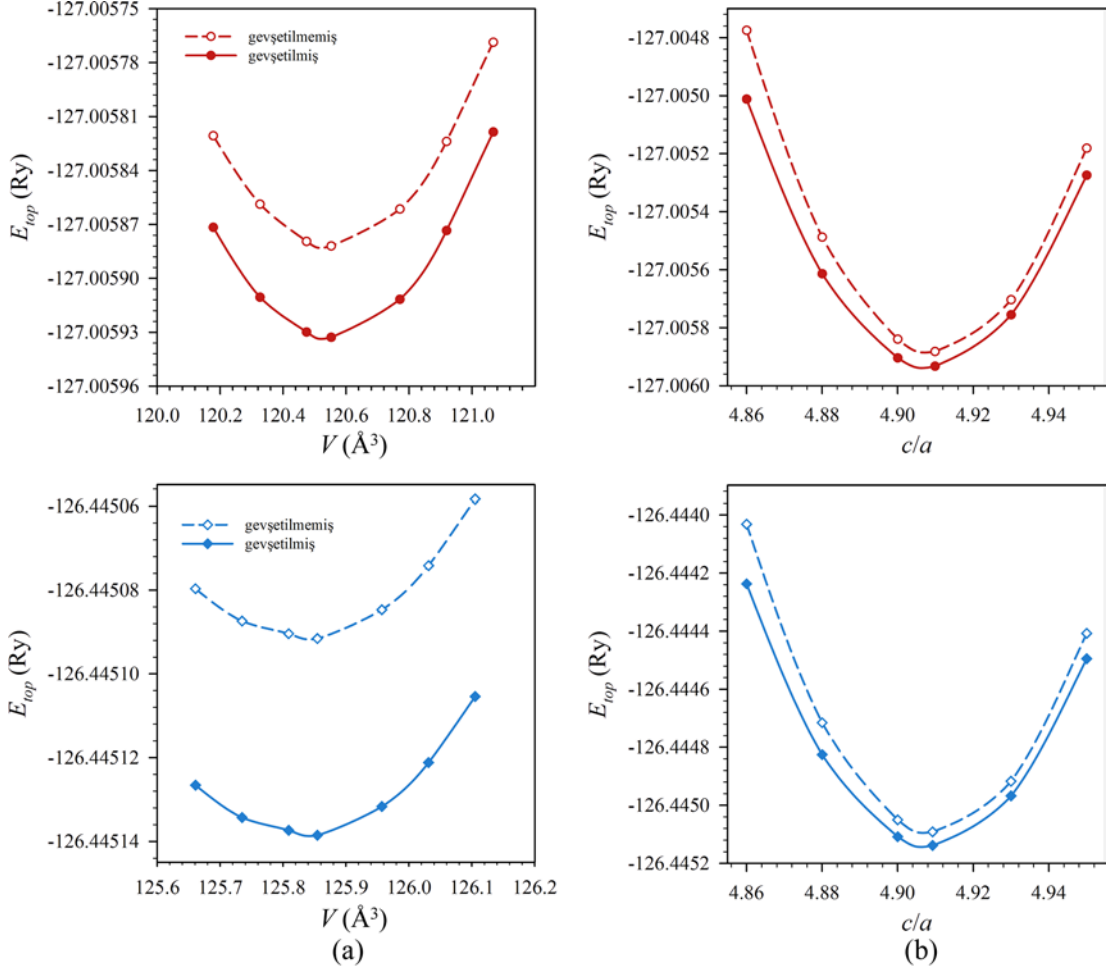
Yığınsal 6H-SiC yapı hesaplarında, atomik gevşetmelerin etkilerini anlamak amacıyla, birim hücredeki tüm atomlar dondurularak ve tamamen serbest bırakılarak hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplamalarda, Şekil 2.8(d)'de görülen birim hücre geometrisi kullanılmıştır. 6H-SiC'nin içsel serbestlik derecelerinden (atom konumları, bağ uzunlukları ve açıları) önce, dışsal serbestlik dereceleri (örgü sabitleri) belirlenmiştir. Verilere, örgü sabitlerinin ve bulk modülünün ( $B_0$ ) belirlenmesi için 3. mertebe Birch-Murnaghan (BM) durum denklemi,

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 - \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (4.1)$$

uydurulmuştur (Murnaghan 1944 ve Birch 1947). Burada  $B'_0$  birimsiz niceliğinin değeri DFT hesaplamalarında 4.0-4.5 aralığında bulunmaktadır (Bassett vd 1993). (4.1)'deki denge hacminin ( $V_0$ ) bulunması, kübik kristallerde görece kolay iken, hegzagonal yapıda iki farklı örgü sabiti ( $a$  ve  $c$ ) bulunduğundan  $V$  tanımında dikkatli olmak gerekmektedir. İki değişkenli problemde, bir dizi  $a$  ve  $c$  değeri alınarak hesaplanan  $V = c \cdot a^2 \sqrt{3} / 2$  değeri BM eğrisi uydurmada kullanılabilir. Bunun yerine,  $E(V)$  dağılımı elde edilmek istendiğinden, bağımsız değişkenleri  $V$  ve  $c/a$  oranı olarak belirlemek daha uygun olacaktır.

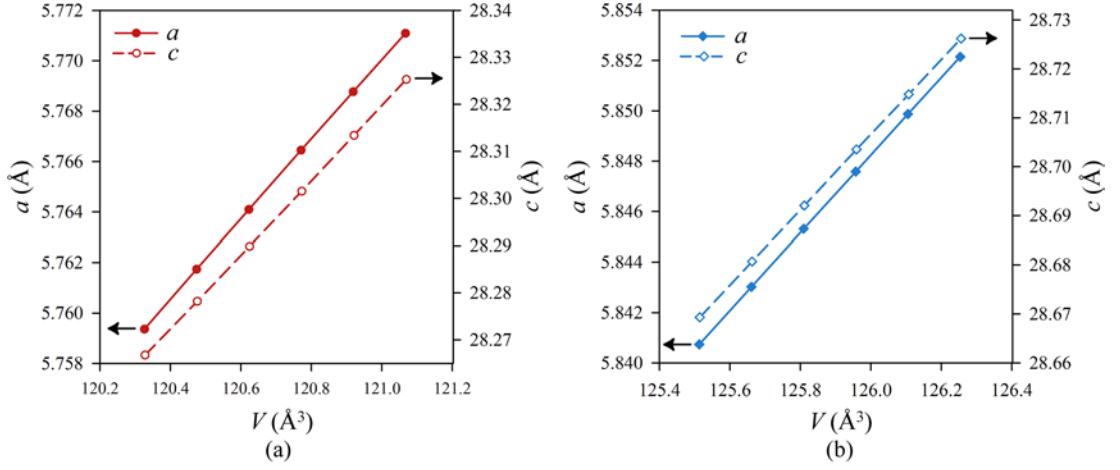
6H-SiC yığınsal yapı sabitlerini belirlemeye yönelik hesap sonuçları Şekil 4.7'de verilmiştir. Hesaplarda  $E(V, c/a)$  yüzeylerini elde etmek için, önce  $c/a$  oranı sabit tutulup  $V$  değiştirilerek minimum  $E_{top}$ 'u veren  $V$  değeri bulunmuş, sonra bu değer için minimum  $E_{top}$ 'u veren  $c/a$  değeri belirlenmiş ve bu işlemler yeteri sayıda  $E(V)$  verisi elde edene kadar devam etmiştir. Dondurulmuş ve tamamen gevşetilmiş yığınsal 6H-SiC atomları için hesaplar, gevşetmenin toplam enerjiyi 0.1 mRy kadar azalttığını göstermiştir,

Şekil 4.7. Enerji değişimlerinin, birim hücre hacmine bağlı hesaplarda daha büyük olduğu belirlenmiştir, Şekil 4.7(a). Ayrıca, minimum enerjiyi veren  $V$  ve  $c/a$  değerlerinin iki durumda birbirine yakın olduğu belirlenmiştir. GGA hesaplarında denge hacimlerinin LDA hesaplarına göre %4.4 daha büyük olduğu gözlenmiştir, Şekil 4.7(a).



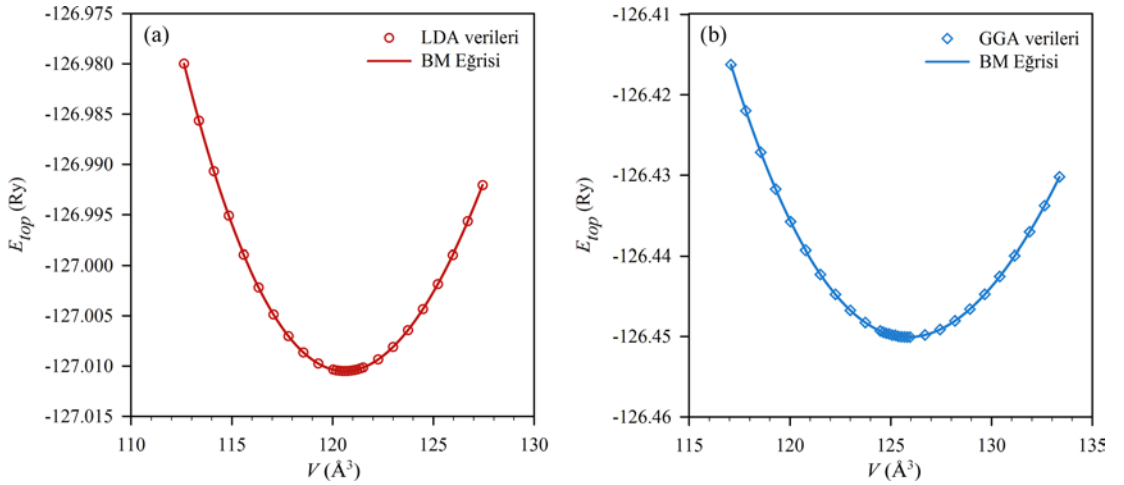
Şekil 4.7. 6H-SiC kristalinde LDA (üst) ve GGA (alt) hesaplarında toplam enerjinin birim hücre hacmi (a) ve  $c/a$  oranı (b) ile değişimi

Şekil 4.7(b)'de belirli bir  $V$  değeri için minimum enerjiyi veren  $c/a$  değeri hesaplandığından, bu iki örgü sabiti bağımsız değişmemektedir.  $E(V, c/a)$  yüzeyinde doğru yönde gidilip gidilmediğinin anlaşılması, bu sabitlerin ayrı ayrı  $V$  ile değişimlerinin incelenmesini gerektirmektedir. Şekil 4.8'de LDA ve GGA hesapları için minimum enerji koşulunda  $a$  ve  $c$ 'nin  $V$  ile doğrusal değiştiği görülmektedir.



Şekil 4.8. LDA (a) ve GGA (b) hesapları ile yığınsal 6H-SiC optimizasyonunda belirli  $V$  değerlerinde minimum  $E_{top}$  değerini veren örgü sabitleri

Yukarıdaki adımlar izlenerek tamamen gevşetilmiş sistemde  $E(V)$  verilerine  $R^2 > 0.999$  elde edilerek uydurulan 3. mertebe BM durum denklemi eğrileri, Şekil 4.9'da verilmiştir. Eğriler, LDA için denge durumu birim hücre hacminin GGA değerinden %4.19 daha düşük olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.9. Yığınsal 6H SiC'de LDA (a) ve GGA (b) hesap sonuçlarına uydurulan 3. mertebe BM durum denklemi eğrileri

Şekil 4.9'daki durum denklemi eğrilerinden elde edilen örgü sabitleri ve elastik sabitler, Çizelge 4.1'de verilmiştir.  $c/a$  oranının deneysel sonuçlarla ve diğer DFT hesaplarıyla uyumlu olduğu,  $a$  sabitinin ise LDA ve GGA için deneye göre sırasıyla %1.01 ve %0.42 daha küçük ve daha büyük olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, LDA

hesaplarından elde edilen 228.94 GPa değerindeki  $B_0$ 'ın deneysel değerle (Bassett vd 1993) daha uyumlu olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1. Yığımsal 6H-SiC için  $E_{top}(V)$  verilerine uydurulan 3. mertebe BM eğrilerinden belirlenen örgü sabitleri ve elastik sabitler

Parametre	GGA	LDA	Deney	Hesap
$a$ (Å)	3.094	3.050	3.081 <sup>a</sup>	3.077 <sup>d</sup> (LDA) 3.033 <sup>e</sup> (GGA) 3.099 <sup>f</sup> (GGA ) 3.095 <sup>g</sup> (GGA)
$c/a$	4.909	4.908	4.909 <sup>a</sup>	4.910 <sup>d</sup> (LDA) 4.906 <sup>e</sup> (GDA) 4.908 <sup>f</sup> (LDA) 4.907 <sup>g</sup> (GGA)
$B_0$ (GPa)	210.94	228.94	230.2(±4.0) <sup>b</sup> 260(±9) <sup>c</sup>	
$B'_0$	3.92	4.57	2.9(±0.3) <sup>c</sup>	

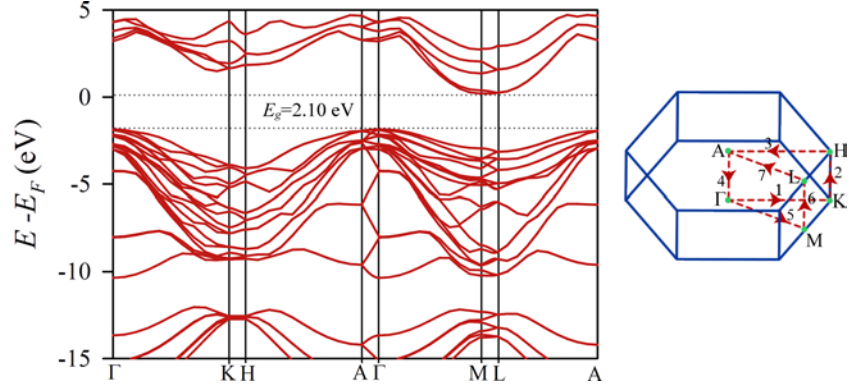
<sup>a</sup>(Capitani vd 2007), <sup>b</sup>(Bassett vd 1993), <sup>c</sup>(Yoshida vd 1993), <sup>d</sup>(Park vd 1994),  
<sup>e</sup>(Käckell vd 1994), <sup>f</sup>(Wang vd 2010), <sup>g</sup>(Sołtys vd 2010)

Optimize edilmiş 6H-SiC birim hücresi için içsel serbestlik derecelerine gelindiğinde, gevşetmelerin 3 İK'lık periyot sergilediği görülmüştür. Bu durumda,  $d_{i+3}=d_i$  ve  $h_{i+3}=h_i$  ( $i=1,2,3$ ) olmaktadır. Çizelge 4.2'de verilen mesafelerdeki gevşetmelerin 1.0 pm düzeyinde olduğu görülmektedir. LDA sonuçları, Käckell vd (1994) tarafından LDA ile elde edilen sonuçlarla uyumludur.

Çizelge 4.2. 6H-SiC için gevşetme hesaplarıyla belirlenen İK içi ( $d_i$ ,  $i=1,2,3$ ) ve İK'lar arası ( $h_i$ ) mesafeler

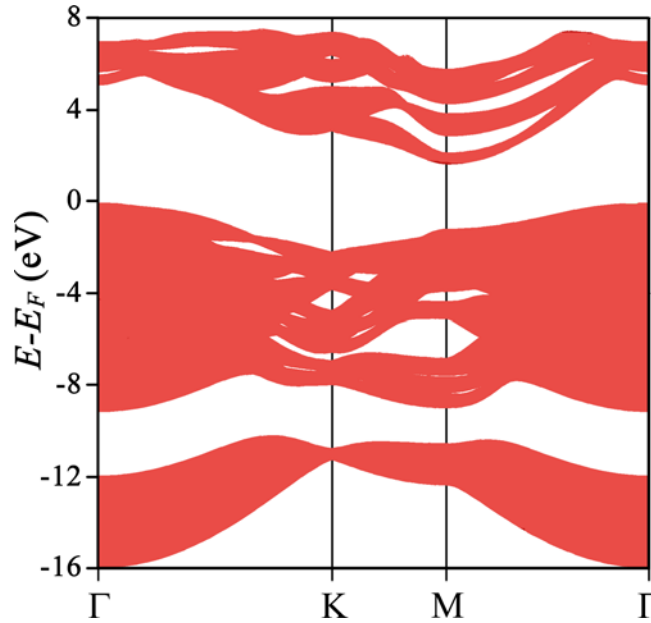
	Atomlar sabit		Gevşetme		Literatür (LDA) (Käckell vd 1994)
	LDA	GGA	LDA	GGA	
$d_1$ (Å)	<b>0,62</b>	0,63	<b>0,63</b>	0,64	0,63
$h_1$ (Å)	<b>1,87</b>	1,90	<b>1,87</b>	1,90	1,86
$d_2$ (Å)	<b>0,62</b>	0,63	<b>0,62</b>	0,63	0,62
$h_2$ (Å)	<b>1,87</b>	1,90	<b>1,87</b>	1,90	1,86
$d_3$ (Å)	<b>0,62</b>	0,63	<b>0,62</b>	0,63	0,62
$h_3$ (Å)	<b>1,87</b>	1,90	<b>1,88</b>	1,90	1,87

İçsel ve dışsal serbestlik dereceleri optimize edilmiş yığımsal 6H-SiC band yapısı Şekil 4.10'da verilmiş olup,  $\Gamma$  ve L noktaları arasında  $E_g=2.10$  eV genişliğinde dolaylı band aralığı gözlenmektedir.  $E_g$ , 3.08 eV'luk deneysel değerden oldukça düşüktür.



Şekil 4.10. LDA ile hesaplanan 6H-SiC yığmsal band yapısı. Sağdaki altıgen prizma, band yapısı hesabı için 1. BB sınırlarında izlenen yolu göstermektedir

Grafin-alttaş incelemelerinde yığmsal yapı yerine yüzeyde çalışılacağından, yığmsal 6H-SiC band yapısının  $1 \times 1 \{0001\}$  yüzeyine iz düşümü de hesaplanmıştır. Boyut indirgeme, Şekil 2.9 ve Şekil 4.10'daki 1.BB üzerinde  $0 \leq k_z \leq \pi/c$  aralığında değiştirilen  $k_z$  değerlerinin her birinde, Şekil 4.10'da görülen  $\Gamma K M \Gamma$  yolunu izleyerek band yapısı hesaplanıp elde edilenlerin üst üste konulmasıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.11. Yığmsal 6H-SiC elektronik bandlarının  $1 \times 1 \{0001\}$  yüzeyine iz düşümü

6H-SiC band yapısının  $1 \times 1 \{0001\}$  yüzeyine iz düşümü Şekil 4.11'de görülmektedir. Şekilde, yasak band aralığının yanı sıra, iletim ve değerlik bandlarında yerleşmiş cep band aralıkları (Mattausch ve Pankratov 2008) ve -10 eV etrafında

yasak band görülmektedir. Grafin-alttaş sistemlerinde elde edilecek band yapıları, Şekil 4.11'deki iz düşüm band yapısının üzerine konularak grafin atomlarının band yapısına katkıları belirlenecektir.

### 4.3. 6H-SiC{0001} Yüzeylerinde Gevşetmeler

6H-SiC{0001} yüzey hesaplamalarında, grafin ve yığınsal 6H-SiC'de olduğu gibi yakınsama testleri yapılmış, yığınsal yapıdaki gibi  $E_{kes}=50$  Ry ve  $N_k=12$  değerlerinde yakınsama görülmüştür. Bunun yanında, Şekil 3.4(a)'da görülen asimetrik yüzey dilimi modeli benimsenmiştir.  $d_{vak}$  yüksekliğine göre yakınsama testlerinde  $15.0 \text{ \AA}$ 'da yakınsama elde edilmesine rağmen, yüzey polarlığı da dikkate alınarak,  $d_{vak}=20.0 \text{ \AA}$  alınmıştır. Vakum bölgesi, yüzeyin gevşetilen tarafına yerleştirilmiştir.

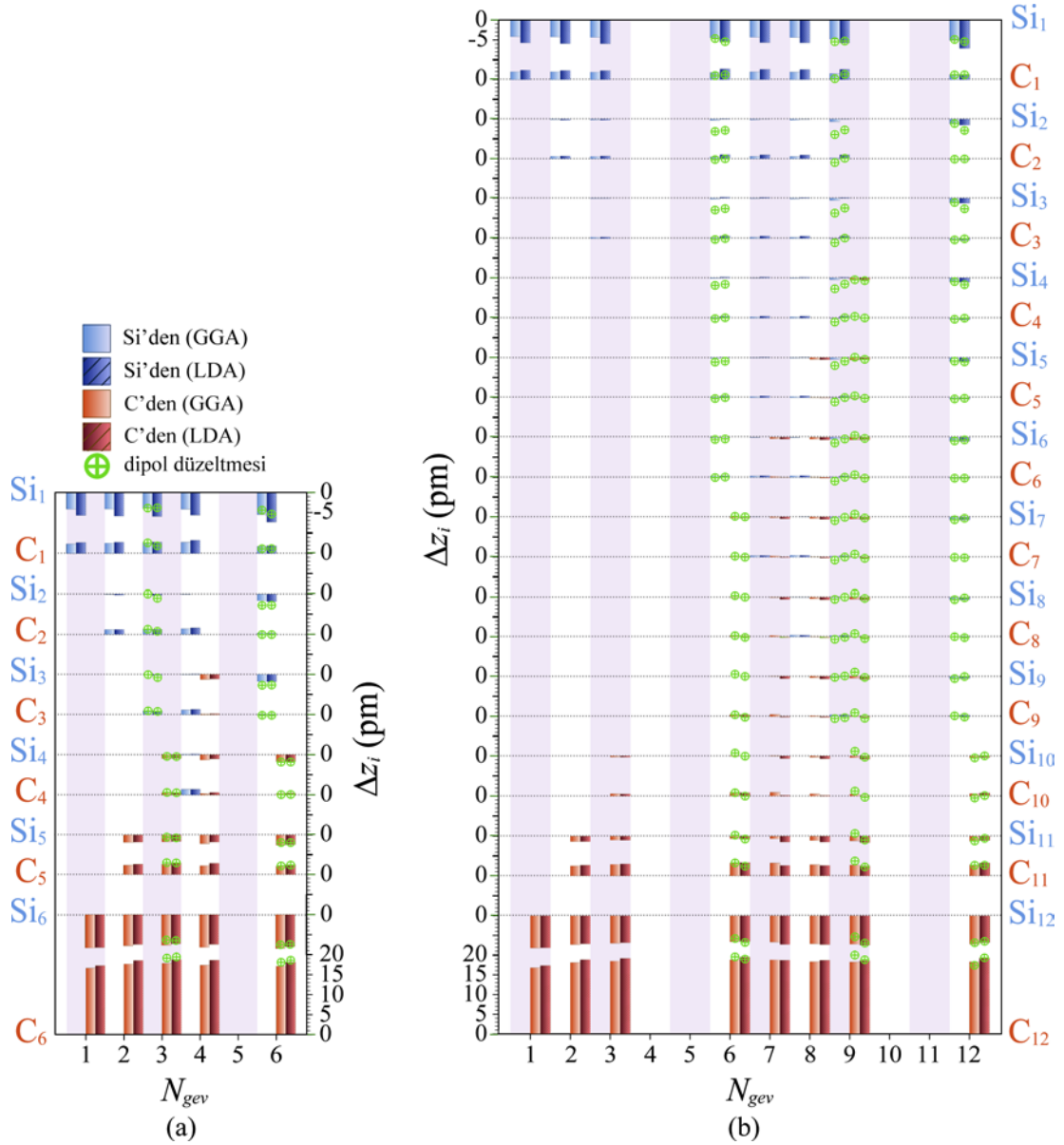
DFT hesaplamaları için uygun yüzey tanımlarının belirlenmesi amacıyla, gevşetmelerin yüzey dilimi yüksekliğine ( $N_{IK}$ ) ve gevşetilen İK sayısına ( $N_{gev}$ ) bağlılıkları incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle, referans olması açısından yalın gevşetmelerle (YG) elde edilen sonuçlar irdelenmiştir.

#### 4.3.1. 6H-SiC{0001} yüzeylerinde yalın gevşetmeler

Si ve C yüzeylerinden başlatılan ve gevşetilen atomların tamamen serbest bırakıldığı tüm gevşetmelerde  $xy$  düzleminde yığınsal 6H-SiC'ye göre yer değiştirmeler  $0.1 \text{ pm}$ 'nin altında olup ihmal edilebilir düzeydedir. (0001) yönüne karşılık gelen  $z$  ekseninde ise yüzeyin en dışındaki İK atomlarında önemli kaymalar belirlenmiş, kaymaların yüzeyden içeri gidildikçe azaldığı gözlenmiştir. En dıştaki Si ve C atomları için  $N_{IK}$  ve  $N_{gev}$ 'e bağlı kayma miktarları ( $\Delta z_i$ ) Şekil 4.12'de verilmiştir. Şekilde ayrıca, Bölüm 4.3.2'de tartışılacak dipol düzeltmesi (DD) uygulanan gevşetme sonuçları sembollerle gösterilmiştir.

Yalın gevşetmeler (YG), en dıştaki atomların  $z$  ekseninde yüzey dilimi merkezine doğru kaydığını göstermiştir. YG için (0001) ve  $(000\bar{1})$  taraflarından serbest bırakılan en dıştaki  $Si_1$  ve  $C_{6N}$  ( $N=1,2$ ) atomları, LDA (GGA) hesaplarında  $3/6$  İK gevşetmelerde,

Şekil 2.10'daki modele göre, +z yönünde sırasıyla -5.96 (-3.98) pm ve 18.78 (17.84) pm kaymıştır. Bu sonuçlar Sabisch vd (1997), Soltys vd (2010) ve Wang vd'nin (2010) DFT sonuçlarıyla uyumludur.



Şekil 4.12. 6 (a) ve 12 (b) İK yüksekliğinde 6H-SiC{0001} yüzey dilimlerine YG (çubuklar) ve DD uygulanan (semboller) gevşetmeler sonrası atom konumlarındaki değişimlerin ( $\Delta z_i$ ) gevşetilen İK sayısına ( $N_{gev}$ ) bağlılığı

Yüzeyin her iki tarafındaki kaymalar, Si<sub>1</sub> ve C<sub>6N</sub> atomlarının başıboş  $p_z$  orbitallerinin etkileşimlerinden dolayı  $sp^3$  hibritleşmelerinin  $sp^2$  hibritleşmeye dönüşme eğiliminden kaynaklandığı düşünülmektedir. C atomları için, grafin ve grafitteki gibi,

$sp^2$  hibritleşme eğilimi daha fazla olduğundan,  $(000\bar{1})$  tarafından başlatılan gevşetmelerde bu atomlar  $(0001)$  tarafından başlayan gevşetmelerde Si atomlarına göre merkeze daha çok yaklaşmaktadır.

Şekil 4.12,  $(0001)$  ve  $(000\bar{1})$  tarafından başlayan gevşetmelerde en dıştaki  $C_2$  ve  $Si_{6N-1}$  atomlarına gelindiğinde yer değiştirmelerin azalıp  $3/6$  İK LDA (GGA) gevşetme hesaplarında sırasıyla 2.84 (2.78) pm ve -7.27 (-7.67) pm olduğunu göstermektedir. Atomik gevşetmeler 2. İK'nın gevşetilmesiyle beraber hızla azalmaktadır. Ayrıca, GGA için kayma miktarlarının genel olarak LDA ile hesaplanan kaymalardan az olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.12(a)'da 6 İK kalınlığında yüzey dilimi için  $(0001)$ 'den başlayan gevşetmelerde  $N_{gev} < 6$  için  $\Delta z_1$  ve  $\Delta z_2$  görece küçük dalgalanmalar sergilerken,  $N_{gev} = 6$  için  $(000\bar{1})$  tarafındaki  $C_6$  atomunun da gevşemesiyle bu niceliklerin iraksadığı belirlenmiştir.  $(000\bar{1})$  tarafında ise,  $\Delta z_{11}$  ve  $\Delta z_{12}$  değerlerinin  $(0001)$  yüzeyi ile karşılaştırıldığında  $N_{gev}$ 'in artmasıyla daha küçük dalgalanmalar sergilediği görülmüştür, Şekil 4.12(a).

6 İK yüksekliğinde yüzeyde gevşetmelerin merkeze doğru azalmalarına rağmen, hiçbir  $N_{gev}$  değeri için belirli bir derinlikte özdeş olarak sıfıra gitmediği gözlenmiştir, Şekil 4.12(a). Bu, 6H-SiC birim hücresi  $\langle 0001 \rangle$  doğrultusunda 6 İK içerdiği için yığınsal özelliklerin 1 birim hücreden kısa mesafede kazanılamayabileceği düşünülürse, ön görülebilen bir durumdur. Ancak İK'ların dizilimi 3 sıralık bir periyod izlediğinden  $Si_3$ ,  $C_3$  ve  $Si_4$  atomları için en az kaymalar,  $3/6$  İK YG hesabında belirlenmiştir.  $3/6$  İK gevşetme modeli, yüzey sonlanmasının ABC diziliminde 3 İK ile temsilinden dolayı,  $S_3$  konfigürasyonuna karşılık gelmektedir. Bu durumda, yapının gevşetilen tarafının yüzeyi, gevşetilmeyen 3 İK'lık kısmının da yığınsal 6H-SiC'ü temsil ettiği düşünülebilir. Bu modelin grafin-6H-SiC alttaş hesapları için gerçek yüzeye iyi bir yaklaştırım olduğu belirtilmiştir (Mattausch ve Pankratov 2008). Ancak, Sołtys vd (2010) polar 2H, 4H ve 6H-SiC yüzeylerinde DFT hesapları ile yüzeyi iyi tarif edecek hesaplama modelinin en az 12 İK içermesi gerektiğini bildirmiştir.



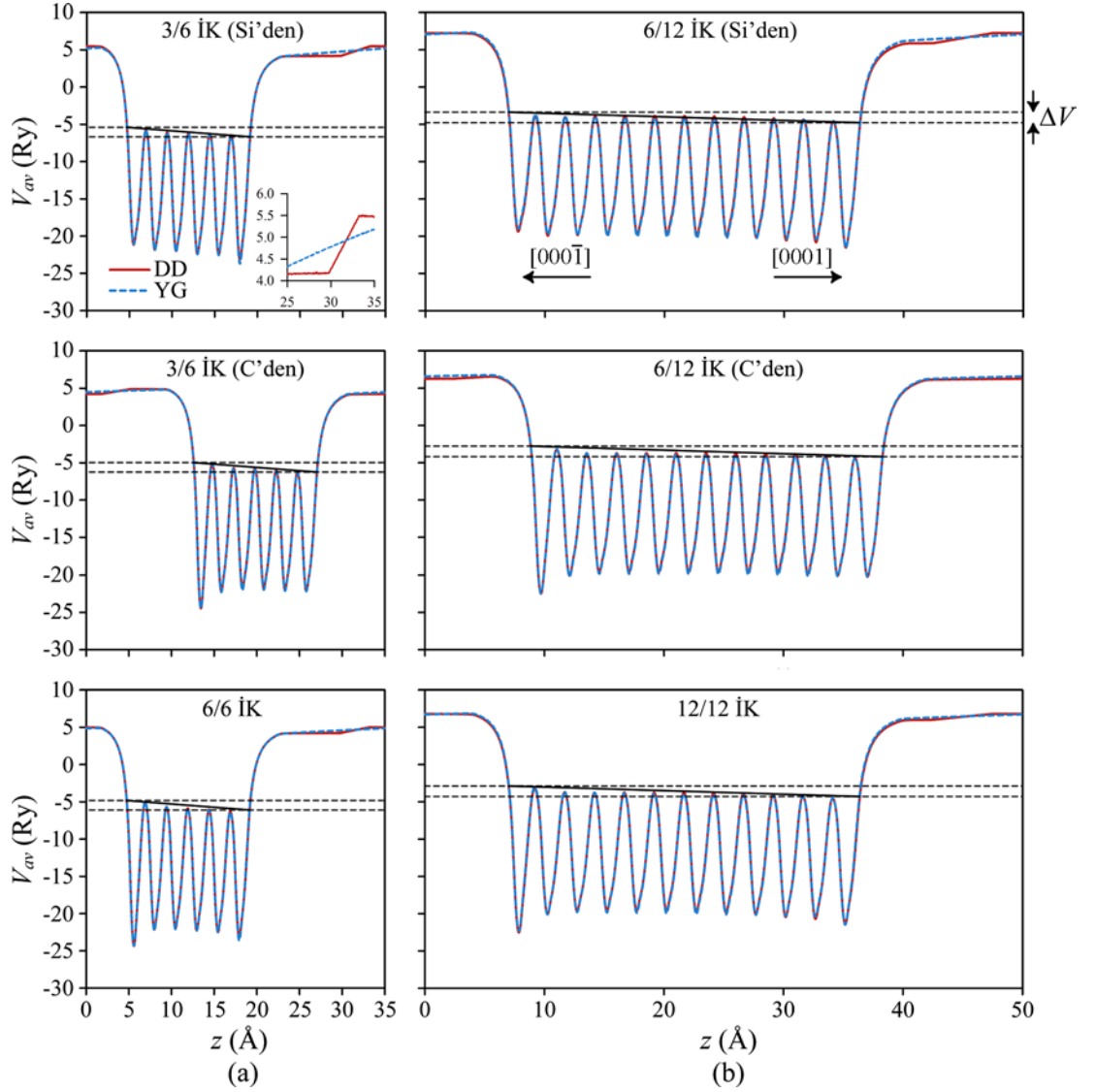
12 İK yüksekliğinde 6H-SiC{0001} yüzeyleri için atomik gevşetme sonuçları Şekil 4.12(b) de görülmektedir. 6 İK ( $U$ ) yüksekliğindeki yüzey dilimi için yukarıda değinilen sonuçlar  $2U$  yüksekliğindeki bu yüzey dilimi için de geçerlidir. Atomların  $z$  ekseninde kayma miktarlarının 2. İK'dan sonra önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Merkezdeki atomlar için en düşük kaymalar, 6/12 İK gevşetmelerde gözlenmektedir. Bu gevşetmelerde,  $Si_1$  ve  $C_{12}$  atomları için LDA (GGA) hesaplarında kaymaların sırasıyla, -5.54 (-5.42) pm ve 19.47 (18.81) pm olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar Sołtys vd (2010) tarafından bildirilen sonuçlarla uyumludur.

#### 4.3.2. 6H-SiC{0001} yüzeylerinde dipol düzeltmesi uygulanan gevşetmeler

Şekil 4.12'de semboller ile temsil edilen dipol düzeltmesi (DD) uygulanan gevşetme sonuçları genellikle YG sonuçlarıyla uyumludur. Uyum, her iki taraftan 3/6 İK ve 6/12 İK gevşetmeler için daha belirgindir. Buna rağmen,  $(000\bar{1})$  tarafında  $C_6$  ve  $C_{12}$  atomlarının kayma miktarlarında 1.0 pm kadar farklılık göze çarpmaktadır. DD uygulanan ve yalın gevşetme sonuçları arasında gözlenen farklar, hesaplarda DD'nin göz ardı edilemeyeceğini göstermektedir.

Gevşetmeden önce ve yapı optimizasyonu sonrası hesaplanan dipol momenti ( $D$ ) ve vakum bölgesi potansiyel farkı ( $V_D$ ) değerleri DD uygulamanın gerekliliğini ortaya koymaktadır. Buna göre,  $(0001)$  ve  $(000\bar{1})$  yüzeylerinden başlatılan gevşetmelerde başlangıçta  $D_0=7.46\times 10^{-2}$  ( $7.32\times 10^{-2}$ ) e.Å iken, LDA (GGA) hesapları sonrası  $D$  sırasıyla  $8.07\times 10^{-2}$  ( $7.82\times 10^{-2}$ ) e.Å ve  $4.10\times 10^{-2}$  ( $3.96\times 10^{-2}$ ) e.Å olmaktadır. Bu, karşıt taraflardaki Si ve C atomları arasında yük akışı nedeniyle yüzeyin polarlık kazandığını, ancak  $(0001)$  tarafından DD uygulanarak gevşetme sonrası yüzey yüksekliğinin düşük miktarda azalmasıyla  $D$ 'nin arttığını göstermektedir. Buna karşın  $(000\bar{1})$  yüzeyinde ilk İK'nın gevşetilmesiyle  $D$ , hemen hemen yarıya düşmektedir. Bu,  $C_{6N}$  atomunun hibritleşme karakterinin değişmesiyle  $(0001)$  tarafındaki  $Si_1$  atomundan bu atoma yük akışının, dolayısıyla dipol momentinin, önemli ölçüde azalmasından kaynaklanmaktadır.

YG ve DD uygulanan LDA gevşetme hesaplarında  $z$  ekseninde  $V_D$  değişimi Şekil 4.13'te görülmektedir. Şekildeki  $V_{av}(z)$  değerleri, çekirdek ( $V_{ext}$ ) ve elektronlar arası Coulomb etkileşim ( $V_H$ ) potansiyelleri toplamının ortalamasıdır. Ayrıca, yüzey dilimine karşılık gelen bölge görsel kolaylık açısından kaydırılmıştır. Şekilde YG hesaplarında vakum bölgesinde doğrusal değişim gözlenmektedir. Bu değişim, Şekil 4.13(a)'daki küçük şekilde daha belirgindir. Potansiyel profilinde gözlenen pikler, yüzey diliminde İK'ların ortalama konumlarını göstermektedir.



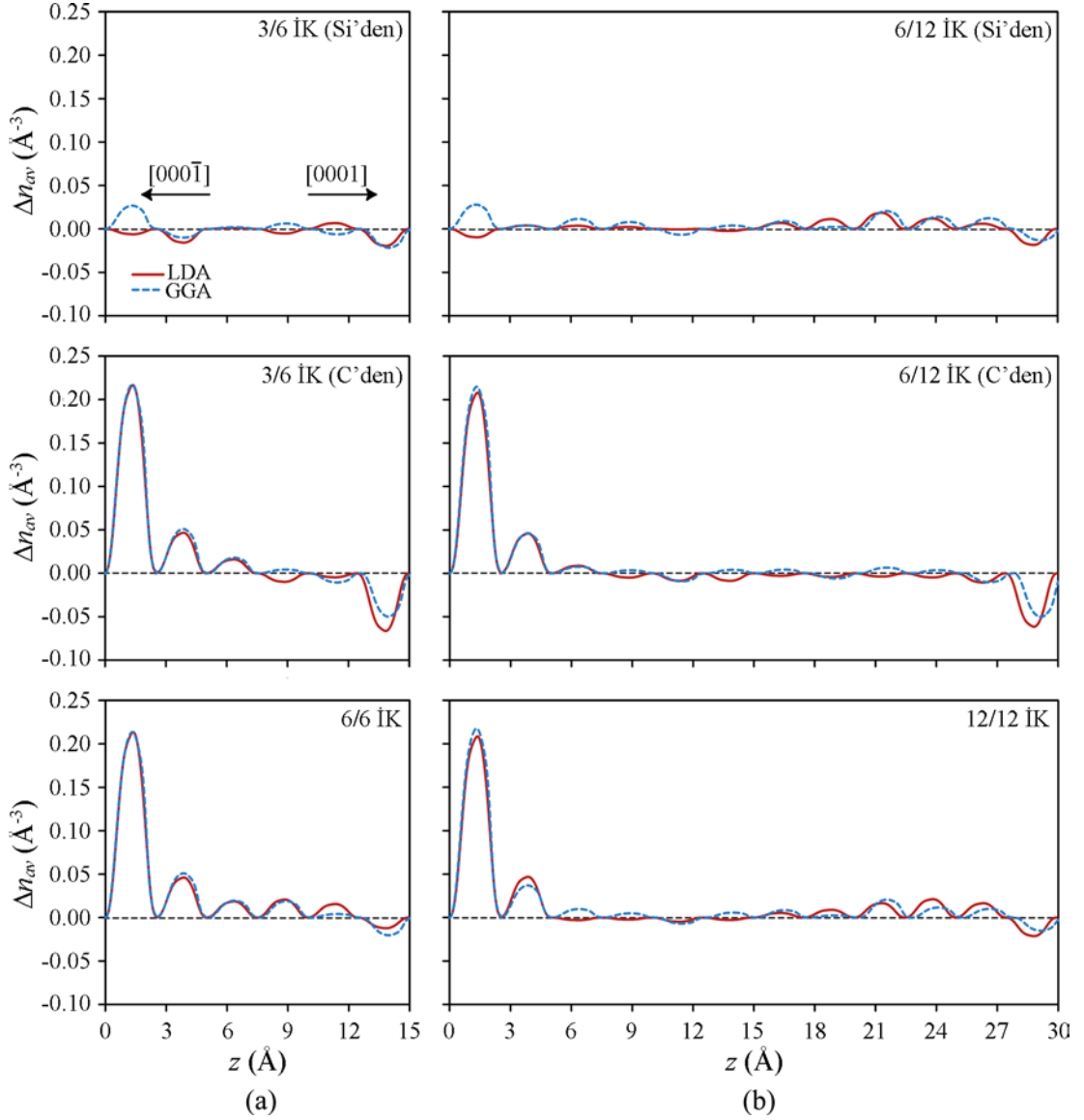
Şekil 4.13. 6 (a) ve 12 (b) İK kalınlığında 6H-SiC{0001} yüzeylerinde yalnız ve DD uygulanan LDA gevşetmeler sonrası  $z$  ekseninde  $V_{av}(z)$  değişimlerinin karşılaştırması

$V_D$ 'nin vakum bölgesinde değişimi  $\Delta V=1.33$  Ry olarak hesaplanmıştır. Bu fark, Şekil 4.13'te yatay kesikli çizgilerle belirtilmiştir. Bu doğrular arasında, yüzey dilimi bölgesindeki eğimli düz çizgi de  $V_{av}(z)$ 'nin İK'lar arasında doğrusal değişim gösterdiğini ortaya çıkarmaktadır. Bu potansiyel farkı göz ardı edilebilecek düzeyde olmayıp, vakum bölgesinde  $7.5 \times 10^{-2}$  eV/Å kadar eğimiyle fiziksel problemten kaynaklanmayan elektrik alanı oluşumuna neden olmaktadır.

Şekil 4.13(a) ve (b)'nin karşılaştırılması, 6 ve 12 İK yüksekliğinde yüzeylerde  $\Delta V$ 'nin  $N_{IK}$ 'dan bağımsız olduğunu göstermektedir (Sołtys vd 2010). Benzer sonuçlar, 15 ve 21 İK yüzeylerde de gözlenmiştir. Bu durum, vakum bölgesindeki yapay elektrik alanı büyüklüğünün İK sayısının artmasıyla ıraksadığını göstermektedir.

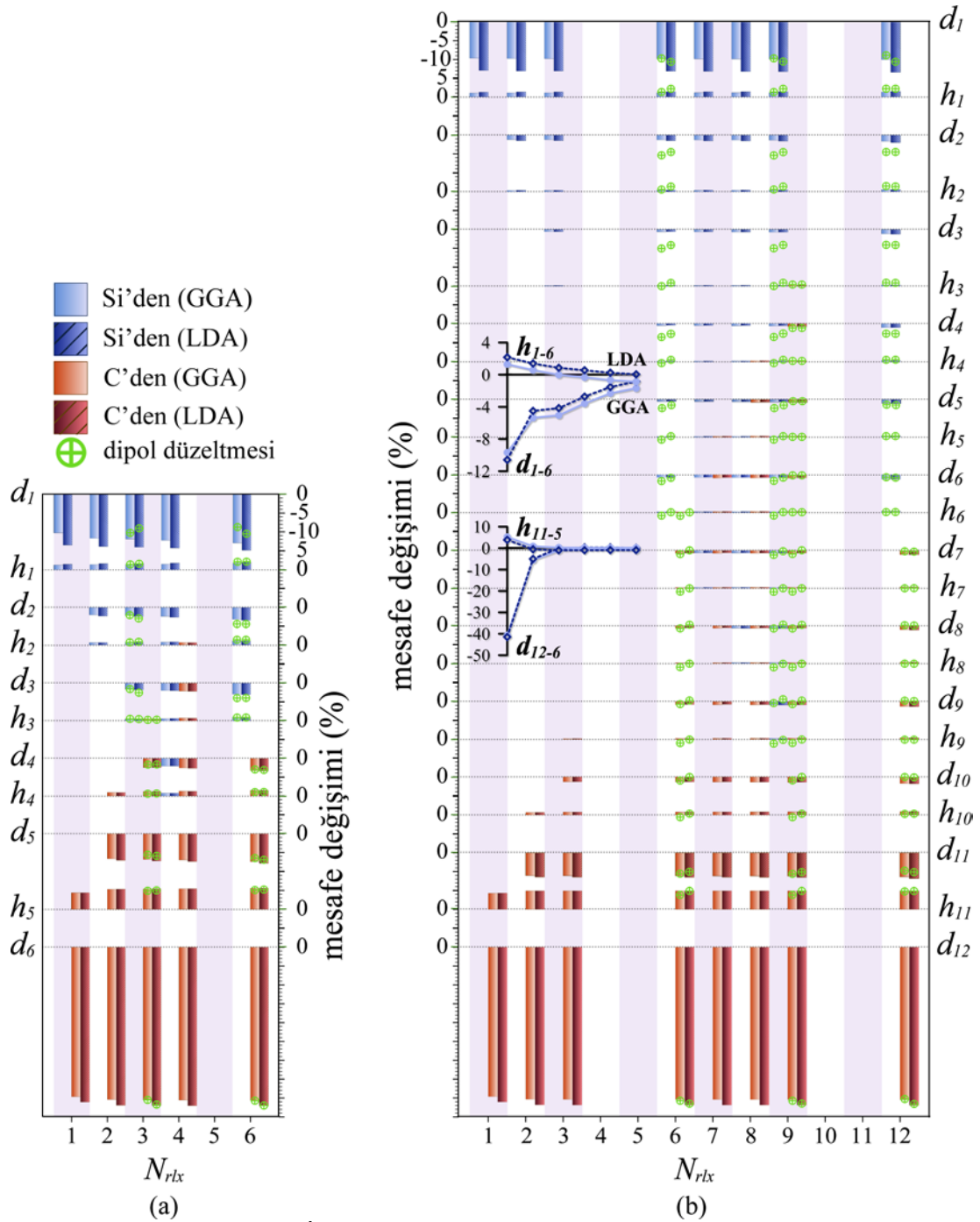
DD uygulanan hesaplarda potansiyel profili, yüzey dilimi içerisinde YG sonuçlarına uyumludur, Şekil 4.13. İki yaklaşım arasındaki en büyük fark, DD uygulandığında vakum bölgesinde  $\Delta V$  kadar keskin değişimdir. Bu, DD uygulanmasının yüzey bölgesinde sonuçları değiştirmeden vakum bölgesindeki yapay elektrik alanını yüzeyden güvenli uzaklıkta dar bir bölgeye hapsettiğini göstermektedir.

Şekil 4.13'te verilen potansiyel farkının işareti, yüzey oluşumunda Si tarafından C tarafına elektron aktarıldığını doğrulamaktadır. Bunu göstermek amacıyla, yüzeyde  $n_{av}(z)$ 'nin DD uygulanarak gevşetme sonrası yığınsal yapıya göre değişimi ( $\Delta n_{av}$ ), her iki hesap sonrası belirlenen yük dağılımlarındaki pik maksimumlarının karşılaştırılmasıyla hesaplanmıştır. Şekil 4.14,  $\Delta n_{av}$ 'in  $z$  ekseninde değişimini göstermektedir. Değişim karakteristikleri 6 ve 12 İK yüzey dilimleri arasında uyumludur. Şeklin üst kısmında,  $N_{gev}/N_{IK}=3/6$  ve  $6/12$  iken (0001) tarafından başlayan gevşetmelerde yük yoğunluğunun az miktarda değiştiği görülmektedir. Buna karşın  $6/6$ ,  $12/12$  İK ya da  $(000\bar{1})$  tarafından başlayan gevşetmelerde,  $C_{6N}$  ve  $Si_{6N-1}$  atomlarından oluşan en dıştaki İK'da önemli elektron yoğunluğu artışı görülmektedir. Bu artış, Şekil 4.12'deki gevşetmelerin daha büyük olmasıyla  $d_6$  (ya da  $d_{12}$ ) mesafelerinin önemli ölçüde azalmasının yanı sıra, C tarafına doğru yük akışıyla da ilgilidir. Bu durum  $(000\bar{1})$  yüzeyinin polar özelliklerinin (0001) yüzeyine göre daha belirgin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.14. 6 (a) ve 12 (b) İK yüksekliğinde 6H-SiC{0001} yüzeylerinde DD uygulanan LDA gevşetme hesapları sonrası  $n_{av}(z)$ 'nin yığınsal yapıya göre değişimi

Yüzey gevşetmeleri incelenirken, atom konumlarında  $z$  eksenindeki değişimlerin göz önünde bulundurulması, kaymaların mutlak belirlenebileceği sabit referans noktası seçimindeki zorluk nedeniyle pratik değildir. Örneğin, yüzeyin tamamı gevşetildiğinde atomlar her iki taraftan birbirine yaklaşırken, yüzey yüksekliği değişecek ve referans noktası kaybolacaktır. Bunun yerine, atom konumlarını birbirine bağlayan Şekil 2.10'daki sırasıyla  $d_i = z_i - z_{i+1}$  ve  $h_i = z_{i+1} - z_{i+2}$  ( $i=1...6$ ) İK içi ve İK'lar arası mesafelerdeki bağıl (%) değişimlere bakmak daha uygundur. 6 ve 12 İK yüzeyler için  $\Delta d_i$  ve  $\Delta h_i$  değerlerinin  $N_{gev}$ 'e bağlılığı, sırasıyla, Şekil 4.15(a) ve (b)'de gösterilmiştir.



Şekil 4.15. 6 (a) ve 12 (b) İK kalınlığında 6H-SiC{0001} yüzeylerine yalın (çubuklar) ve DD uygulanan (semboller) gevşetmeler sonrası  $d_i$  ve  $h_i$  değişimlerinin gevşetilen İK sayısına bağlılığı

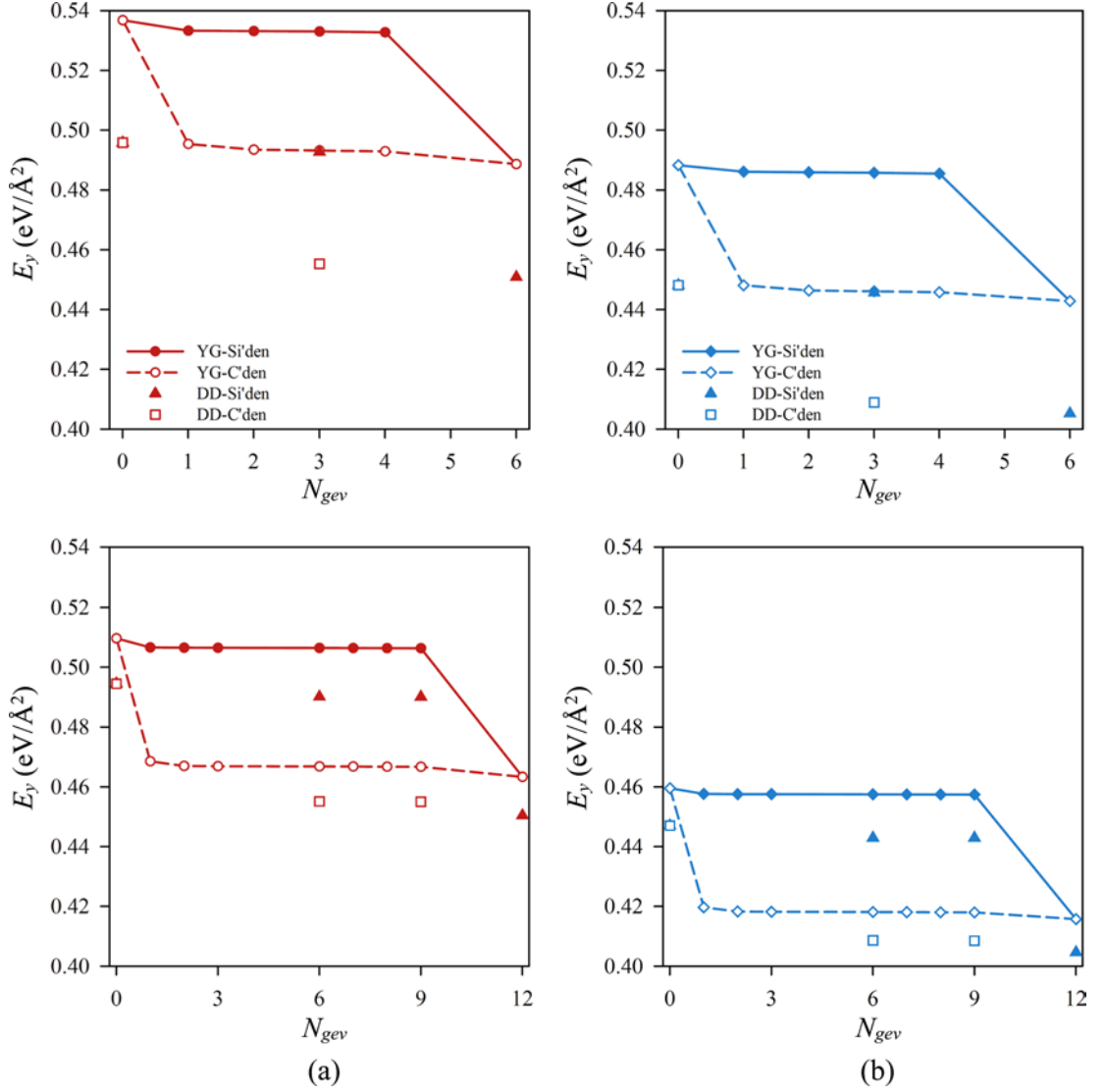
Şekil 4.12’de, İK’lar içindeki Si ve C atomlarının karşılıklı olarak yaklaştığı gözlemlendiğinden, genel olarak,  $d_i$  değerlerinin azalması ve  $h_i$  değerlerinin artması beklenmektedir. Bu durum, Şekil 4.15’te açık olarak görülmektedir. Örneğin 3/6 İK yalın LDA (GGA) gevşetmeleri için  $d_1$  ve  $d_6$  değerlerindeki değişimler sırasıyla

-%14.06 (-%11.01) ve -%42.01 (-%40.53) iken 6/12 İK'lık gevşetmelerde -%13.09 (-%9.79) ve -%41.89 (-%40.40) olmaktadır. (000 $\bar{1}$ ) tarafından gevşetmelerde ilk İK içi daralma %40 mertebesinde iken, (0001) tarafında %10-15 daralma gözlenmiştir.  $h_1$  ve  $h_{6N-1}$  mesafelerindeki genişleme ise 3/6 İK gevşetmeler için sırasıyla %1.69 (%1.44) ve %5.44 (%5.41) iken 6/12 İK gevşetmelerde %1.36 (%1.12) ve %5.20 (%5.26) olmaktadır. C tarafında değişimlerin, Si tarafındaki değişimlerin 3-4 katı olduğu gözlenmektedir. Elde edilen sonuçlar, Sabisch vd (1997), Sołtys vd (2010), Wang vd (2010) ile Mattausch ve Pankratov (2007, 2008) tarafından bildirilen sonuçlarla uyumludur.

Şekil 4.12(a)'da Si<sub>3,4</sub> ve C<sub>3,4</sub> atomlarının kaymalarının  $N_{gev}=3$  ve 4 için 1.0 pm'nin altında olmasına rağmen, Şekil 4.15(a)'da 6 İK yüzeyde  $d_3$ ,  $h_3$  ve  $d_4$  mesafe değişimlerinin %1.0'ın altına düşmediği gözlenmektedir. Bu durumda 6 İK yüzey dilimi, 6H-SiC{0001} yüzeylerini betimlemek için iyi bir seçim değildir. Buna karşın, 6/12 İK gevşetmede, Şekil 4.15(b), mesafe değişimleri yüzey merkezine doğru sıfıra yaklaşmaktadır. Bu, 6/12 İK gevşetme modelinin yüzeyi betimlemede daha iyi olduğunu doğrulamaktadır. Bu durum, 6/12 İK gevşetme için Şekil 4.15(b)'deki küçük şekiller incelendiğinde, (000 $\bar{1}$ ) yüzeyi için nettir: bu tarafta mesafe değişimleri hemen 2. İK'da %1.0'ın altına düşmektedir. Si ile sonlanan (0001) yüzeyi için durum daha karmaşıktır ve sönümlenme, 5-6 İK gibi derinliklere ihtiyaç duyabilmektedir (üstteki küçük şekil). Bu durumda, yüzey modeli oluşturmada Si yüzeyinin optimizasyonu daha dikkatli yapılmalıdır. Mesafe değişimleri için DD gevşetme sonuçları, Şekil 4.12'de olduğu gibi, Şekil 4.15'te de yalın gevşetme sonuçlarıyla uyumludur.

Yüzey modelinin oluşturulmasında, atomik gevşetmeler kadar (3.40) denklemindeki yüzey enerjisi ( $E_y$ ) de önemlidir. Yalın ve DD uygulanan gevşetmeler için  $E_y$ 'nin  $N_{gev}$  ile değişimi, Şekil 4.16'da gösterilmiştir.  $E_y$  LDA ve GGA hesaplarında  $0.5 \text{ eV}/\text{Å}^2$  gibi değerler almaktadır. GGA ile hesaplanan  $E_y$  değerleri LDA ile elde edilen değerlerden  $50 \text{ meV}/\text{Å}^2$  kadar daha düşüktür. Si ve C taraflarından ilk İK'nın gevşetilmesi yüzey enerjisinde sırasıyla  $4\text{-}5 \text{ meV}/\text{Å}^2$  ve  $40 \text{ meV}/\text{Å}^2$  kadar değişimler yaratmaktadır. C yüzeyinde 10 kat daha büyük değişim, bu taraftaki C<sub>6N</sub> ve Si<sub>6N-1</sub> atomlarının daha çok kayarak yüzey yapısına ve yük dağılımına daha fazla etki

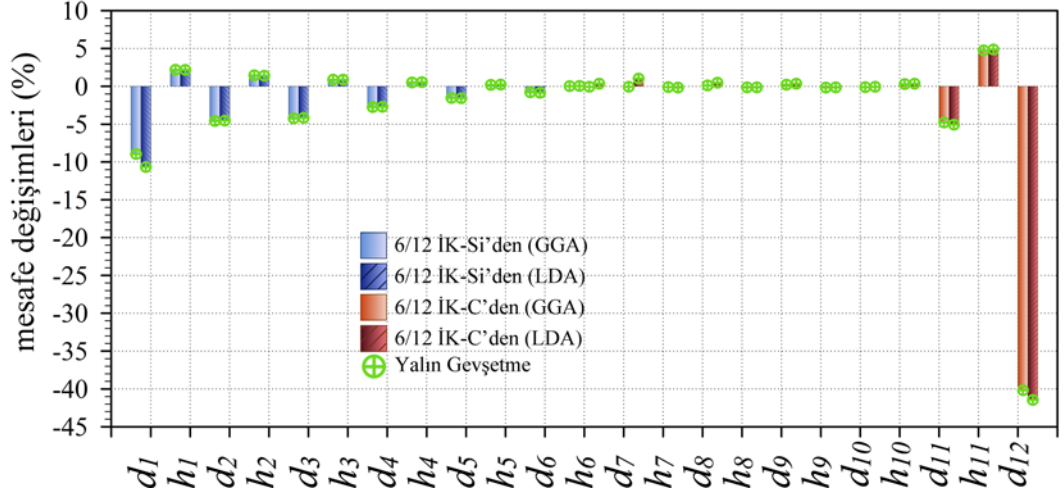
etmesinden kaynaklanmaktadır. DD uygulanan gevşetmelerde yüzey enerjileri YG sonuçlarına göre LDA hesaplarında  $40 \text{ meV}/\text{\AA}^2$  kadar daha düşük hesaplanırken, GGA hesaplarında  $10\text{-}15 \text{ meV}/\text{\AA}^2$  kadar azalma gözlenmektedir, Şekil 4.16.



Şekil 4.16. LDA (a) ve GGA (b) ile gevşetilmiş 6 (üst) ve 12 (alt) İK kalınlığında yüzeylerde yüzey enerjisinin  $N_{gev}$  ile değişimi

Yalın ve DD uygulanan gevşetmelerde yer değiştirmelerin, özellikle Si tarafında, belirli bir derinlikten sonra özdeş olarak sıfıra gitmemesi, yüzeyin doğru modelinin anlaşılması için farklı test yaklaşımlarını gerektirmiştir. Bunlardan biri, başlangıçta  $d_{vak}$  için yakınsama testi yapılmış olmasına rağmen, vakum yüksekliğini arttırmaktır. Bu durumda, vakum bölgesinde sabit potansiyel farkı altında mesafe uzayacağından yalın gevşetmelerde yapay elektrik alanının etkisinin azalıp gevşetme sonuçlarının DD

gevşetme sonuçlarına yakınsaması beklenmektedir. Şekil 4.17’de  $d_{vak}=25 \text{ \AA}$  için Si ve C taraflarından 6/12 İK gevşetme sonuçları için verilen sonuçlar, bu beklentinin vakum yüksekliğinin  $5 \text{ \AA}$  arttırılmasıyla karşılandığını göstermektedir. Buna karşın, DD uygulanan gevşetmelerde  $d_{vak}=20 \text{ \AA}$  ve  $25 \text{ \AA}$  için elde edilen sonuçlar arasında önemli farklılık gözlenmediğinden, hesaplamalara  $d_{vak}=20 \text{ \AA}$  alınarak devam edilmiştir.



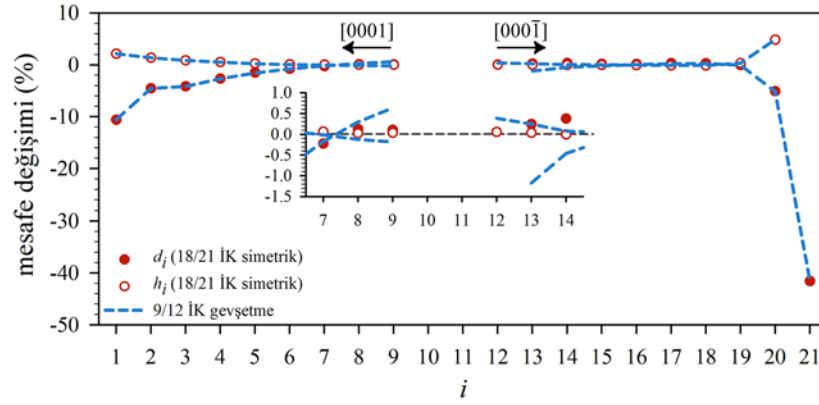
Şekil 4.17.  $d_{vak}=25 \text{ \AA}$  için yalın ve DD uygulanan gevşetme sonuçlarının karşılaştırması

Yüzey modelinin test edilmesinde ikinci yaklaşım, yukarıda bahsedildiği gibi  $(2m+1)/2U$  yüksekliğinde 15 ve 21 İK yüzeylerde simetrik gevşetmeler olmuştur. Yüzeyde 6 İK gevşetmek yeterli hassasiyeti sağlıyorsa, 15 İK yüksekliğinde yüzey her iki taraftan 6’şar İK gevşetildiğinde, her iki taraftan yer değiştirmelerin 6. İK’a kadar sönümlenmesi ve ortadaki 3 İK’ın, Şekil 3.4(b)’deki simetrik yüzey modelinde olduğu gibi, yığımsal yapıyı temsil etmesi beklenir. Hesaplamalar, DD uygulanan 12/15 İK simetrik ve 15/15 İK tümünden gevşetmelerin ilgili taraflarda 6/12 İK DD uygulanan gevşetmelerle iyi örtüştüğünü, dolayısıyla 6/12 İK gevşetme modelinin  $S_3$  konfigürasyonunda sonlanan  $1 \times 1$  6H-SiC{0001} yüzeylerinin DFT hesapları ile betimlenmesinde uygun olduğunu göstermiştir.

DD uygulanan gevşetme hesaplarında son olarak, 21 İK yüzeyde her iki taraftan 9/12 İK simetrik gevşetme denenmiştir, Şekil 4.18. Şekil 4.15(b)’deki küçük şekil Si tarafından gevşetmelerde  $\Delta d_i$  ve  $\Delta h_i$  değişimlerinin 6 İK kadar derinlikte sönümlendiğini gösterdiğinden, Şekil 4.18’de bu değişimlerin 9 İK derinliğe kadar



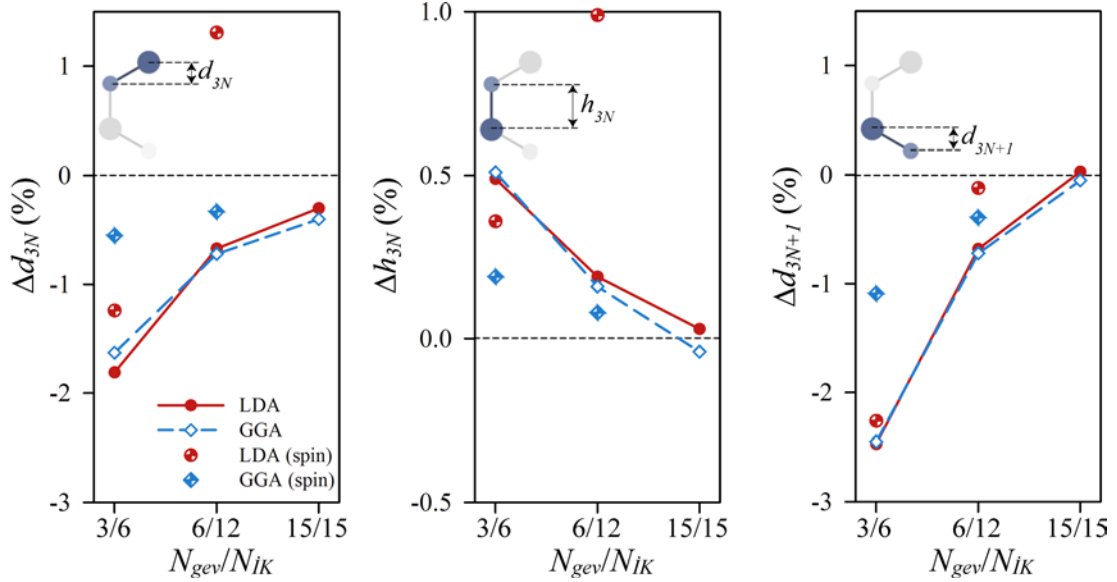
tamamen azalarak %0.1 mertebesine indiği görülmektedir. Şekilde, C tarafından gevşetmelerde değişimlerin %1.0'in altına inmesi için 2 İK derinliğin yeterli olduğu görülmektedir. Değişimlerin yüzey merkezine doğru yakından görünümü, Şekil 4.18'deki küçük şekilde gösterilmiştir. 18/21 İK simetrik gevşetmeler merkeze kadar, beklenildiği gibi, tamamen sönümlenirken, 9/12 İK DD uygulanan gevşetmelerde hala %1.0-1.5 kadar değişim gözlenmektedir. Bunun nedeni, 6 İK'dan sonra polar yüzeyin karşı tarafına yaklaşıldığından, atomlar arası etkileşimlerin artmasıdır. 18/21 İK simetrik gevşetmede ise merkeze yaklaşıldıkça polar uçlardan uzaklaşıldığından, gevşetmeler düzgün sönümlenmektedir. Bu 6/12 İK modelinin uygunluğu için bir başka göstergedir.



Şekil 4.18. 21 İK 6H-SiC{0001} yüzey diliminde DD uygulanan her iki taraftan 9/12 İK simetrik gevşetme sonuçlarının Si ve C taraflarından asimetric DD uygulanan 9/12 İK gevşetme sonuçlarıyla karşılaştırması. Küçük şekil, merkeze en yakın üçer İK için değişimlerin yakından görünümüdür

DD uygulanan gevşetmelerde Şekil 2.10'daki yüzey şematiğinin tam ortasındaki değişimler, Şekil 4.19'da yakından gösterilmiştir. Şekilde, 6 ve 12 İK yüzeyler için Si ve C taraflarından sırasıyla 3 ve 6 İK, 15 İK yüzey için de tümünden (15/15 İK) simetrik gevşetmeler dikkate alınmıştır. İncelemede, 6, 12 ve 15 İK yüzeyler için sırasıyla  $\{d_3, h_3, d_4\}$ ,  $\{d_6, h_6, d_7\}$  ve  $\{d_7, h_7, d_8\}$  kümeleri göz önünde bulundurulmuştur. Sonuçlar, İK içi mesafelerdeki değişimlerin ( $\Delta d_i$ ) 6 İK yüzeyde (büyüklük olarak) %2 kadar yüksek değerler alabildiğini, ancak İK sayısı arttıkça değişimlerin monotonik olarak azaldığını göstermektedir, Şekil 4.19. İK'lar arası mesafe değişimi ( $\Delta h_i$ ) de 6 İK için %0.5 değerinden başlayarak monotonik azalmaktadır. İleride ayrıntıları verilecek spin

kutuplanmalı hesaplarda ise, LDA için yukarıdaki gibi bir eğilim gözlenmezken GGA sonuçları İK sayısı arttıkça sönümlenmektedir.



Şekil 4.19. 6H-SiC{0001} yüzeylerinde DD uygulanan gevşetmelerde yüzey diliminin merkezinde mesafelerin  $N_{gev}/N_{IK}$ 'a bağlı değişimi

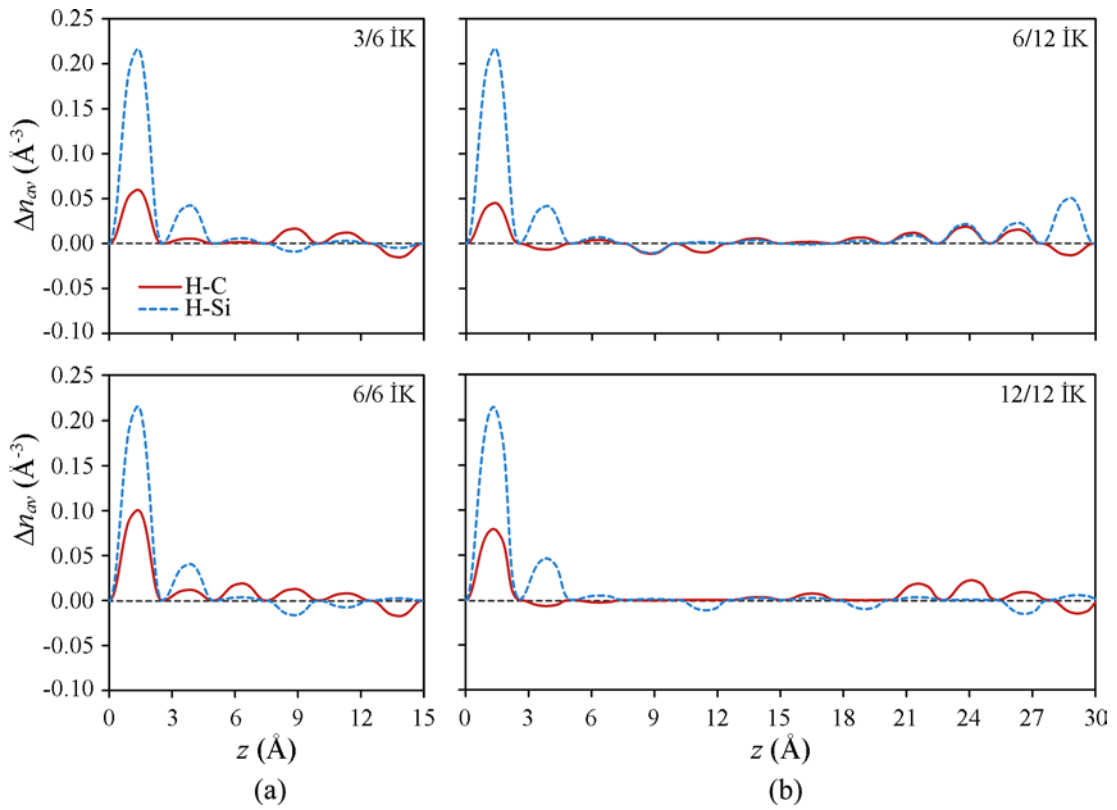
### 4.3.3. Hidrojenle doyurulan yüzeylerde gevşetmeler

SiC ve GaN gibi polar yüzeylerde DFT hesaplarında bir yaklaşım da yüzeyin gevşetilmeyen tarafında başıboş bağların H ile doyurulmasıdır. Bunun için, Kempisty vd (2009), Krukowski vd (2009) ve Sołtys vd (2010) tarafından benimsenen yöntem, vakum bölgesindeki potansiyel farkını sıfırlamak için gerekli Si-H ve C-H mesafelerinin, H'î farklı uzaklıklara koyarak bulunmasıdır. Ancak bu çalışmada H ile doyurma (HD) için, gevşetilmeyen taraftaki Si ve C atomlarının başıboş bağlarına H, sırasıyla Si-H ve C-H bağları için deneysel değerler olan 1.46 Å ve 1.09 Å mesafede bağlanıp tamamen serbest bırakılmıştır.

H ile doyurmanın etkinliğinin ölçüsü, dipol momenti ve vakum bölgesi potansiyel farkındaki azalmadır. Bölüm 4.3.2'de belirtilen  $D$  ve  $V_D$  değerleri, C atomu H ile doyurulduğunda önemli ölçüde azalırken, Si atomu doyurulduğunda yarıya inmektedir. Yüzey polarlığı tamamen giderilmediğinden, dipol düzeltmesinin HD uygulanan durumlarda da hesaba katılması gerekmektedir. Çalışmada, HD uygulanan yapılara DD

de uygulanmış, sonuçların yalnızca DD uygulanması ile elde edilen verilere uyumlu olduğu görülmüştür.

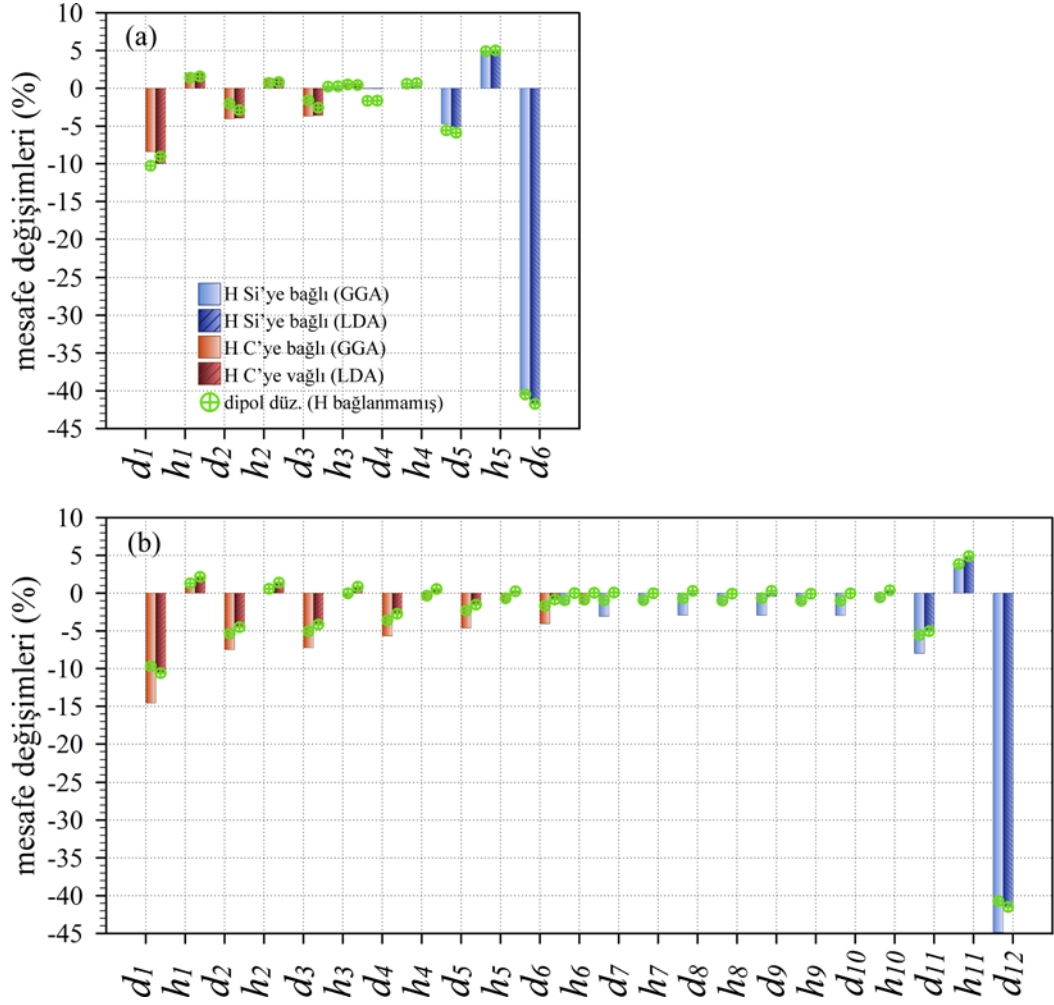
3/6 İK ve 6/12 İK HD uygulanan LDA gevşetme hesaplarında ortalama yük yoğunluğu değişimleri Şekil 4.20’de görülmektedir. Si<sub>1</sub> atomunun başıboş bağı doyurularak (000 $\bar{1}$ ) tarafından gevşetmedeki değişim, diğer taraftaki değişime göre önemli ölçüde daha büyük olup, (000 $\bar{1}$ ) yüzey polarlığının HD uygulansa dahi göz ardı edilemeyeceğini göstermektedir. Yük yoğunluğu değişimi merkeze doğru azalırken, 12 İK yüzey dilimi için merkezde sönümlenme daha belirgindir, Şekil 4.20(b).



Şekil 4.20. HD uygulanan 6 (a) ve 12 (b) İK yüksekliğinde 6H-SiC{0001} yüzeylerinde LDA gevşetme hesapları sonrası  $n_{av}(z)$ 'nin yığınsal yapıya göre değişimi

HD ve DD uygulanan gevşetme sonuçlarının karşılaştırması, Şekil 4.21’de verilmiştir. İki yöntemle elde edilen sonuçlar, (000 $\bar{1}$ ) yüzeyinden (Si<sub>1</sub> atomunun başıboş bağı doyurulduğu) gevşetmeler için oldukça uyumlu iken, (0001) yüzeyinden gevşetmelerde önemli farklar görülmektedir. Ayrıca, (0001) tarafından (C atomunun doyurulduğu) gevşetmelerin yakınsama davranışlarının DD uygulanan

gevşetmelere göre çok daha kötü olduğu görülmektedir. Şekil 4.21(a) ve (b)'de 6 ve 12 İK yüzeyler için mesafe değişimleri merkeze kadar %5 mertebesinde kalmaktadır. Buna karşın DD uygulanan hesap sonuçları (semboller), Si tarafından 6 İK'da sönümlenmeyi göstermektedir.



Şekil 4.21. 6H-SiC{0001} yüzeylerinde HD (çubuklar) ve DD (semboller) uygulanan 3/6 (a) ve 6/12 (b) İK gevşetme hesapları sonrası İK içi ve İK'lar arası mesafelerin değişimleri

Yalın ve DD uygulanan gevşetme hesaplarında olduğu gibi, HD uygulanan hesaplarda da 6/12 İK yüzeyde merkezde gevşetme sönümlenmesinin daha belirgin olduğu görülmektedir, Şekil 4.21(b). Buna karşın, en dıştaki İK'larda değişimlerin 3/6 İK gevşetmede daha az ve LDA ile GGA hesapları arasındaki uyumun daha belirgin olduğu görülmektedir, Şekil 4.21(a).

#### 4.3.4. 6H-SiC{0001} yüzeylerinde spin kutuplanmış gevşetme hesapları

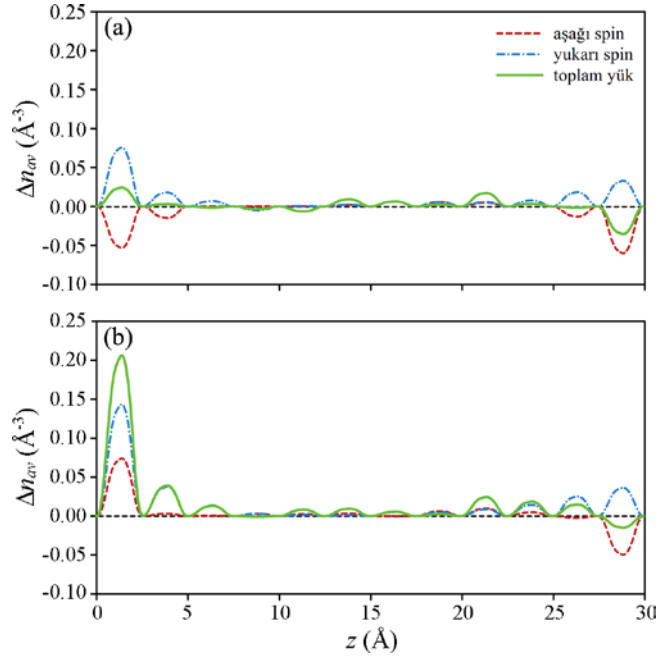
6H-SiC{0001} yüzeylerinin polarlığından dolayı, spin kutuplanmalı gevşetmeler de yapılarak sonuçlar Bölüm 4.3.1 ve 4.3.2’de anlatılan YG ve DD uygulanan gevşetmelerden elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır. Spin kutuplanmalı hesaplar, DD uygulanan gevşetmeler sonucunda 6 ve 12 İK yüzeylerin her ikisinde de, yüzeyin gevşetilen tarafından bağımsız olarak,  $2.0 \mu_B$ /birim hücre kadar mıknatıslanma olduğunu ortaya çıkarmıştır. Burada  $\mu_B$  Bohr manyetonudur. Yüzeydeki mıknatıslanmanın manyetik düzeni işaret etmesine rağmen, 6H-SiC{0001} yüzeylerinin manyetik özellikler taşıdığı bildirilmemiştir. Bu, yüzeylerin Şekil 2.12’deki gibi teras-basamak dizilimi ya da çoklu kristal yapısı sergilemesinden kaynaklanmaktadır (Mattausch ve Pankratov 2008).

DD uygulanan spin kutuplanmış gevşetme hesapları sonrası en dıştaki İK’lar için katmanlar arası ve katman içi mesafe değişimleri Çizelge 4.3’te verilmiştir. Çizelge, gevşetmelerin spin kutuplanmasının hesaba katılmasıyla önemli ölçüde azaldığını göstermektedir. Bu azalış, Si tarafındaki  $d_i$  ve  $h_i$  mesafeleri için daha belirgindir. Spin kutuplanmamış LDA ve GGA hesaplarında bu değerler sırasıyla %10-15 ve %4-5 büyüklüklere sahipken, spin kutuplanması hesaba katıldığında yarıya düşmektedir.

Çizelge 4.3. 6H-SiC{0001} yüzeylerinde DD uygulanan spin kutuplanmış LDA gevşetme hesapları sonrası en dıştaki İK’larda  $d_i$  ve  $h_i$  değişimleri (%)

		$N_{IK}=6$				$N_{IK}=12$			
		Si’den gevşetme		C’den gevşetme		Si’den gevşetme		C’den gevşetme	
		$N_{gev}=3$	6	3	6	6	12	6	12
LDA	$\Delta d_{1,6N}$	-6.8	-8.0	-37.4	-37.5	-6.1	-5.2	-36.6	-36.5
	$\Delta h_{1,6N-1}$	1.0	1.5	4.3	4.4	0.5	0.2	5.2	5.1
	$\Delta d_{2,6N-1}$	-1.6	-2.9	-5.7	-6.3	-4.8	-4.0	-4.4	-4.3
	$\Delta h_{2,6N-2}$	0.5	0.9	1.0	1.2	0.3	0.0	1.8	1.7
GGA	$\Delta d_{1,6N}$	-3.2	-4.0	-33.3	-33.5	-3.2	-3.2	-33.2	-33.0
	$\Delta h_{1,6N-1}$	0.6	1.1	3.6	3.8	0.8	0.8	3.5	3.5
	$\Delta d_{2,6N-1}$	-0.5	-1.4	-3.5	-3.9	-0.8	-0.8	-3.0	-3.1
	$\Delta h_{2,6N-2}$	0.3	0.7	0.8	1.0	0.4	0.4	0.5	0.7

DD uygulanan spin kutuplanmış 6/12 İK LDA gevşetmelerde  $\Delta n_{av}$ 'in  $z$  ekseninde değişimi Şekil 4.22'de verilmiştir. (0001) tarafından başlayan gevşetmede yoğunluk değişiminin daha küçük olması, çoğunluk (yukarı spin) ve azınlık (aşağı spin) taşıyıcıların  $\Delta n_{av}$ 'e zıt katkı yapıp yüzey polarlığını azaltmasından kaynaklanmaktadır, Şekil 4.22(a). (000 $\bar{1}$ ) tarafında ise, spin durumlarının yük yoğunluğunda artışa katkı yaptığı görülmektedir, Şekil 4.22(b).



Şekil 4.22. 6H-SiC {0001} yüzeyinde Si (a) ve C (b) tarafından 6/12 İK DD uygulanan spin kutuplanmış LDAgevşetme hesapları sonrası  $\Delta n_{av}$ 'in  $z$  ile değişimi

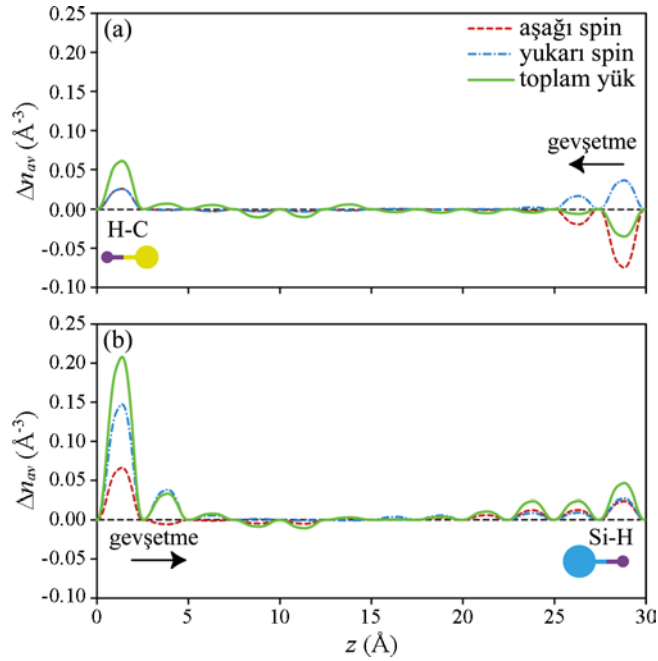
HD uygulanan gevşetme hesaplarında spin kutuplanmasının hesaba katılmasıyla belirlenen mesafe değişimleri Çizelge 4.4'te verilmiş olup, sonuçlar Çizelge 4.3'te DD uygulanan gevşetmelerden elde edilen sonuçlarla uyumludur. C tarafından başlatılan gevşetmeler için uyum daha belirginken, Si tarafından başlatılan gevşetmelerde  $\Delta d_I$  için DD uygulanan gevşetmelere göre daha düşük değerler elde edilmiştir. C tarafından gevşetme sonuçları Mattausch ve Pankratov (2008) tarafından bildirilen sonuçlarla uyumlu iken, Si tarafında başlayan gevşetmelerde  $\Delta d_I$  için önemli farklılık belirlenmiştir, Çizelge 4.4. Ayrıca, DD uygulanan spin kutuplanmış hesaplarda olduğu gibi, yüzey merkezine doğru mesafe değişimlerinde sönümlenmelerin spin kutuplanmamış hesaplara göre daha hızlı olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.4. HD uygulanan 6H-SiC{0001} yüzeylerinde spin kutuplanmış gevşetme hesapları sonrası en dıştaki İK'larda  $d_i$  ve  $h_i$  değişimleri (%)

		$N_{IK}=6$				$N_{IK}=12$			
		Si'den gevşetme		C'den gevşetme		Si'den gevşetme		C'den gevşetme	
		$N_{gev}=3$	6	3	6	6	12	6	12
LDA	$\Delta d_{1,6N}$	-5.5	-5.5	-37.0	-37.0	-7.8	-7.8	-36.4	-36.2
		<b>-2.1<sup>a</sup></b>		<b>-36.7<sup>a</sup></b>					
	$\Delta h_{1,6N-1}$	0.6	0.6	3.9	3.9	1.6	1.6	3.8	3.7
		<b>0.8<sup>a</sup></b>		<b>4.0<sup>a</sup></b>					
GGA	$\Delta d_{1,6N}$	-0.4	-0.4	-4.2	-4.2	-4.3	-4.3	-4.1	-3.8
	$\Delta h_{2,6N-2}$	0.0	0.0	0.3	0.3	1.3	1.3	0.4	0.3
	$\Delta d_{1,6N}$	-2.1	-2.1	-33.7	-33.4	-2.3	-2.2	-33.4	-33.5
	$\Delta h_{1,6N-1}$	0.4	0.4	3.2	3.5	0.4	0.5	3.5	3.5
	$\Delta d_{2,6N-1}$	0.1	0.2	-3.2	-2.9	0.1	-0.1	-3.1	-3.1
	$\Delta h_{2,6N-2}$	0.0	0.1	0.2	0.4	0.0	0.1	0.5	0.5

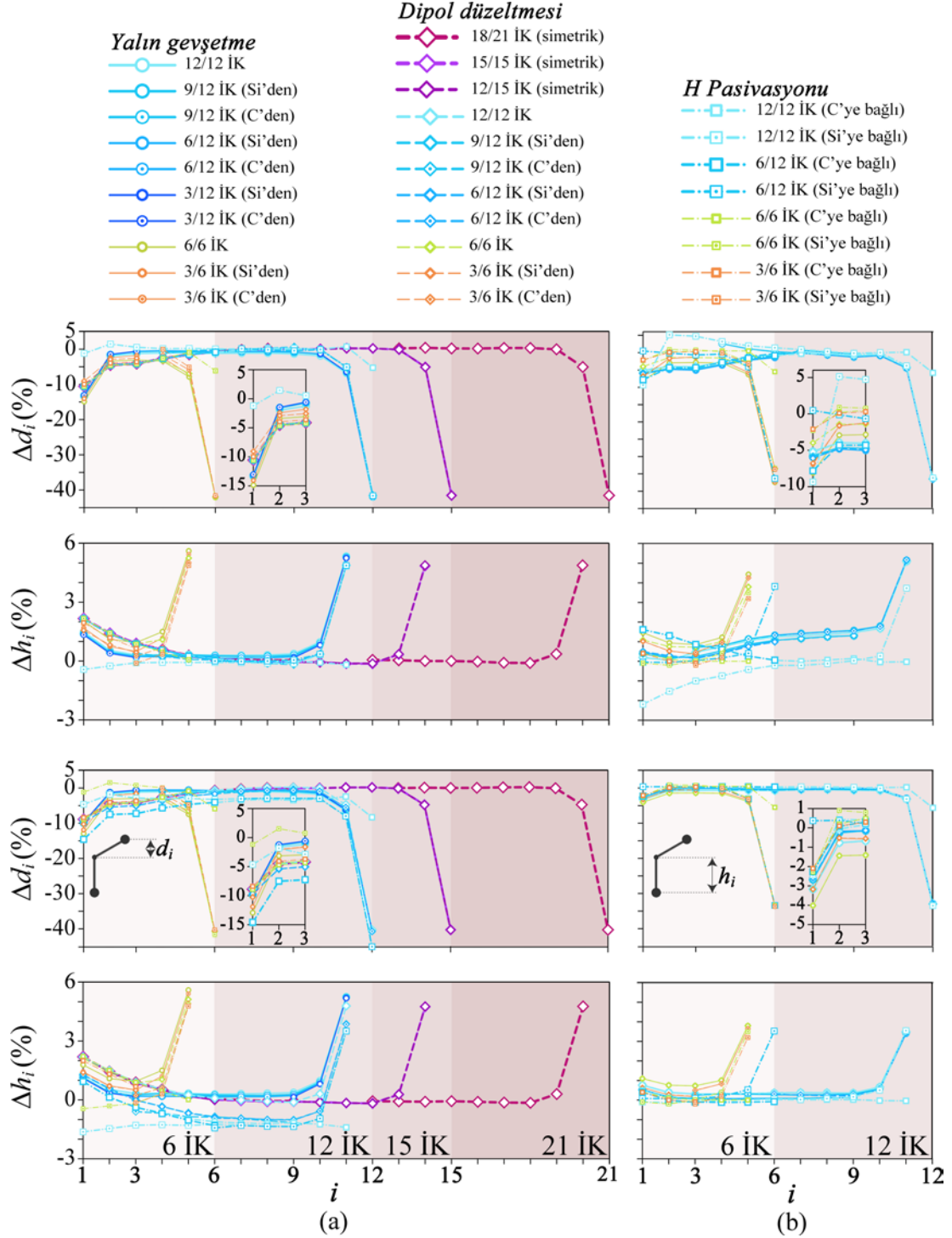
<sup>a</sup>(Mattausch ve Pankratov 2008)<sup>2</sup>den alınmıştır.

HD uygulanan 6/12 İK spin kutuplanmış LDA gevşetmeleri için  $\Delta n_{av}$ 'in  $z$  ekseninde değişimi, Şekil 4.23'te verilmiştir. Şekil 4.23(a)'da yukarı ve aşağı spin durumları (0001) yüzeyinden başlatılan gevşetmede  $\Delta n_{av}$ 'a, Şekil 4.22(a)'da görülen değişimlere benzer şekilde, zıt işaretli katkı yapmaktadır. (000 $\bar{1}$ ) tarafından gevşetmede spin durumları, Şekil 4.22(b)'de olduğu gibi, yük yoğunluğu değişimine aynı yönde katkı yaparak daha büyük değişim gözlenmesine neden olmaktadır.



Şekil 4.23. HD uygulanan 6H-SiC{0001} yüzeylerinde Si (a) ve C (b) tarafından spin kutuplanmış 6/12 İK LDA gevşetme sonrası  $\Delta n_{av}$ 'in  $z$  ile değişimi

Tüm gevşetme sonuçları,  $N_{gev}=3m$  ( $m=1,2,3,\dots$ ) için topluca Şekil 4.24'te verilmiştir. Şekilde, DD uygulanan 12/15 İK (eflatun) ve 18/21 İK (pembe) simetrik gevşetmelerin merkeze doğru daha hızlı ve düzenli azaldıkları görülmektedir.



Şekil 4.24. 6H-SiC {0001} yüzeylerinde farklı yüzey kalınlıkları ve gevşetilen İK sayısı için farklı yöntemlerle yürütülen gevşetmelerde  $d_i$  ve  $h_i$  değişiminin birlikte görünümü. Küçük şekiller, ilk 3 İK için değişimlerin yakından görünüşüdür



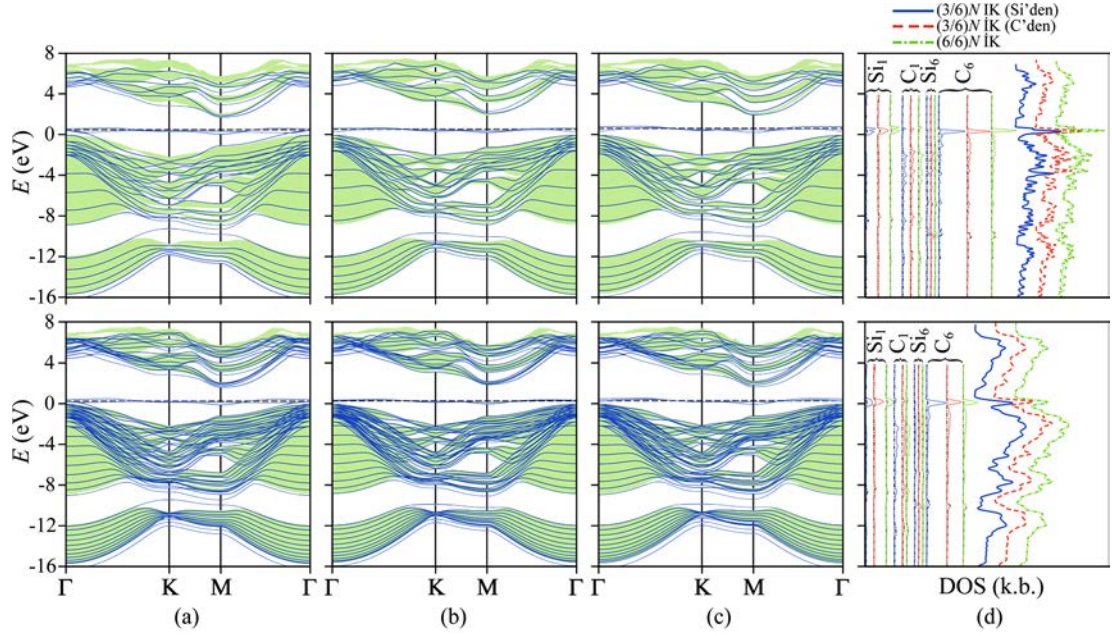
12 İK yüzeyde (mavi) ise, her iki taraftan DD uygulanarak 6 İK gevşetme durumunda 15 ve 21 İK durumlarıyla uyumlu değişim gözlenmektedir. Benzer monotonik değişim, HD uygulanan hesaplamalarda görülmemektedir. Spin kutuplanmış hesaplarda, GGA için bu türden değişim gözlenmezken, DD uygulanan LDA hesap sonuçları spin kutuplanmamış karşıtlarının değişimiyle uyumludur. Bu yüzden grafin-alttaş incelemelerinde, GGA'in vdW etkileşimi için iyi sonuç vermediği de düşünülerek, yalnızca LDA hesaplamaları yürütülmüştür.

#### 4.4. 6H-SiC{0001} yüzey band yapıları

6H-SiC{0001} yüzeylerinde DD uygulanan gevşetme hesaplarından elde edilen band yapıları ve durum yoğunlukları (DOS) Şekil 4.25'te verilmiştir. Band aralığı ve yasak band dışında yüzey bandlarının yığınsal yapı bandlarının yüzeye iz düşümüyle (yeşil bölgeler) uyumludur. Band aralığında  $E_F$  etrafında hizalanmış 2 band,  $Si_1$  ve  $C_{6N}$  ( $N=1,2$ ) atomlarının başıboş  $p$  durumlarından gelmekte olup, yüzeyin metalik olduğuna işaret etmektedir, Şekil 4.25(d).  $Si_1$ 'in başıboş bağından kaynaklanan band,  $C_{6N}$ 'in başıboş bağından kaynaklanan banddan daha geniş aralık kapsamakta olup,  $C_{6N}$  ile ilişkili band C tarafı daha düzlemsel olduğundan iyice yerleşmiştir, (Sabisch vd 1997).

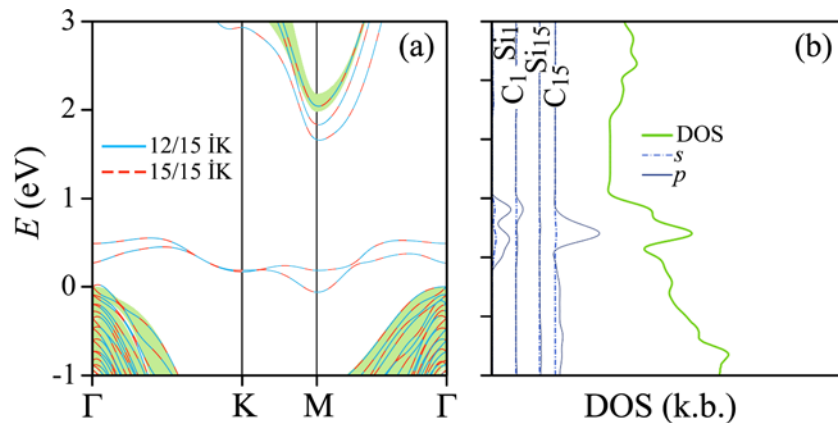
Yasak banddan dışarıya doğru C tarafındaki  $Si_{6N}$  ve  $C_{6N}$  atomlarından kaynaklanan rezonans durumu gözlenmektedir, Şekil 4.25(a), (b) ve (c). Bu durum, C'den başlayan ya da tüm yapının gevşetildiği hesaplarda daha yerleşmiştir. Şekil 4.25(d)'deki DOS grafiklerinde içerilerdeki İK atomlarından gelen katkılar iyice azaldığından, yalnızca en üst ve en alt İK atomlarından gelen katkılar göz önünde bulundurulmuştur.

Şekil 4.25'te  $E_F$  değerlik bandı maksimumuna (DBM) yakın konuşlanmış olup, DBM'na göre Si'den başlayan gevşetmelerde 0.5 eV, C'den başlayan ya da tüm yapıyı kapsayan gevşetmelerde de 0.3 eV yukarıdadır. Ayrıca, 6 İK ve 12 İK yüksekliğinde yüzeyler arasında  $E_F$  etrafında yerleşen bandların dağılım özelliklerinde küçük değişimler dışında farklılık gözlenmemiştir.



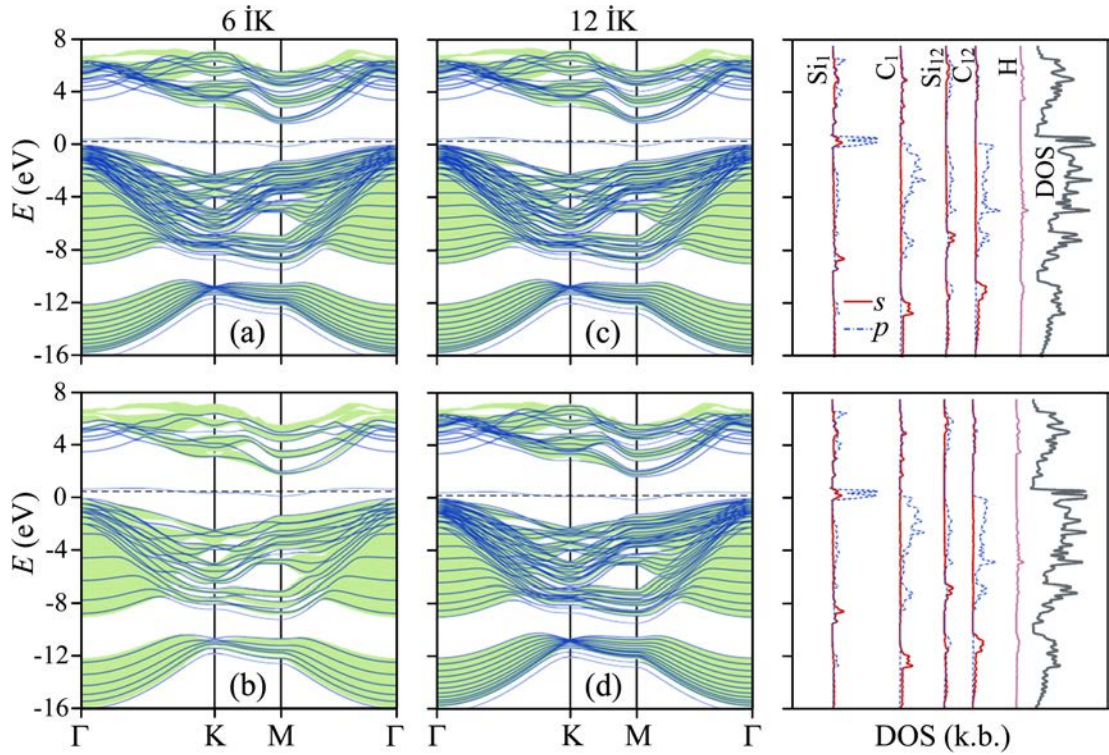
Şekil 4.25. 6H-SiC{0001} yüzeylerinde Si tarafından 3/6 İK (a), C tarafından 3/6 İK (b) ve 6/6 İK (c) DD uygulanan LDA gevşetme hesaplarından elde edilen band yapıları ve DOS (d)

Band aralığında yerleşmiş yüzey bandlarının yakından görünümü, Şekil 4.26'da verilmiştir. Burada, 15 İK yüksekliğinde yüzeyde DD uygulanan simetrik gevşetme sonuçları göz önüne alınmış, 12/15 İK simetrik ve 15/15 İK tümünden gevşetmelerde özdeş band yapıları elde edildiği görülmüştür. Si<sub>1</sub>'in başıboş bağından kaynaklanan yüzey durumu, C<sub>15</sub>'in başıboş bağından kaynaklanan duruma göre daha fazla dağılım sergilemektedir, Şekil 4.26(a).



Şekil 4.26. 15 İK yüksekliğindeki 6H-SiC{0001} yüzeyinde DD uygulanan simetrik LDA gevşetme hesaplarından elde edilen band yapısı (a) ve DOS (b)

6H-SiC(0001) yüzeyinde  $C_{6N}$  atomunun başboş bağlarının hidrojen ile doyurulması durumunda elde edilen band yapısı ve DOS grafikleri Şekil 4.27’de verilmiştir. Band aralığındaki yüzey durumlarından H bağlanan atomla ilgili olanının kaybolduğu, yalnızca  $Si_1$ ’in başboş bağına ait bandın kaldığı görülmektedir. Bunun dışında, yığılsal yapının bandlarıyla örtüşen bandlarda önemli bir farklılık gözlenmemiştir.

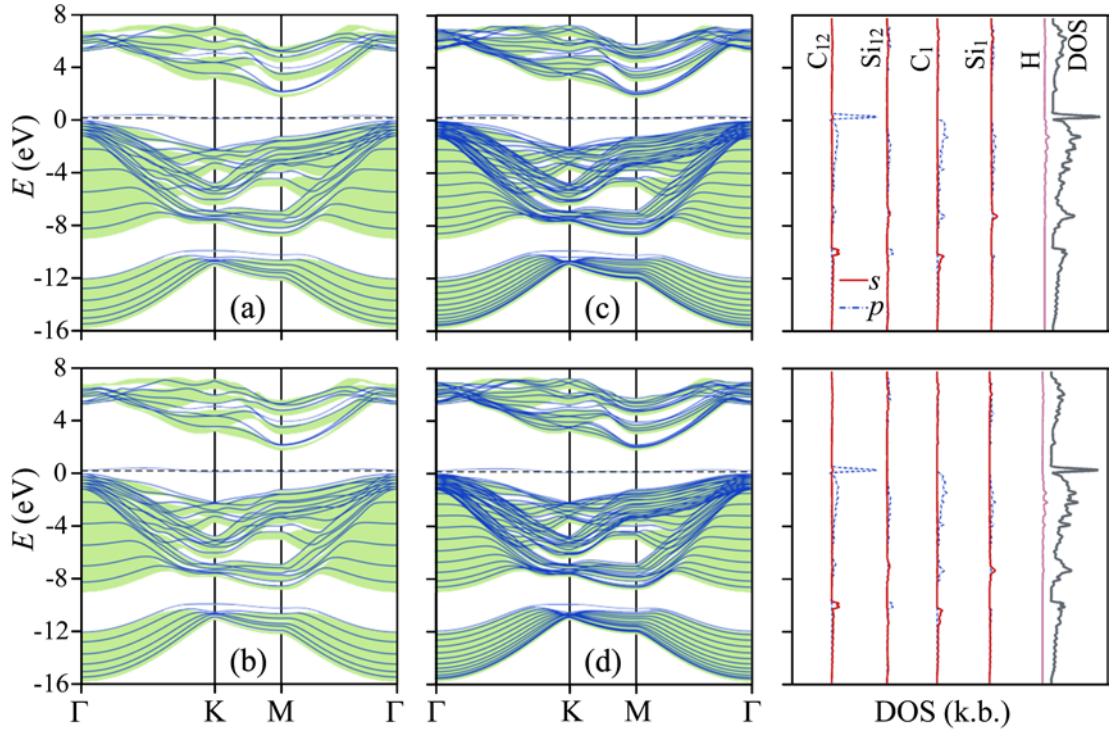


Şekil 4.27.  $C_{6N}$  atomunun hidrojenle doyurulduğu 6H-SiC(0001) yüzeylerinde 3/6 (a), 6/6 (b), 6/12 (c) ve 12/12 (d) İK LDA gevşetme hesaplarından elde edilen band yapıları (sol) ve DOS (sağ). DOS grafikleri 12 İK yüksekliğinde yüzeye aittir

Şekil 4.27’de  $E_F$ ’nin DBM’na göre 0.3 eV yukarıda olduğu, ayrıca yüzey bandının  $E_F$  etrafında yerleştiği görülmektedir. Bu durumda HD uygulanarak gevşetilen yüzey, DD uygulanan hesaplardaki gibi metalik özellik sergilemektedir. Ayrıca, Şekil 4.25 ile karşılaştırıldığında,  $C_{6N}$  atomunun H ile doyurulması ile yasak banddaki rezonans bandının da kaybolduğu görülmektedir, Şekil 4.27.

$Si_1$  atomunun H ile doyurularak  $(000\bar{1})$  yüzeyinden başlatılan LDA gevşetme hesaplarından elde edilen band yapıları ve DOS grafikleri, Şekil 4.28’de verilmiştir. Bu

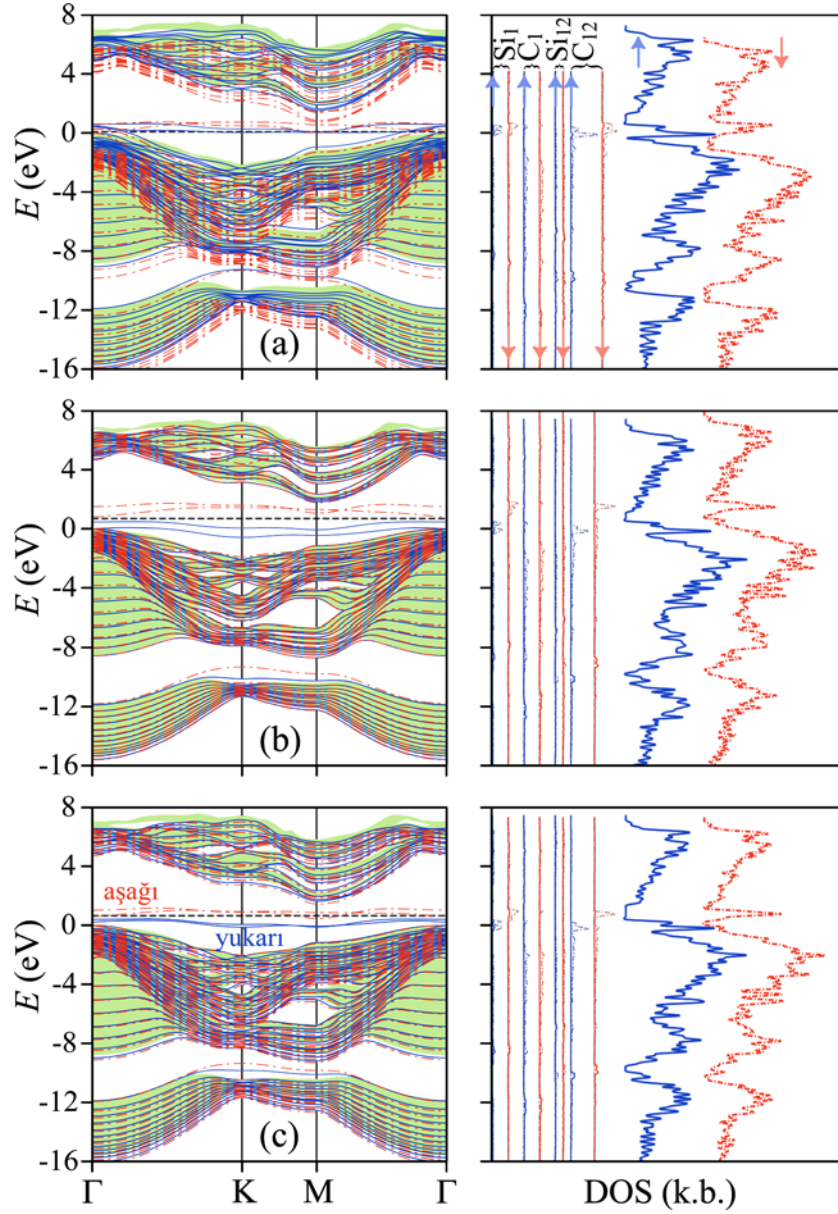
durumda, yasak band aralığı içinde kalan tek yüzey bandı,  $C_{6N}$  atomunun başıboş bandından kaynaklanmakta olup, Şekil 4.27'deki  $Si_1$  yüzey bandına göre  $E_F$  etrafında daha yerleşmiştir. Ayrıca,  $Si_{6N}$  ve  $C_{6N}$  atomlarından kaynaklanan rezonans bandları da varlığını korumaktadır. Şekil 4.28'de  $E_F$ , DBM'na göre yine 0.3 eV yukarıdadır ve  $(000\bar{1})$  yüzeyi,  $(0001)$  yüzeyi gibi metalik özellik sergilemektedir.



Şekil 4.28.  $Si_1$  atomunun hidrojenle doyurulduğu 6H-SiC  $(000\bar{1})$  yüzeylerinde 3/6 (a), 6/6 (b), 6/12 (c) ve 12/12 (d) İK LDA gevşetme hesaplarından elde edilen band yapıları (sol) ve DOS (sağ). DOS grafikleri 12 İK yüksekliğinde yüzeye aittir

12 İK yüksekliğindeki 6H-SiC  $\{0001\}$  yüzeylerinde DD uygulanan spin kutuplanmış LDA gevşetme hesaplarından elde edilen band yapıları ve DOS grafikleri Şekil 4.29'da verilmiştir. Burada, “aşağı” ve “yukarı” terimleri spin yönelimlerini ifade etmekte olup bu durum, DOS grafiklerinde oklarla gösterilmiştir. Spin kutuplanmış hesaplarda  $E_F$ 'nin DBM'na göre konumunun spin kutuplanmamış hesaplara göre fazla değişmediği belirlenmiştir. Spin kutuplanmamış duruma göre en önemli fark C tarafından başlayan gevşetmelerde azınlık (aşağı) spin bandlarının  $E_F$ 'nin üstünde, çoğunluk (yukarı) spin bandlarının ise altında konumlanıp bu bandlar arasında belirgin

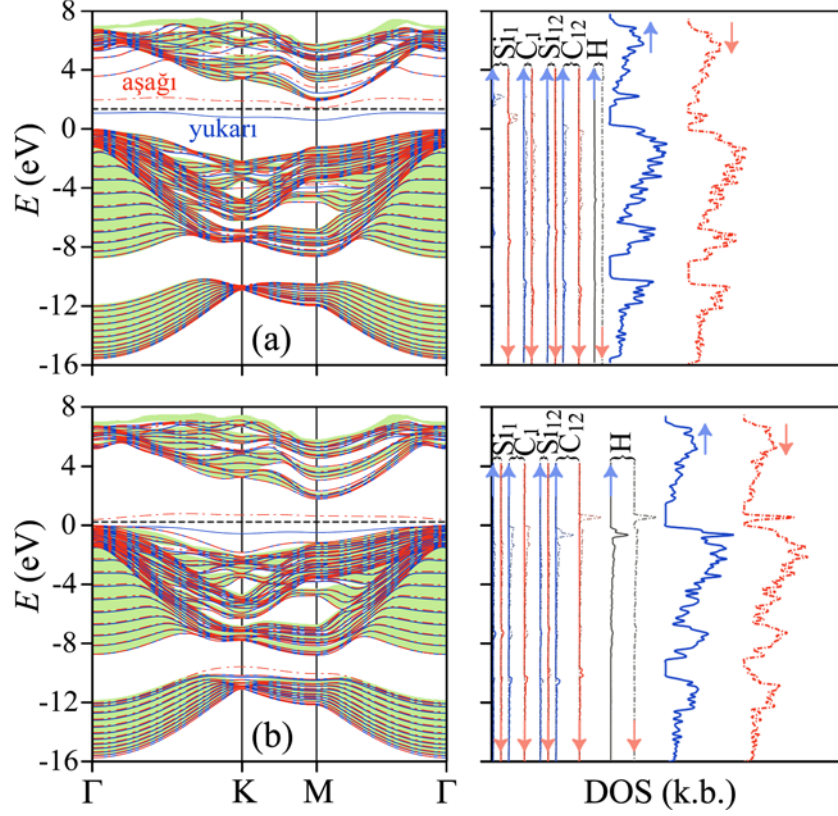
bir aralığın bulunmasıdır. Bu durum, spin kutuplanmamış hesapların aksine, yarı iletken yüzeye işaret etmektedir. Si tarafından gevşetmede ise bandlar örtüşmekte, metalik davranış korunmaktadır.



Şekil 4.29. DD uygulanan spin kutuplanmış LDA gevşetme hesaplarında (0001) yüzeyinden 6/12 (a), (000 $\bar{1}$ ) yüzeyinden 6/12 (b) ve 12/12 (c) İK gevşetilmiş 6H-SiC yüzeylerinde band yapısı (sol) ve DOS (sağ)

HD uygulanan yüzeyler için elde edilen spin kutuplanmış band yapıları ve DOS grafikleri Şekil 4.30'da verilmiştir. Şekilde, yüzeyde aşığı ve yukarı spinli parçacıklara ait birer band kaldığı ve bu bandların yine  $E_F$ 'nin iki tarafında belirli bir aralıkla

konuslandığı görülmektedir. Bu durum, HD uygulanan yüzeylerde küçük band aralıklı yarı iletken özelliğe işaret etmektedir.



Şekil 4.30. HD uygulanan 6H-SiC (0001) (a) ve (000 $\bar{1}$ ) (b) yüzeylerinde 6/12 İK gevşetmeler için spin kutuplanmış LDA hesaplarından elde edilen band yapıları (sol) ve DOS (sağ)

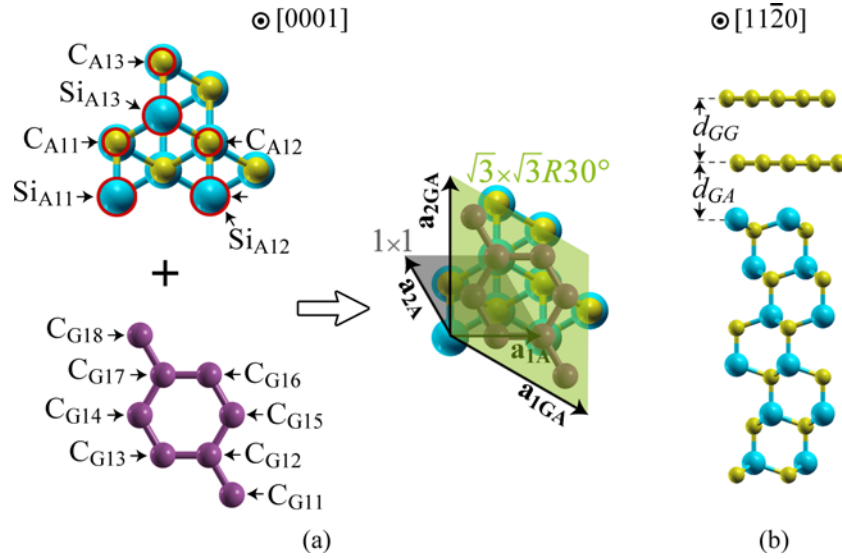
#### 4.5. Grafin-6H-SiC{0001} Alttaş Etkileşimleri

Grafin 6H-SiC{0001} yüzey etkileşimlerinin incelenmesinde, Bölüm 4.1’de anlatılan TT ya da 2T grafin ile, hesaplama süresi göz önünde bulundurularak, Bölüm 4.3.1, 4.3.2 ve 4.3.3’te incelenen 3/6 İK gevşetilmiş yüzeyler dikkate alınmıştır. LDA için YG ile DD ve HD uygulanan gevşetme sonuçları karşılaştırılmıştır.

Grafin-alttaş sistemi,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  modelinde tanımlanmıştır (Mattausch ve Pankratov 2007). (0001) yüzeyinde TT grafin için bu modelin büyütme doğrultusundan görünümü, Şekil 4.31’de verilmiştir. Süper hücrede, Bölüm 2.4’te anlatıldığı gibi, TT grafin için 8 C atomu ve alttaş için 18 C ile 18 Si atomu bulunmaktadır.

Şekil 4.31(a)'nın sağ tarafında gri bölge yeniden yapılanmamış temiz 6H-SiC(0001)  $1 \times 1$  yüzeyi olup, yeşil bölge de  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$  birim hücreini temsil etmektedir.

Hesaplama sonuçlarının irdelenmesinde grafin (ya da tampon tabakası) atomlarının,  $C_{G1i}$  ( $i=1...8$ ) ve en dıştaki (0001) yüzeyi için  $Si_{A1j}$  ( $j=1...3$ ) ve  $C_{A1j}$  ya da  $(000\bar{1})$  yüzeyi için  $Si_{A6j}$  ve  $C_{A6j}$  atomlarının konumları dikkate alınmıştır. Başlangıçta grafin atomları, yüzeye örgü uyumunu sağlamak için  $b=1.52$  Å olacak şekilde yerleştirilip grafin birim hücresi %7.88 gerilmiştir. Gerilmelerin serbest bırakılmaları için tüm grafin atomları ile alttaşın en üstteki 3 İK atomları tamamen serbest bırakılmıştır. Ayrıca, grafin-alttaş ( $d_{GA}$ ) ve grafin tabakaları ( $d_{GG}$ ) arasında ortalama mesafe de göz önüne alınmıştır, Şekil 4.31(b).



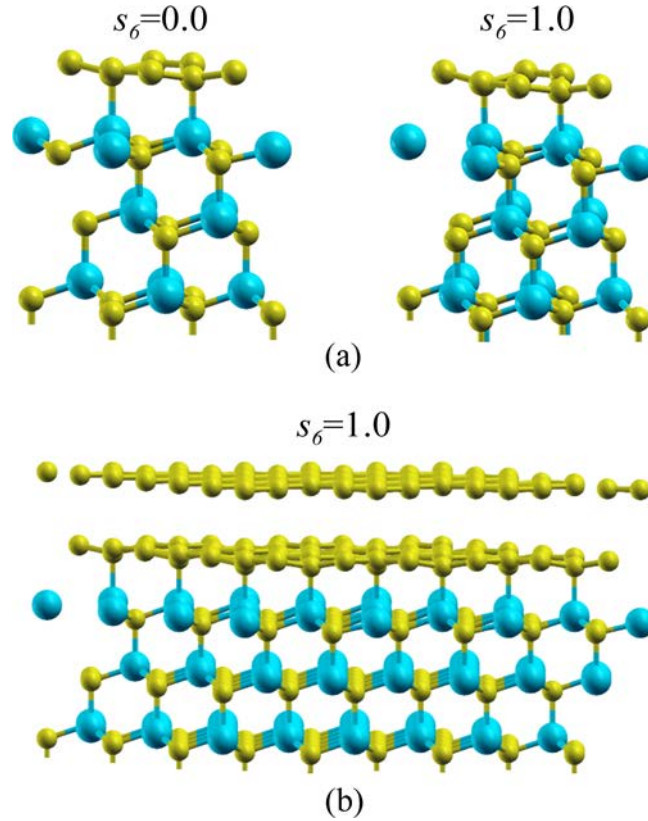
Şekil 4.31. 6H-SiC(0001) yüzeyi ile TT grafinin oluşturduğu  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$  modelinin [0001] (a) ve alttaş-2T grafin yapısının  $[11\bar{2}0]$  (b) doğrultusundan görünümü

Si tarafında grafin bağlanması durumunda ilk C tabakasının tampon özelliği sergilemesi beklendiğinden (Mattausch ve Pankratov 2007, Mattausch ve Pankratov 2008, Varchon vd 2007), bu yüzeyde ilk grafin tabakası en dıştaki Si atomlarından 2.6 Å ve 3.0 Å uzağa konularak sonuçlar karşılaştırılmıştır. İkinci grafin tabakası ise 1. üzerine AB diziliminde,  $d=3.30$  Å mesafesinde konulmuştur. Süper hücreler oluşturulurken vakum aralığı 20 Å olarak alınmıştır.  $(000\bar{1})$  yüzeyinde epitaksiyel

grafin için yukarıdaki yaklaşımlar tekrarlanmıştır. DD uygulanan hesaplarda London  $s_6=0.0$  ve  $1.0$  alınarak bulunan sonuçlar karşılaştırılmıştır.

#### 4.5.1. 6H-SiC(0001) yüzeyinde grafin

(0001) yüzeyinde ilk C tabakasının grafin özellikleri sergilemeyip tampon tabakası oluşturduğu gözlenmiştir, Şekil 4.32(a). İlk C tabakası  $2.6$  ya  $3.0$  Å uzaklıktan bırakıldığında yüzeye yaklaşmakta,  $C_{G12}$  ve  $C_{G17}$  atomları sırasıyla  $Si_{A12}$  ve  $Si_{A13}$  atomları ile karşılıklı yaklaşarak kovalent bağ oluşturmaktadır. Diğer tampon tabakası atomları yüzeye görece daha az yaklaştığından bu tabakada güçlü bükülme gözlenmektedir. Ayrıca, yüzeyde başıboş bağı doyurulmayan  $Si_{A11}$  atomu diğer iki atoma göre yukarı görece az kaymıştır. Bu değişimler, vdW etkileşimlerinin hesaba katılıp katılmamasından bağımsız gözlenmiştir. Grafin-(0001) alttaş sistemi için gevşetmeler sonrası geometrik parametreler Çizelge 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.32. 6H-SiC(0001) yüzeyinde TT (a) ve 2T (b) epitaksiyel grafin için DD ile LDA gevşetme sonrası atom konumları



Tampon tabakası alttaştan ortalama olarak 2.23 Å uzakta olup 0.27 Å ( $0.11a_G$ ,  $a_G$ : grafin örgü sabiti) büyüklüğünde önemli bir bükülme sergilemektedir, Çizelge 4.5. Bu sonuçlar, Mattausch ve Pankratov (2007 ve 2008) tarafından bildirilen 2.58 Å uzaklığına yakın olup, aradaki farkın ortalama uzaklık hesaplama yöntemindeki farklılıktan kaynaklandığı düşünülmektedir. Alttaşa C atomları ile bağ yapan Si atomlarının bağıl yer değiştirmesi de görece büyük olup, ilk İK'nın önemli ölçüde deforme olduğunu göstermektedir. Bu atomlar için C-Si bağ uzunluğu, 1.96 Å olarak hesaplanmış olup, yöntemler arasında uyumludur. Bu gözlemler,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  modelinde grafitik ilk C tabakasının tampon tabakası olduğu tezini güçlendirmektedir. Bu, Bölüm 2.4'te anlatılan gerçekçi  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$  modelinde elde edilen deneysel sonuçlarla uyumludur.

Çizelge 4.5. Grafin-6H-SiC(0001) alttaş sisteminde farklı yöntemlerle  $s_6=1.0$  için hesaplanan geometrik parametreler. DD uygulanan hesaplarda parantez içindeki değerler,  $s_6=0.0$  durumunda belirlenen değerlerdir

	Yalın Gevşetme	Dipol Düzeltmesi	H ile Doyurma
$\Delta z_{SiA11-SiA12}$ (Å)	0.26	0.26 (0.23)	0.22
$\Delta z_{SiA12-CG12}$ (Å)	1.96	1.96 (1.97)	1.95
$\Delta z_{SiA13-CG17}$ (Å)	1.96	1.96 (1.97)	1.96
$d_{GA}$ (Å)	2.23	2.23 (2.22)	2.20
$\Delta z_{G1}$ (Å)	0.27	0.28 (0.27)	0.27
$d_{GG}$ (Å)	3.03	3.02 (3.39)	3.04
$\Delta z_{G2}$ (Å)	0.02	0.02 (0.02)	0.006
$b_{G1-min}$ (Å)	1.47	1.47 (1.47)	1.48
$b_{G1-max}$ (Å)	1.60	1.60 (1.60)	1.60
$\theta_{G1-min}$ (°)	117.08	117.07 (117.10)	117.32
$\theta_{G1-max}$ (°)	119.44	119.44 (119.46)	119.52

Tampon tabakasında bükülmeler, bu tabakadaki C atomları arasında farklı bağ uzunluklarını beraberinde getirmektedir. Si ile bağ yapan  $C_{G12}$  ve  $C_{G17}$  atomlarının diğer C atomları ile yaptıkları bağ uzunlukları 1.60 Å olarak hesaplanırken,  $C_{G13}$  ile  $C_{G14}$  ve  $C_{G15}$  ile  $C_{G16}$  arasındaki bağ uzunlukları da 1.46 Å değer olarak grafitteki uzunluğa

yaklaşmaktadır. Tampon tabakasındaki bükülme, grafinde  $120^\circ$  olan komşu bağlar arasındaki açıları değiştirmektedir.  $s_6=1.0$  iken DD uygulanan gevşetmelerde  $\theta_{G1-\min}$  değeri  $117.07^\circ$  ölçülmüştür. Diğer yaklaşımlarla elde edilen sonuçlar da benzerdir, Çizelge 4.5.

Yüzey modelini oluşturmak için grafinin gerilmesi, sistemde elastik enerji artışına neden olmaktadır. Bu enerji, grafin ve ilk 3 İK alttaş atomlarının her üç boyutta serbest bırakılmasıyla alttaşın dondurulan atomlarına doğru gevşemelerle serbest bırakılmaktadır. Bölüm 4.3.1’de yüzey modeli oluşturulurken, serbest bırakılan atomların  $xy$  düzleminde kaymalarının ihmal edilebilir düzeyde olduğu belirtilmişti. Grafin-alttaş sisteminde ise, ilk İK’da 0.2-0.3 pm kadar kaymalar belirlenmiştir. Kaymalar, gevşetilen 3. İK’da sıfıra gitmektedir. 3. İK’da  $z$  ekseninde kaymalar ise 0.5-0.6 pm düzeyine inmektedir. 2T grafin için gevşetme sonrası görünüm, Şekil 4.32(b)’de gösterilmiş olup, 2. ve 3. İK’larda yüzey periyodikliği korunmaktadır.

(0001) yüzeyine ikinci C tabakası konulduğunda bu tabaka, tampon tabakasından  $s_6=0.0$  ve 1.0 için ortalama olarak sırasıyla 3.39 Å ve 3.02 Å uzaklıkta dengeye gelmektedir, Çizelge 4.5. Bu değerler Bölüm 4.1’de belirtilen değerlerle uyumludur. İkinci tabakada dalgalanmalar da 2.0 pm gibi küçük genliklere inmektedir. Bu sonuçlar, (0001) yüzeyinde ikinci karbon tabakasının TT grafin gibi davrandığını göstermektedir.

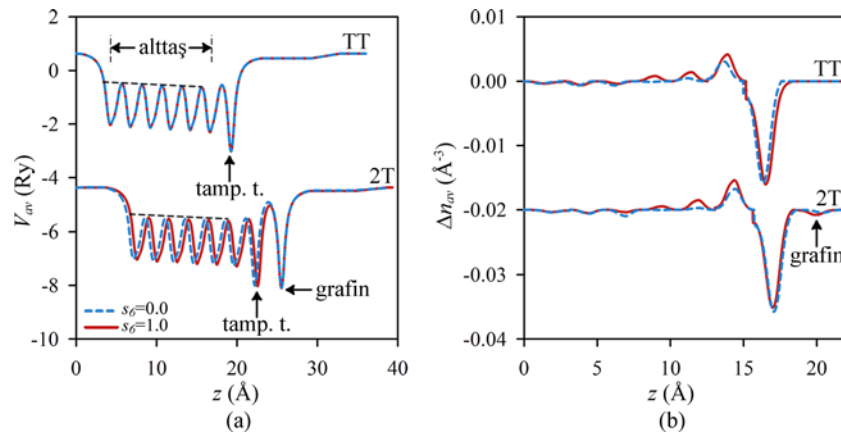
Grafin ve alttaşta ilk 3 İK’daki gevşetmeler, gerilmelerin dondurulan atomlara doğru kaymasına, bu atomlarda Bölüm 4.3’te  $2.0 \times 10^{-4}$  Ry/Bohr’a kadar indirilen Hellmann-Feynman kuvvetlerinin  $2.0 \times 10^{-2}$  Ry/Bohr gibi değerlere çıkmasına neden olmaktadır. DD uygulandığında, atomların serbest bırakılıp gerilmelerin aşağı yayılmasıyla elastik enerjide grafin birim hücresi başına 0.64 eV kadar azalma belirlenmiştir.

Grafin-alttaş sisteminin kararlı olması için, bağlanma enerjisinin elastik enerjiden büyük olması gerekmektedir. Grafin birim hücresi başına bağlanma enerjisi,

$$E_B = \frac{1}{4} [E_{GA} - 4E_G - 3E_S] \quad (4.2)$$

şeklinde hesaplanabilir. Burada  $E_G$  yalıtılmış grafin için,  $E_S$  de yalıtılmış yüzeyde 3/6 İK gevşetme sonucu elde edilen toplam enerjidir. (0001) yüzeyinde TT için  $E_B$ ,  $s_\sigma=0.0$  ve 1.0 durumlarında sırasıyla 0.90 eV ve 2.95 eV olmaktadır.

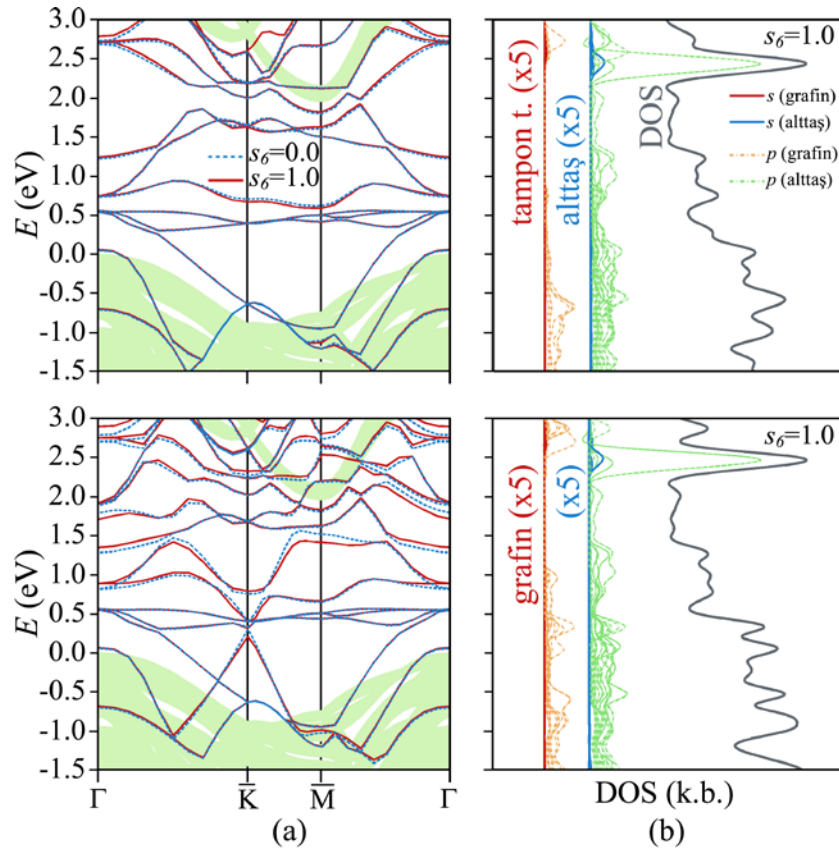
TT ve 2T epitaksiyel için potansiyel profili ile yük yoğunluğundaki değişimler, Şekil 4.33'te verilmiştir. Yük yoğunluğu değişim hesapları, Bölüm 4.3.2'de yapılan DD uygulanan yüzey hesabı sonuçlarıyla karşılaştırılarak elde edilmiştir. (0001) yüzeyinde TT ve 2T grafin için  $D_0$  değerleri sırasıyla  $1.17 \times 10^{-2}$  e.Å ve  $2.57 \times 10^{-2}$  e.Å olarak ölçülmüştür. Bu değerlerin Bölüm 4.3.2'de belirtilen değerlerin yaklaşık olarak sırasıyla 1/5'i ve 1/3'ü kadar olmalarına rağmen yüzey polarlığının varlığı, grafin-alttaş sisteminin doğru tanımlanması için DD uygulanmasını gerektirmektedir. DD uygulanıp yapı gevşetildiğinde, sırasıyla  $D=3.29 \times 10^{-1}$  e.Å ve  $2.33 \times 10^{-1}$  e.Å değerleri hesaplanmıştır. Grafin-alttaş sisteminde gevşetme ile dipol momentinde gözlenen bu belirgin artış, alttaş ile tampon tabakası arasında yük akışının sonucudur. Şekil 4.33(b), elektron akışının tampon tabakasından alttaşa doğru olduğunu göstermektedir. Grafin özelliği sergileyen ikinci tabaka yüzeyden yalıtılmıştır ve Şekil 4.33(b)'de ok ile gösterilen  $\Delta n_{av}$  küçüktür.



Şekil 4.33. 6H-SiC(0001) yüzeyinde TT ve 2T epitaksiyel grafin için DD uygulanan LDA gevşetme hesaplarından elde edilen potansiyel profili (a) ve ortalama yük yoğunluğu değişimi (b). 2T grafin için  $V_{av}$  ve  $\Delta n_{av}$  değerleri, görsel kolaylık için, sırasıyla 5.0 Ry ve  $0.02 \text{ \AA}^{-3}$  aşağı kaydırılmıştır

Yukarıda belirtilen dipol momentlerine karşılık gelen  $\Delta V$  değerleri sırasıyla -2.21 eV ve -1.56 eV olup bu eğim, Şekil 4.33(a)'da eğimli kesikli çizgi ile temsil edilmektedir.  $V_{av}(z)$  pik yükseklikleri, Şekil 4.13'te olduğu gibi doğrusal değişim sergilemektedir. Şekil 4.33(a)'da ayrıca  $s_6=0.0$  ve 1.0 durumlarında potansiyel profillerinin TT grafin için uyumlu olup, 2T grafinde küçük farklar olduğu belirlenmiştir.

TT ve 2T epitaksiyel grafin için DD uygulanan LDA gevşetme hesaplarından elde edilen band aralığı etrafında band yapısı ve durum yoğunluğu (DOS) grafikleri Şekil 4.34'te verilmiştir. Şekil 4.34(a)'nın üst kısmında, band aralığı içinde DBM ve iletim bandı minimumu (İBM) yakınlarında yerleşen bandlar dikkati çekmektedir.



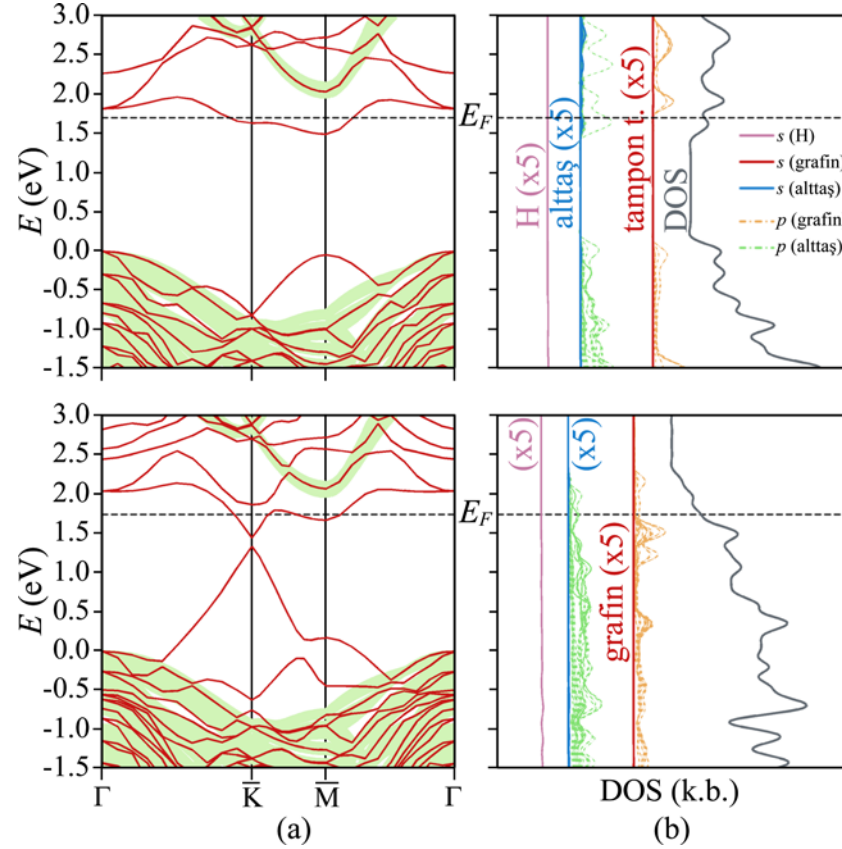
Şekil 4.34. DD uygulanarak 3/6 İK gevşetilen 6H-SiC(0001) yüzeyinde TT (üst) ve 2T (alt) grafin için band yapıları (a) ve  $s_6=1.0$  durumunda DOS (b) grafikleri. (a)'daki yeşil bölgeler yığımsal yapı bandlarını temsil ederken, (b)'deki sürekli ve kesikli çizgiler sırasıyla  $s$  ve  $p$  durumlarına karşılık gelmektedir. Görsel kolaylık amacıyla, (b)'de grafin ve alttaşın DOS'a katkıları 5 ile çarpılmış, eğriler birbirlerine göre ötelenmiştir

0.5 eV etrafındaki bandlar, Şekil 4.25 ve Şekil 4.26’da görülen bandlar ile uyumlu olup, başıboş bağları bulunan  $\text{Si}_{\text{A11}}$  ve  $\text{C}_{\text{A61}}$ ,  $\text{C}_{\text{A62}}$ ,  $\text{C}_{\text{A63}}$  atomlarının  $p$  durumlarından kaynaklanmaktadır. Bu durum, Şekil 4.34(b)’ni üst kısmındaki DOS grafiğinde görülmektedir. Grafikte band aralığı içindeki durumlara tampon tabakası C atomlarından katkı gelmediği görülmektedir. 1.5 eV etrafında yerleşen bandlar da yine alttaş atomlarının  $p$  durumlarından kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.34’te  $s_6=0.0$  ve 1.0 durumları için hesaplanan bandlar önemli ölçüde örtüşmektedir. Bu durum, LDA hesaplarında dağılım etkileşimlerinin değiş-tokuş ve korelasyon potansiyel hesaplarında yapılan hataların birbirini götürmesinden dolayı uzun erimli dağılım etkileşimlerinin dolaylı olarak betimlenmesinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.34’ün alt kısmında 2T grafin için üst kısımdaki alttaş bandlarının yanı sıra, grafin tabakasından ( $\text{C}_{\text{G21}}\dots\text{C}_{\text{G28}}$ ) kaynaklanan ve alttaş bandları ile örtüşen bandlar mevcuttur. Bu bandlar,  $E_D\sim 0.3$  eV etrafında  $\bar{\text{K}}$  noktası yakınlığında doğrusal değişip, Şekil 2.3(c)’deki sıkı bağlanma yöntemi ile hesaplanan band yapısı ile uyumludur. Şekil 4.34(b)’deki DOS grafikleri karşılaştırıldığında,  $E_D$  etrafında DOS’a alttaş atomlarından katkıların önemli değişim sergilemediği, 2T grafin için  $\text{C}_{\text{G21}}\dots\text{C}_{\text{G28}}$  atomlarının  $p$  durumlarından katkıların belirginleştiği görülmektedir. Bu durum, 2. karbon tabakasının grafin özelliği sergilediğini doğrulamaktadır.

6H-SiC(0001) yüzeyinde  $\text{C}_{\text{A61}}$ ,  $\text{C}_{\text{A62}}$  ve  $\text{C}_{\text{A63}}$  atomlarının başıboş bağları H ile doyurulup epitaksiyel grafin konulduğunda elde edilen band yapıları ve DOS grafikleri Şekil 4.35’te görülmektedir. Şekil 4.35(a) ve Şekil 4.34(a)’nın üst kısımlarının karşılaştırılması, HD uygulamanın ilgili atomlardan gelen yüzey durumlarını değerlik ya da iletim bandına doğru iterek band aralığında ortadan kaldırdığını göstermektedir. Şekil 4.35(a)’nın üst kısmında TT grafin için  $E_F$  IBM’na yakındır ve Şekil 4.31(a)’da başıboş bağı tampon tabakası karbon atomlarınca doyurulmayan  $\text{Si}_{\text{A11}}$  atomundan kaynaklanan band,  $E_F$  etrafında dağılım göstererek yüzeye metalik özellik kazandırmaktadır.

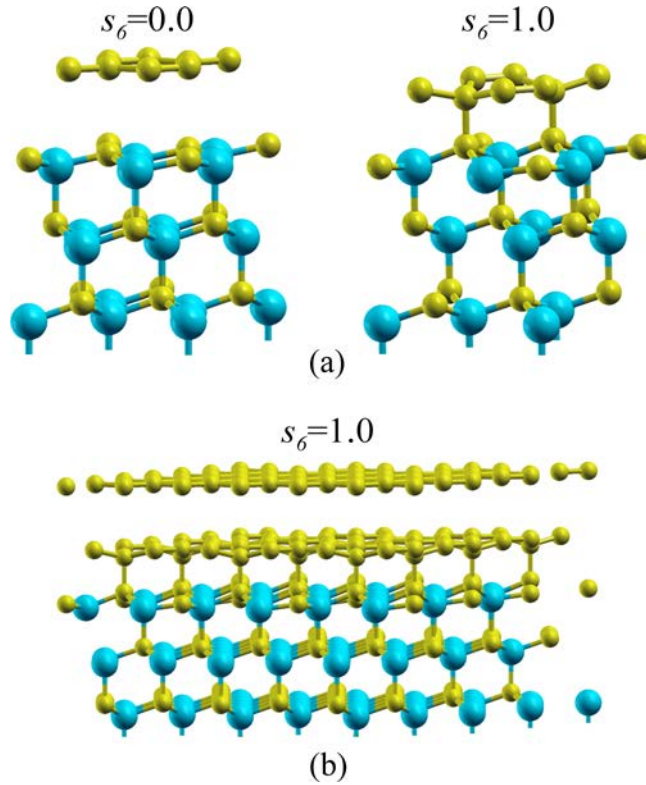


Şekil 4.35. HD uygulanarak 3/6 İK gevşetilen 6H-SiC(0001) yüzeyinde TT (üst) ve 2T (alt) grafin için band yapıları (a) ve  $s_0=1.0$  durumunda DOS (b) grafikleri. (a)'daki yeşil bölgeler yığımsal yapı bandlarını temsil ederken, (b)'deki sürekli ve kesikli çizgiler sırasıyla  $s$  ve  $p$  durumlarına karşılık gelmektedir. Görsel kolaylık amacıyla, (b)'de grafin ve altaşın DOS'a katkıları 5 ile çarpılmış, eğriler birbirlerine göre ötelenmiştir. Kesikli çizgiler,  $E_F$ 'nin DBM'na göre konumunu temsil etmektedir

6H-SiC(0001) yüzeyine 2T grafin konulduğunda elde edilen band yapısı Şekil 4.35(a)'nın alt kısmında verilmiştir. 2. karbon tabakasının konulmasıyla TT grafin band yapısına benzer özellikler kazanılmaktadır. 2T grafin için  $E_F$ ,  $E_D$ 'ye göre 0.40 eV yukarı kaymış olup, n-tipi katkılama söz konusudur. Ayrıca, altaş etkisiyle 0.13 eV genişliğinde band aralığı oluşurken bu değer, Zhou vd (2007) tarafından bildirilen deneysel değer yarısı kadardır. 2T grafin için elde edilen bandlar, doyurulan başıboş bağ bandlarının band aralığı dışına itilmesi nedeniyle, Şekil 4.34(a)'nın alt kısmında olduğu gibi bu bandlarla örtüşmemekte, epitaksiyel grafin için Şekil 2.3(c)'dekine benzer band yapısı daha belirgin ortaya çıkmaktadır.

#### 4.5.2. 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) yüzeyinde grafın

(0001) yüzeyinde tüm hesaplar ilk karbon tabakasının yüzeye kovalent bağlı tampon tabakası oluştuğu sonucunu doğururken, (000 $\bar{1}$ ) yüzeyinde vdW etkileşimlerinin hesaba katılıp katılmaması sonuçlarda önemli farklılıklar açmaktadır.  $s_6=0.0$  ve 1.0 için sonuçlar, Şekil 4.36(a)'da verilmiştir. LDA hesaplarında vdW etkileşimleri hesaba katılmadığında ilk karbon tabakası yüzeye kovalent bağ kurmazken, etkileşimlerin hesaba katılması kovalent bağlanma ile sonuçlanmaktadır. İkinci durum, Mattausch ve Pankratov (2007 ve 2008) tarafından yerel spin yoğunluğu yaklaşımını (LSDA) ile vdW etkileşimlerinin açıkça hesaba katılmadığı sonuçlarla uyumludur. Buna karşın Magaud vd (2009), daha gerçekçi karbonca zengin (2 $\times$ 2)<sub>c</sub> modelinde 4H-SiC alttaş için GGA hesaplamaları sonucunda ilk grafın tabakasının yüzeye kovalent bağ yapmayıp serbest grafın özelliği sergilediğini belirtmiştir. Bu sonuçlar, deneysel sonuçlarla ve turbostratik dönme kusurlarını hesaba katan  $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R46.1^\circ$  modelindeki DFT hesap sonuçlarıyla uyumludur (Hass vd 2008a).



Şekil 4.36. 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) yüzeyinde TT (a) ve 2T (b) epitaksiyel grafın için DD uygulanan LDA gevşetme hesapları sonrası atom konumları

(000 $\bar{1}$ ) yüzeyinde  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  grafin-altaş modelinde vdW etkileşimlerinin hesaba katıldığı gevşetmelerde AB diziliminde ikinci grafin tabakası, (0001) yüzeyinde olduğu gibi, serbest TT grafin özelliği sergilemektedir, Şekil 4.36(b). Bu tabakadaki dalgalanmalar 1.0-1.5 pm mertebesinde olmaktadır, Çizelge 4.6.

(000 $\bar{1}$ ) yüzeyinde TT ve 2T epitaksiyel grafin için gevşetmeler sonrası geometrik parametreler, Çizelge 4.6’da verilmiştir. DD uygulanan gevşetmelerde,  $s_6=1.0$  için hem altaşın hem de tampon tabakasının (0001) yüzeyindeki duruma göre daha büyük dalgalanmalar sergilediği görülmektedir. Tampon tabakasında  $\Delta z_{G1}$ , 0.37 Å’a çıkmakta olup, altaş içinde  $C_{G12}$  ve  $C_{G17}$  atomlarıyla bağ yapan ve yapmayan atomlar arasındaki yükseklik farkı da 0.45 Å olarak hesaplanmıştır. Tampon tabakasında bükülmeler sonrası bağlar arasındaki minimum açı 115.03° olarak ölçülmüştür. Tampon tabakası ile altaş arasındaki ortalama mesafe de 2.02 Å’e düşmektedir.

Çizelge 4.6. Grafin-6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) altaş sisteminde farklı yöntemlerle  $s_6=1.0$  için hesaplanan geometrik parametreler. DD uygulanan hesaplarda parantez içindeki değerler,  $s_6=0.0$  durumunda belirlenen değerlerdir

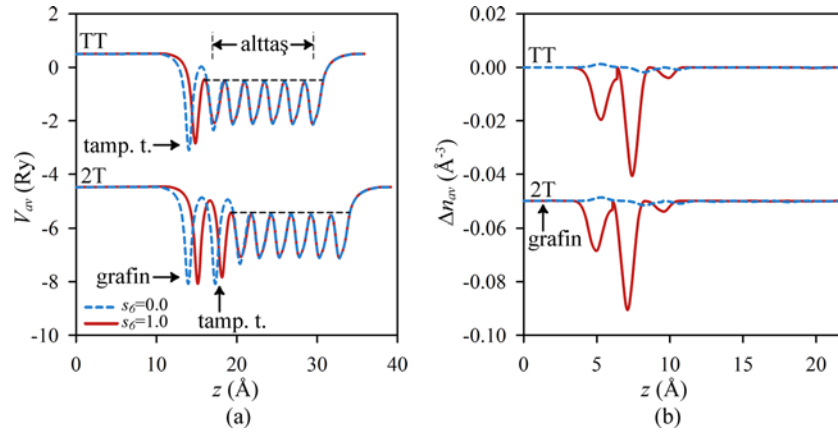
	Yalın Gevşetme	Dipol Düzeltmesi	H ile Doyurma
$\Delta z_{CA61-CA62}$ (Å)	0.45	0.45 (0.02)	0.46
$\Delta z_{CA62-CG12}$ (Å)	1.61	1.61 (1.52)	1.61
$\Delta z_{CA63-CG17}$ (Å)	1.61	1.61 (1.52)	1.61
$d_{GA}$ (Å)	2.03	2.02 (2.94)	2.02
$\Delta z_{G1}$ (Å)	0.37	0.37 (0.02)	0.36
$d_{GG}$ (Å)	3.12	3.11 (3.37)	3.12
$\Delta z_{G2}$ (Å)	0.015	0.016 (0.011)	0.015
$b_{G1-min}$ (Å)	1.46	1.46 (1.52)	1.46
$b_{G1-max}$ (Å)	1.63	1.63 (1.52)	1.63
$\theta_{G1-min}$ (°)	115.03	115.22 (119.98)	115.32
$\theta_{G1-max}$ (°)	119.14	119.27 (119.97)	119.10



$s_6=0.0$  iken, serbest grafin gibi davranan ilk tabakada dalgalanmalar 2.0 pm'ye kadar düşmektedir. Bu tabakada bağ uzunluğu, sistemin serbest bırakıldığı andaki 1.52 Å değerinde kalmaktadır. Grafin-alttaş mesafesi de 2.94 Å olarak ölçülmüştür.

LDA hesaplarında vdW etkileşimleri hesaba katıldığında gözlenen yüzeye kovalent bağlanma, hesaplama yönteminin doğası ve C atomlarının vdW yarıçapları ( $r_0=1.45$  Å) ile ilişkilidir. LDA hesapları aşırı bağlanma eğilimi gösterirken, C atomları serbest bırakıldıklarında aralarındaki mesafe çekici etkileşim bölgesinde kalmaktadır ve bu durum, daha da sıkı bağlanmaya yol açmaktadır.

DD uygulanan LDA hesaplarında (000 $\bar{1}$ ) grafin-alttaş sisteminde potansiyel profili ve gevşetmeler sonrası yük yoğunluğu değişimleri, Şekil 4.37'de verilmiştir. Bu yüzeyde hesaplarda TT ve 2T grafin için dipol momenti sırasıyla,  $D_0=1.63\times 10^{-2}$  e.Å ve  $2.99\times 10^{-2}$  e.Å olarak belirlenmiştir. Bu değerler, gevşetmeler sonrası  $D=1.84\times 10^{-2}$  e.Å ve  $D=2.05\times 10^{-2}$  e.Å olmaktadır. Karşılık gelen  $\Delta V$  değerleri ise sırasıyla 0.14 eV ve 0.12 eV olmaktadır. Bu fark, (0001) yüzeyindeki durumla karşılaştırıldığında oldukça düşük olup, Şekil 4.37(a)'da güçlkle seçilmektedir.

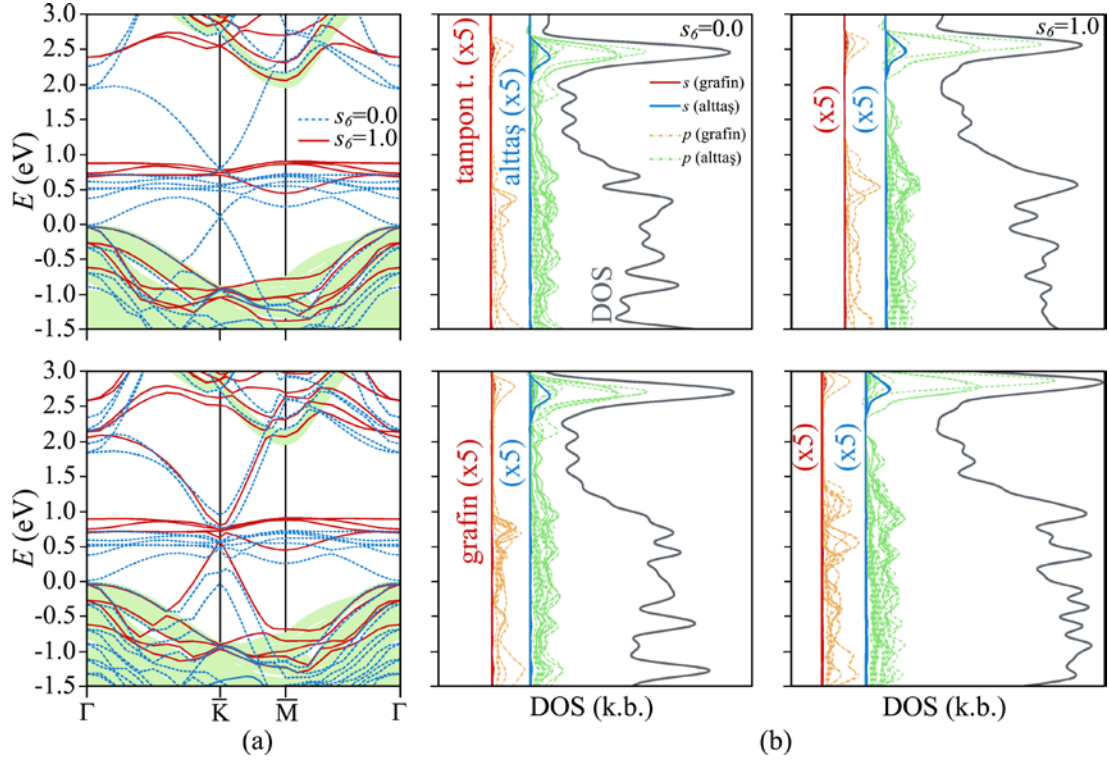


Şekil 4.37. 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) yüzeyinde TT ve 2T epitaksiyel grafin için DD uygulanan LDA gevşetme hesaplarından elde edilen potansiyel profili (a) ve ortalama yük yoğunluğu değişimi (b). 2T grafin için  $V_{av}$  ve  $\Delta n_{av}$  değerleri, görsel kolaylık için, sırasıyla 5.0 Ry ve  $0.05 \text{ \AA}^{-3}$  aşağı kaydırılmıştır

Şekil 4.37(a)'daki potansiyel profilleri alttaş bölgesinde iki  $s_6$  değeri için uyumlu iken, grafin tabakalarına gelindiğinde farklar ortaya çıkmaktadır. Yaklaşımlar arasındaki

farklar ayrıca, Şekil 4.37(b)'deki yük yoğunluğu değişimlerinde de görülmektedir.  $s_6=0.0$  iken grafın tabakaları ile alttaş arasında önemli yük akışı gözlenmezken, 1.0 değerinde hem tampon tabakasında hem de ilk yüzey  $\bar{\Gamma}$ 'nda negatif elektron yük yoğunluğu değişimleri gözlenmektedir.

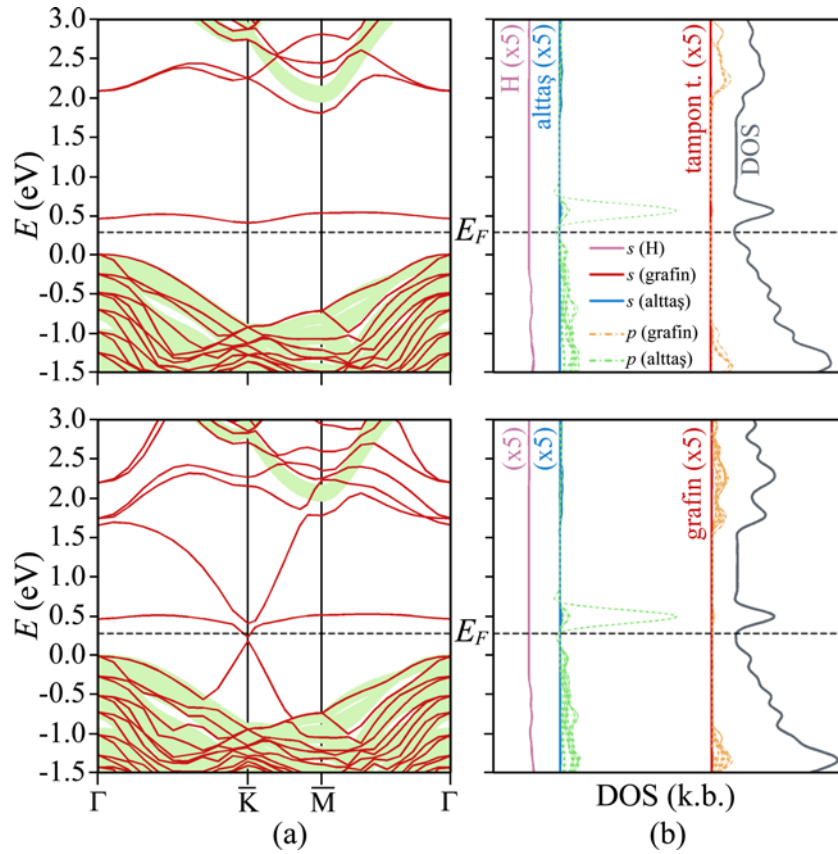
C ile sonlanan  $(000\bar{1})$  yüzeyinde TT ve 2T grafın için DD uygulanan gevşetme hesaplarından elde edilen band yapısı ve DOS grafikleri sırasıyla Şekil 4.38(a) ve (b)'de verilmiştir. Şeklin üst kısmında, TT grafında  $s_6=1.0$  için kırmızı sürekli çizgilerle gösterilen bandlar, alttaş atomlarının  $p$  durumlarından kaynaklanmaktadır. Bu bandlar, Şekil 4.34(a)'nın üst kısmındaki bandlarla uyumludur. Bu durumda Şekil 4.34(a)'daki 1.5 eV etrafındaki bandlar, C atomlarının başboş bağlarının doyurulmasıyla İBM'na doğru kaymıştır.  $s_6=0.0$  için TT grafın bandları,  $E_D \sim 0.3$  eV etrafında Şekil 4.34(a)'nın alt kısmında 2T grafın için görülen bandlara benzemekte,  $\bar{K}$  noktası etrafında doğrusal değişim göstermektedir. Şekil 4.38(b)'de verilen durum yoğunlukları,  $s_6=0.0$  için ilk tabakanın grafın özelliği sergilediğini doğrulamaktadır.



Şekil 4.38. DD uygulanarak  $3/6$   $\bar{\Gamma}$  gevşetilen 6H-SiC  $(000\bar{1})$  yüzeyinde TT (üst) ve 2T (alt) grafın için band yapıları (a) ile  $s_6=0.0$  (sol) ve 1.0 (sağ) durumunda DOS grafikleri (b).

2T grafin için vdW etkileşimleri hesaba katıldığında Dirac konisi, Şekil 4.38(a)'nın alt kısmında ortaya çıkmaktadır. Bu etkileşimler hesaba katılmadığında ise, grafin bandlarında Şekil 2.16(b)'deki gibi çatallanma ortaya çıkmaktadır. Bu durumda 2T grafin AB diziliminde serbest grafin elektronik özellikleri taşımaktadır.

6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) yüzeyinde Si<sub>A11</sub>, Si<sub>A12</sub> ve Si<sub>A13</sub> atomlarının başboş bağları H ile doyurulduğunda TT ve 2T epitaksiyel grafin için  $s_6=1.0$  durumunda elde edilen band yapıları ve DOS grafikleri Şekil 4.39'da verilmiştir.



Şekil 4.39. HD uygulanarak 3/6 İK gevşetilen 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) yüzeyinde TT (üst) ve 2T (alt) grafin için band yapıları (a) ve  $s_6=1.0$  durumunda DOS (b) grafikleri. (a)'daki yeşil bölgeler yığılma yapı bandlarını temsil ederken, (b)'deki sürekli ve kesikli çizgiler sırasıyla  $s$  ve  $p$  durumlarına karşılık gelmektedir. Görsel kolaylık amacıyla, (b)'de grafin ve altaşın DOS'a katkıları 5 ile çarpılmış, eğriler birbirlerine göre ötelenmiştir. Kesikli çizgiler,  $E_F$ 'nin DBM'na göre konumunu temsil etmektedir

Şeklin üst kısmında TT grafin için band aralığında kalan tek yüzey durumu, Şekil 4.36(a)'daki tampon tabakası karbon atomlarınca doyurulmayan  $C_{A61}$  atomunun başıboş  $p$  durumundan kaynaklanmaktadır. Bu durumda  $E_F$ , DBM ile  $C_{A61}$  yüzey durumu arasında yer almaktadır ve tampon tabakasının oluştuğu grafin-6H-SiC ( $000\bar{1}$ ) alttaş sistemi yarıiletken özellik sergilemektedir. ( $000\bar{1}$ ) yüzeyine 2T grafin konulduğunda, Şekil 4.35(a)'nın alt kısmında ortaya çıkan grafin Dirac konisi,  $C_{A61}$  yüzey durumu ile örtüşmektedir, Şekil 4.39(a). Bu durumda, band aralığı genişliği ve n-tipi katkılama miktarı, ( $0001$ ) yüzeyi için belirtilen değerlere göre azalmaktadır.

## 5. SONUÇ

Grafine dayalı nano-malzeme ve nano-aygıt tasarımı için 6H-SiC{0001} yüzeylerinde epitaksiyel büyütülmüş 1 ya da 2 tabaka grafin için grafin-yüzey etkileşimleri DFT kapsamında hesaplamalarla incelenmiştir. Grafinin yapısal özelliklerinin incelenmesine yönelik LDA ve GGA hesaplamalarında deneysel C-C bağ uzunluğu olan 1.42 Å'a yakın sonuçlar bulunmuştur. AA ve AB dizilimlerinde grafin tabakaları arası mesafe hesaplarında ise, GGA hesaplarında bir kararlı uzaklık bulunamamış olup, LDA hesaplarında sırasıyla 3.58 Å ve 3.31 Å değerleri bulunmuştur. Her iki yaklaşım da vdW etkileşimlerini açık biçimde içermezken, LDA hesaplarında hataların bir birlerini yok etmesi, bu etkileşimlerin hesaba katıldığı yaklaşımlara yakın sonuçlar eldesine olanak vermektedir.

TT grafin band yapısı hesaplarında  $E_D$  ve  $E_F$  ile çakışmış, 1. BB sınırında K noktası etrafında beklenen doğrusal değişim gözlenmiştir. AA ve AB dizilimindeki serbest grafin tabakaları arasında vdW türü etkileşimler olduğu, elektronik bandların  $E_F$  civarında çatallandığı, sırasıyla 40 meV ve 20 meV kadar küçük band aralığı oluştuğu gözlenmiştir.

6H-SiC kristal yapısının doğru tanımlanmasında atomik gevşetmelerin göz ardı edilemeyeceği belirlenmiştir. Birim hücredeki tüm atomların her üç boyutta serbest bırakılıp gevşetilmesiyle uygulanan geometri optimizasyonu, İK içi ve İK'lar arası mesafelerde ideal yapıya göre 1-2 pm genlikli değişimler ortaya çıkarmıştır. 3. mertebe BM eğrisi uydurma, örgü parametrelerinin ve elastik sabitlerin literatürle uyumlu olduğunu göstermiştir. 6H-SiC'nin 2.10 eV genişliğinde band aralığı sergileyen yarı iletken olduğu sonucuna varılmıştır.

6H-SiC{0001} yüzeylerinin betimlenmesi için yürütülen gevşetme hesaplarında yüzeydeki yük birikiminden dolayı dipol düzeltmesi uygulanması zorunluluğu görülmüş, dipol düzeltmesi ile yapılan gevşetmelerde yüzey atomlarında yer değiştirmelerin yüzey sınırına en yakın ikili katmanlarda önemli ölçüde büyük olduğu gözlenmiştir. Gevşetme miktarının yüzeyden içeri gidildikçe hızla azaldığı,

sönümlenme hızının C tarafından başlayan gevşetmelerde daha büyük olduğu belirlenmiştir. Si tarafından başlayan gevşetmelerde yer değiştirmelerin sönümlenmesi 6 İK'a kadar gidebildiğinden 6H-SiC{0001} yüzeylerinin doğru tarifi için en az 12 İK kalınlığında yüzeye 6 İK derinliğinde gevşetme uygulanmasının ve uygulanan gevşetmelerde dipol düzeltmesinin gerekliliği sonucuna varılmıştır. Ancak, 6 İK kalınlığındaki yüzeyde ilk 3 İK'ı gevşetmenin 6/12 İK'lık gevşetmelere yakın sonuçlar vermesi, grafin-altaş sisteminde 3/6 İK gevşetilmiş yüzey modelinin iyi bir yaklaşımdır olduğunu ortaya çıkarmıştır. Yüzeyin gevşetilmeyen tarafında başıboş bağların hidrojenle doyurulduğu hesaplamalarda sönümlenme davranışının dipol düzeltmeli hesaplara göre daha yavaş olduğu görülmüştür. Spin kutuplanması göz önünde bulundurularak yapılan hesaplamalarda en dıştaki atomlarının gevşetmelerinin önemli ölçüde azaldığı belirlenmiştir.

6H-SiC{0001} yüzey band yapısı hesaplarında dipol düzeltmesi ile bulunan yüzey durumlarının band aralığı içinde  $E_F$  etrafında konumlanarak yapıya metalik özellik kazandırdığı belirlenmiştir. Başıboş bağların hidrojenle doyurulması durumunda ise en dıştaki Si ve C atomlarından gelen yüzey bandlarından birinin kaybolduğu gözlenmiştir. Spin kutuplanmalı hesaplamalarda aşağı ve yukarı spin durumlarının  $E_F$  etrafında bir birinden ayrılıp yüzeyin yarı iletken olduğu görülmüştür.

6H-SiC(0001) yüzeyine grafin bağlandığında ilk grafin tabakasının grafin özelliklerini kaybedip tampon görevi yaptığı, buna karşın grafin özelliğinin ikinci grafin tabakasının eklenmesiyle geri kazanıldığı gözlenmiştir. Bu yüzeyde,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  yeniden yapılanması için tampon tabakasındaki iki C atomu ile bunların hemen altındaki Si atomları arası mesafe, Si-C kovalent bağ uzunluğu olan 1.89 Å'a yakın ölçülmüştür. Bu katmanda ayrıca, büyütme doğrultusunda 0.25 Å ölçeğinde dalgalanmalar belirlenmiştir. Bu yüzeyde AB diziliminde yerleştirilen ikinci grafin tabakası ile tampon tabakası arasında bu dizilimdeki mesafeye uygun 3.39 Å uzaklık belirlenmiştir. van der Waals etkileşimleri hesaba katıldığında tabakalar arası mesafe 3.02 Å'a inmektedir. İkinci grafin tabakasında büyütme doğrultusunda dalgalanmaların ihmal edilebilir düzeyde olduğu belirlenmiştir.

(000 $\bar{1}$ ) yüzeyinde büyütülen grafin için vdW etkileşiminin hesaba katılıp katılmamasına bağlı olarak oldukça farklı sonuçlar gözlenmiştir. vdW etkileşimleri hesaba katılmadığında, her iki grafin tabakası da düzlemselliklerini, alttaş ile ve birbirleriyle olan mesafelerinin korumuştur. İlk grafin tabakası ile alttaş C atomları arasında 2.94 Å, AB diziliminde yerleştirilen ikinci tabaka ile ilk tabaka arasında da 3.37 Å uzaklık belirlenmiştir. vdW etkileşimleri hesaba katıldığında ise, ilk grafin tabakası ile alttaş C atomları arasında kovalent bağ gözlenmiş, alttaş-grafin ortalama uzunluğunun 2.02 Å'a düştüğü belirlenmiştir. Bu sonuçların yalın ve dipol düzeltmeli gevşetmeler ile H ile doyurma uygulayarak gevşetmeler arasında uyumlu olduğu gözlenmiştir.

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  grafin-alttaş modelinde band yapıları, (0001) tarafında TT grafin büyütüldüğünde alttaş band yapısına benzemekte, 2. grafin tabakasının yerleştirilmesiyle doğrusal grafin bandları elde edilmektedir. (000 $\bar{1}$ ) yüzeyinde vdW etkileşimleri hesaba katıldığında aynı sonuçlar elde edilirken, bu etkiler hesaba katılmadığında grafin tabakalarının serbest grafin tabakaları gibi davrandığı belirlenmiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- ABERGEL D. S. L., RUSSELL A. and FAL'KO V. I. 2007. Visibility of graphene flakes on a dielectric substrate. *Applied Physics Letters*, 91: 063125.
- ADDOU R., DAHAL A., SUTTER P. and BATZILL M. 2012. Monolayer graphene growth on Ni(111) by low temperature chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 100 (2): 021601.
- DE ANDRES P. L., RAMÍREZ R. and VERGÉS J. A. 2008. Strong covalent bonding between two graphene layers. *Physical Review B*, 77 (4): 045403.
- ANG P. K., WANG S., BAO Q., THONG J. T. L. and LOH K. P. 2009. Direct Synthesis of Lithium-Intercalated Graphene for Electrochemical Energy Storage Application. *ACS Nano*, 3 (11): 3587-3594.
- ASHCROFT N. W. and MERMIN N. D. 1976. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Philadelphia, 826 ss.
- AVOURIS P. 2010. Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices. *Nano Letters*, 10: 4285-4294.
- BARONE V., CASARIN M., FORRER D., PAVONE M., SAMBI M. and VITTADINI A. 2008. Role and Effective Treatment of Dispersive Forces in Materials: Polyethylene and Graphite Crystals as Test Cases. *Journal of Computational Chemistry*, 30 (6): 934-939.
- BASSETT W. A., WEATHERS M. S., WU T. C. and Holmquist T. 1993. Compressibility of SiC up to 68.4 GPa. *Journal of Applied Physics*, 74 (6): 3824-3826.
- BENGTSSON L. 1999. Dipole correction for surface supercell calculations. *Physical Review B*, 59 (19): 12301-12304.
- BERGER C., SONG Z., LI T., LI X., OGBAZGHI A. Y., FENG R. vd. 2004. Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (52): 19912-19916.
- BERGER C., SONG Z., LI T., WU X., BROWN N., NAUD C. vd. 2006. Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene. *Science*, 312 (5777): 1191-1196.
- BIRCH F. 1947. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Physical Review*, 71 (11): 809-824.
- BLAKE P., HILL E. W., CASTRO NETO A. H., NOVOSELOV K.S., JIANG D., YANG R. vd. 2007. Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, 91: 063124.
- BOLOTIN K. I., SIKES K. J., JIANG Z., KLIMA M., FUDENBERG G., HONE J., vd. 2008. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146: 351-355.
- BONACCORSO F., SUN Z., HASAN T. and FERRARI A. C. 2010. Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*, 4: 611-622.
- BOROVIKOV V. and ZANGWILL A. 2009. Step bunching of vicinal 6H-SiC{0001} surfaces. *Physical Review B*, 79 (45): 245413.
- CAI W., MOORE A. L., ZHU Y., LI X., CHEN S., SHI L. and RUOFF R. S. 2010. Thermal Transport in Suspended and Supported Monolayer Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, 10: 1645-1651.



- CAPELLE K. 2006. A bird's-eye view of density-functional theory. *arXiv:cond-mat*, 0211443v5.
- CAPITANI G. C., DI PIERRO S. and TEMPESTA G. 2007. The 6H-SiC structure model: Further refinement from SCXRD data from a terrestrial moissanite. *American Mineralogist*, 92: 403-407.
- CASTRO NETO A. H., GUINEA F., PERES N. M. R., NOVOSELOV K. S. and GEIM A. K. 2009. The electronic properties of graphene. *Review of Modern Physics*, 81: 109-162.
- CEPERLEY D. M. and ALDER B. J. 1980. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review Letters*, 45 (7): 566-569.
- CHARRIER A., COATI A., ARGUNOVA T., THIBAUDAU F., GARREAU Y., PINCHAUX R. vd. 2002. Solid-state decomposition of silicon carbide for growing ultra-thin heteroepitaxial graphite films. *Journal of Applied Physics*, 92 (5): 2479-2484.
- CHEN W., CHEN S., QI D. C., GAO X. Y. and WEE A. T. S. 2007. Surface Transfer p-Type Doping of Epitaxial Graphene. *The Journal of the American Chemical Society*, 129 (34): 10418-10422.
- CHENG Y. C. and SCHWINGENSCHLÖGL U. 2010. A route to strong p-doping of epitaxial graphene on SiC. *Applied Physics Letters*. 97 (19): 193304.
- CORAUX J., N'DIYARE A. T., BUSSE C. and MICHELY T. 2008. Structural Coherency of Graphene on Ir(111). *Nano Letters*, 8 (2): 565-570.
- DEDKOV Y. S., FONIN M. and LAUBSCHAT C. 2008a. A possible source of spin-polarized electrons: The inert graphene/Ni(111) system. *Applied Physics Letters*, 92 (5): 052506.
- DEDKOV Y. S., FONIN M., RÜDIGER U and LAUBSCHAT C. 2008b. Rashba Effect in the Graphene/Ni(111) System. *Physical Review Letters*, 100 (10): 107602.
- DE HEER W. A., BERGER C., WU X., FIRST P. N., CONRAD E. H., LI X. vd. 2007. Epitaxial graphene. *Solid State Communications*, 143 (1-2): 92-100.
- DREYER D. R., RUOFF R. S. and BIELAWSKI C. W. 2010. From Conception to Realization: An Historical Account of Graphene and Some Perspectives for Its Future. *Angewandte Chemie International Edition*, 49: 9336-9344.
- EMTSEV K. V., SEYLLER T., LEY L., BROEKMAN L., TADICH A., RILEY J. D. vd. 2006. Correlation effects at ideal SiC{0001} (1×1) surfaces. *Physical Review B*, 73 (7): 075412.
- EMTSEV K. V. SPECK F., SEYLLER T., LEY L. and RILEY J. D. 2008. Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC{0001} surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study. *Physical Review B*, 77 (15): 155303.
- ENGEL E. and DREIZLER R. M. 2011. Density-Functional Theory: An Advanced Course. Springer-Verlag, Berlin, 531 ss.
- FASOLINO A., LOS J. H. and KASTNELSON M. I. 2007. Intrinsic ripples in graphene. *Nature Materials*, 6: 858-861.
- FIRST P. N., DE HEER W. A., SEYLLER T., BERGER C., STROSCIO C. A. and MOON J. S. 2010. Epitaxial Graphenes on Silicon Carbide. *MRS Bulletin*, 35: 296-305.

- FORBEAUX I., THEMLIN J. M. and DEBEVER J. M. 2000. High-temperature graphitization of the 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) source face. *Surface Science*, 442 (1): 9-18.
- FUHRER M. S., LAU C. N. and MACDONALD A. H. 2010. Graphene: Materially Better Carbon. *MRS Bulletin*, 35: 289-295.
- GAO L., GUSET J. R. and GUISSINGER P. R. 2010. Epitaxial Graphene on Cu(111). *Nano Letters*, 10 (9): 3512-3516.
- GEIM A. K. and NOVOSELOV K. S. 2007. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6 (3): 183-191.
- GEIM A. K. and MACDONALD A. H. 2007. Graphene: Exploring the Carbon Flatland. *Physics Today*, 60 (8): 35-41.
- GIANNOZZI P., BARONI S., BONINI N., CALANDRA M., CAR R., CAVAZZONI C. vd. 2009. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21 (39): 395502.
- GIERZ I., RIEDL C., STARKE U., AST C. A. and KERN K. 2008. Atomic Hole Doping of Graphene. *Nano Letters*, 8 (12): 4603-4607.
- GIOVANETTI G., KHOMYAKOV P. A., BROCKS G., KELLY P. J. and VAN DEN BRINK J. 2007. Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations. *Physical Review B*, 76 (7): 073103.
- GRIMME S. 2006. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27 (15): 1787-1799.
- GU G., NIE S., FEENSTRA R. M., DEVATY R. P., CHOYKE W. J., CHAN W. K. vd. 2007. Field effect in epitaxial graphene on a silicon carbide substrate. *Applied Physics Letters*, 90 (25): 253507.
- HARA H., MORIKAWA Y., SANO Y. and YAMAUCHI K. 2009. Termination dependence of surface stacking at 4H-SiC(0001)-1 $\times$ 1: Density functional theory calculations. *Physical Review B*, 79 (15): 153306.
- HASS J., FENG R., MILLÁN-OTOYA J. E., LI X., SPRINKLE M., FIRST P. N. vd. 2007. Structural properties of the multilayer graphene/4H-SiC(000 $\bar{1}$ ) system as determined by surface x-ray diffraction. *Physical Review B*, 75 (21): 214109.
- HASS J., VARCHON F., MILLÁN-OTOYA J. E., SPRINKLE M., SHARMA N., DE HEER W. A. vd. 2008a. Why Multilayer Graphene on 4H-SiC(000 $\bar{1}$ ) Behaves Like a Single Sheet of Graphene. *Physical Review Letters*, 100 (12): 125504.
- HASS J., DE HEER W. A. and CONRAD E. H. 2008b. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20 (32): 323202.
- HAYASHI K., MORITA K., MIZUNO S., TOCHIHARA H. and TANAKA S. 2009. Stable surface termination on vicinal 6H-SiC(0001) surfaces. *Surface Science*, 603 (3): 566-570.
- HEINZ K., BERNHARDT J., SCHARDT J. and STARKE U. 2004. Functional surface reconstructions of hexagonal SiC. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16 (17): S1705.

- HELBIG R. and ENGELBRECHT F. 1999. SiC: Polar properties and their influence on technology and devices. *Advances in Solid State Physics*, 38: 75-86.
- HOHENBERG P. and KOHN W. 1964. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*. 136 (3B): B864-B871.
- HU B., AGO H., ITO Y., KAWAHARA K., TSUJI M., MAGOME E. vd. 2012. Epitaxial growth of large-area single-layer graphene over Cu(111)/sapphire by atmospheric pressure CVD. *Carbon*, 50 (1): 57-65.
- JIANG Z., ZHANG Y., TA Y. W., STORMER H. L. and KIM P. 2007. Quantum Hall effect in graphene. *Solid State Communications*, 143: 14-19.
- JOBST J., WALDMANN D., SPECK F., HIRNER R., MAUDE D. K., SEYLLER T. and WEBER H. B. 2010. Quantum oscillations and quantum Hall effect in epitaxial graphene. *Physical Review B*, 81 (19): 195434.
- KÄCKELL P., WENZIEN B. and BECHSTEDT F. 1994. Influence of atomic relaxations on the structural properties of SiC polytypes from ab initio calculations. *Physical Review B*, 50 (23): 17037-17046.
- KASTNELSON M. I., NOVOSELOV K. S. and GEIM A. K. 2006. Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. *Nature Physics*, 2: 620-625.
- KASTNELSON M. I. 2007. Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today*, 10 (1): 20-27.
- KEMPISTY P., KRUKOWSKI S., STRK P. and SAKOWSKI K. 2009. Ab initio studies of electronic properties of bare GaN(0001) surface. *Journal of Applied Physics*, 106 (5): 054901.
- KIMOTO T. and MATSUNAMI H. 2004. Epitaxial Growth of High-Quality Silicon Carbide: Fundamentals and Recent Progress. In: FENG Z. C. and ZHAO J. H. (Editörler), *Silicon Carbide: Materials, Processing, and Devices*, Taylor&Francis, ss. 1-43, New York.
- KLEIN O. 1929. Die reflexion von elektronen an einem potentialsprung nach der relativistischen dynamik von Dirac. *Zeitschrift für Physik*, 53: 157-165.
- KOHN W. and SHAM L. J. 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140 (4A): A1133-A1138.
- KOLMOGOROV A. N. and CRESPI V. H. 2005. Registry-dependent interlayer potential for graphitic systems. *Physical Review B*, 71 (23): 235415.
- KORDINA O. and SADDOW S. E. 2004. Silicon Carbide Overview. In: SADDOW S. E. and AGARWAL A. (Editörler). *Advances in Silicon Carbide Processing and Applications*. Artech House, Inc., ss. 1-27, Boston.
- KRUKOWSKI S., KEMPISTY P. and STRK P. 2009. Electrostatic condition for the termination of the opposite face of the slab in density functional theory simulations of semiconductor surfaces. *Applied Physics Letters*, 105 (11): 113701.
- KUMAR A., REDDY A. L. M., MUKHERJEE A., DUBEY M., ZHAN X., SINGH N. vd. 2011. Direct Synthesis of Lithium-Intercalated Graphene for Electrochemical Energy Storage Application. *ACS Nano*. 5 (6): 4345-4349.
- KWON J., LEE S. H., PARK K. H., SEO D. H., LEE J., KONG B. S. vd. 2011. Simple Preparation of High-Quality Graphene Flakes without Oxidation Using Potassium Salts. *Small*, 7 (7): 864-868.
- LANDAU L. D. 1937. Zur Theorie der phasenumwandlungen II. *Phys. Z. Sowjetunion*, 11: 26-35.

- LEE C., WEI X., KYSAR J. W. and HONE J. 2008. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321: 385-388.
- LI L. and TSONG I. S. T. 1996. Atomic structures of 6H-SiC (0001) and (000 $\bar{1}$ ) surfaces. *Surface Science*, 351: 141-148.
- LI Y., LU D., NGUYEN H. V. and GALLI G. 2010. van der Waals Interactions in Molecular Assemblies from First-Principles Calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114 (4): 1944-1952.
- LIN Y. M., DIMITRAKOPOULOS C., JENKINS K. A., FARMER D. B., CHIU H. Y. vd. 2010. 100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene. *Science*, 327 (5966): 662.
- LUI C. H., LIU L., MAK K. F., FLYN G. W. and HEINZ T. F. 2009. Ultraflat graphene. *Nature*, 462 (19): 339-341.
- MAGAUD L., HIEBEL F., VARCHON F., MALLET P. and VEUILLEN J. Y. 2009. Graphene on the C-terminated SiC (000 $\bar{1}$ ) surface: An ab initio study. *Physical Review B*, 79 (16): 161405(R).
- MARCHINI S., GÜNTHER S. and WINTTERLIN J. 2007. Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001). *Physical Review B*, 76 (7): 075429.
- MARTOCCIA D., WILLMOTT P. R., BRUGGER T., BJÖRCK M., CHLEPÜTZ C. M., CERVELLINO A. vd. 2008. Graphene on Ru(0001): A 25×25 Supercell. *Physical Review Letters*, 101 (12): 126102.
- MARZARI N. and VANDERBILT D. 1997. Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands. *Physical Review B*, 56 (20): 12847-12865.
- MATTAUSCH A. and PANKRATOV O. 2007. Ab Initio Study of Graphene on SiC. *Physical Review Letters*, 99 (7): 076802.
- MATTAUSCH A. and PANKRATOV O. 2008. Density functional study of graphene overlayers on SiC. *Physica Status Solidi (b)*, 245 (7): 1425-1435.
- MERMIN N. D. 1968. Crystalline order in two dimensions. *Physical Review*, 176: 250-254.
- METHFESSEL M. and PAXTON A. T. 1989. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, 40 (6): 3616-3621.
- MEYER J. C., GEIM A. K., KASTNELSON M. I., NOVOSELOV K. S., BOOTH T. J. and ROTH S. 2007. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446: 60-63.
- MONKHORST H. J. and PACK J. D. 1976. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13 (12): 5188-5192.
- MURNAGHAN F. D. 1944. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 30 (9): 244-247.
- N'DIYARE A. T., CORAUX J., PLASA T. N., BUSSE C. and MICHELY T. 2008. Structure of epitaxial graphene on Ir(111). *New Journal of Physics*, 10 (4): 043033.
- NEUGEBAUER J. and SCHEFFLER M. 1992. Adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interactions of Na and K adlayers on Al(111). *Physical Review B*, 46 (24): 16067-16080.

- NIE S., LEE C. D., FEENSTRA R. M., KE Y., DEVATY R. P., CHOYKE W. J. vd. 2008. Step formation on hydrogen-etched 6H-SiC{0001} surfaces. *Surface Science*, 602 (17): 2936-2942.
- NORIMATSU W. and KUSUNOKI M. 2010. Formation process of graphene on SiC(0001). *Physica E*, 42 (4): 691-694.
- NOVOSELOV K. S., JIANG D., SCHEDIN F., BOOTH T. J., MOROZOV S. V. and GEIM A. K. 2004a. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102 (30): 10451-10453.
- NOVOSELOV K. S., GEIM A. K., MOROZOV S. V., JIANG D., ZHANG Y., DUBONOS S. V., vd. 2004b. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306: 666-669.
- NOVOSELOV K. S. 2007. Graphene: Mind the Gap. *Nature Materials*, 6: 720-721.
- NOVOSELOV K. S., JIANG Z., ZHANG Y., MOROZOV S. V., STORMER H. L., ZEITLER U. vd. 2007. Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene. *Science*, 315: 1379.
- OHTA T., BOSTWICK A., McCHESNEY J. L., SEYLLER T., HORN K. and ROTENBERG E. 2007. Interlayer Interaction and Electronic Screening in Multilayer Graphene Investigated with Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 98 (20): 206802.
- PARK C. H., CHEONG B. H., LEE K. H. and CHANG K. J. 1994. Structural and electronic properties of cubic, 2H, 4H and 6H SiC. *Physical Review B*, 49 (7): 4485-4493.
- PEIERLS R. E. 1935. Quelques proprietes typiques des corps solides. *Ann. I. H. Poincare* 5: 177-222.
- PERDEW J. P. and ZUNGER A. 1981. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23 (10): 5048-5079.
- PERDEW J. P., CHEVARY J. A., PEDERSON M. R., SINGH D. J. and FIOUHAIS J. 1992. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46 (11): 6671-6687.
- PERDEW J. P. and KURTH S. 2003. Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century. In: FIOUHAIS C. NOGUEIRA F. and MARQUES M. (Editörler), *A Primer in Density Functional Theory*, Springer Verlag, ss. 1-51, Berlin.
- PUMERA M. 2011. Graphene in biosensing. *Materials Today*, 14 (7-8): 308-315.
- RAO S. S. 2009. *Engineering Optimization: Theory and Practice*. John wiley & Sons, Inc., New York, 840 ss.
- RAPPE A. M., RABE K. M., KAXIRAS E. and JOANNOPOULOS J. D. 1990. Optimized pseudopotentials. *Physical Review B*, 41 (2): 1227-1230.
- REINA A., JIA X., HO J., NEZICH D. SON H., BULOVIC V. vd. 2009. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, 9 (1): 30-35.
- RODDARO S., PINGUE P., PIAZZA V., PELLEGRINI V. and BELTRAM F. 2007. The Optical Visibility of Graphene: Interference Colors of Ultrathin Graphite on SiO. *Nano Letters*, 7 (9): 2707-2710.

- ROBINSON J., WENG X., TRUMBULL K., CAVALERO R., WETHERINGTON M., FRANTZ E. vd. 2010. Nucleation of Epitaxial Graphene on SiC(0001). *ACS Nano*, 4 (1): 153-158.
- SABISCH M., KRÜGER P. and POLLMANN J. 1997. Ab initio calculations of structural and electronic properties of 6H-SiC(0001) surfaces. *Physical Review B*, 55 (16): 10561.
- SCHEDIN F., GEIM A. K., MOROZOV S. V., HILL E. W., BLAKE P., KATSNELSON M. I., vd. 2007. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 6: 652-655.
- SEYLLER T., BOSTWICK A., ETSEV K. V., HORN K., LEY L., McCHESNEY C. L. vd. 2008. Epitaxial graphene: a new material. *Physica Status Solidi (b)*, 245 (7): 1436-1446.
- SHOLL D. S. and STECKEL J. A. 2009. Density-Functional Theory: A Practical Introduction. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 238 ss.
- SIEGEL D. A., HWANG C.G., FEDOROV A. V. and LANZARA A. 2010. Quasifreestanding multilayer graphene films on the carbon face of SiC. *Physical Review B*, 81 (44): 241417(R).
- SIRE C., ARDIACA F., LEPILLIET S., SEO J. W. T., HERSAM M. C., DAMBRINE G., vd. 2012. Flexible Gigahertz Transistors Derived from Solution-Based Single-Layer Graphene. *Nano Letters*, 12: 1184-1188.
- SRINIVASAN C. 2007. Graphene – Mother of all graphitic materials. *Current Science*, 92 (10): 1338-1339.
- SOLTYS J., PIECHOTA J., ŁOPUSZYŃSKI M. and KRUKOWSKI S. 2010. A comparative DFT study of electronic properties of 2H-, 4H- and 6H-SiC(0001) and SiC(000 $\bar{1}$ ) clean surfaces: significance of the surface Stark effect. *New Journal of Physics*, 12 (4): 043024.
- STARKE U., BERNHARDT J., SCHARDT J. and HEINZ K. 1999. SiC Surface Reconstructions: Relevancy of the Atomic Structure. *Surface Review and Letters*, 6 (6): 1129-1141.
- STARKE U. and RIEDL C. 2009. Epitaxial graphene on SiC(0001) and SiC(000 $\bar{1}$ ): from surface reconstructions to carbon electronics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21 (13): 134016.
- SUBRAHMANYAM K. S., PANCHAKARLA P. S., GOVINDARAJ A. and RAO N. R. 2009. Simple Method of Preparing Graphene Flakes by an Arc-Discharge Method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (11): 4257-4259.
- SUTTER P., SADOWSKI J. T. and SUTTER E. 2009. Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction. *Physical Review B*, 80 (24): 245411.
- SWART J. C. W., CIOBÎCĂ I. M., VAN SANTEN R. A., and VAN STEEN E. 2008. Intermediates in the Formation of Graphitic Carbon on a Flat FCC-Co(111) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (33): 12899-12904.
- USACHOV D., DOBROTVORSKII A. M., VARYKHALOV A., RADER O., GUDAT W., SHIKIN A. M. vd. 2008. Experimental and theoretical study of the morphology of commensurate and incommensurate graphene layers on Ni single-crystal surfaces. *Physical Review B*, 78 (8): 085403.
- VAN BOMMEL A. J., CROMBEEN J. E. and VAN TOOREN A. 1975. LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface. *Surface Science*, 48 (2): 463-472.

- VANDERBILT D. 1990. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41 (11): 7892-7895.
- VARCHON P., FENG R., HASS J., LI X., NGOC NGUYEN B., NAUD C., vd. 2007. Electronic Structure of Epitaxial Graphene Layers on SiC: Effect of the Substrate. *Physical Review Letters*, 99 (12): 126805.
- VARYKHALOV A., SÁNCHEZ-BARRIGA J., SHIKIN A. M., BISWAS C., VESCOVO E., RYBKIN A. vd. 2008. Electronic and Magnetic Properties of Quasifreestanding Graphene on Ni. *Physical Review Letters*, 101 (15): 157601.
- WALLACE P. R. 1947. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71:622–634.
- WANG J., ZHANG L., ZENG Q., VIGNOLES G. L. and CHENG L. 2010. Surface relaxation and oxygen adsorption behavior of different SiC polytypes: a first-principles study, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22 (26): 265003.
- WANG X., ZHI L. and MÜLLEN K. 2008. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters*, 8 (1): 323-327.
- WENG X., ROBINSON J. A., TRUMBULL K., CAVALERO R., FANTON M. A. and SNYDER D. 2012. Epitaxial graphene on SiC(000 $\bar{1}$ ): Stacking order and interfacial structure. *Applied Physics Letters*, 100 (3): 031904.
- WILLANDER M., FRIESEL M., WAHAB Q. L. and STRAUMAL B. 2006. Silicon carbide and diamond for high temperature device applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 17: 1-25.
- YOSHIDA M., ONODERA A., UENO M., TAKEURA K. and SHIMOMURA O. 1993. Pressure induced phase transition in SiC. *Physical Review B*, 48 (14): 10587-10590.
- ZHANG H., FU Q., CUI Y., TAN D. and BAO X. 2009. Growth Mechanism of Graphene on Ru(0001) and O<sub>2</sub> Adsorption on the Graphene/Ru(0001) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (19): 8296-8301.
- ZHOU S. Y., GWEON G. H., FEDOROV A. V., FIRST P. N., DE HEER W. A., LEE D. H. vd. 2007. Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene. *Nature Materials*, 6: 770-775.

## ÖZGEÇMİŞ

Ahmet ÇİÇEK, 01.02.1980 tarihinde Antalya'nın Finike ilçesinde doğmuştur. İlk ve Orta okul öğrenimini doğduğu ilçede yapmasının ardından, 1996 yılında Adana Fen Lisesi'nden mezun olmuştur. Aynı yıl kayıt yaptırdığı Bilkent Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde Lisans eğitimini 2003 yılında tamamlamıştır. 2003-2006 yılları arasında Prof. Dr. Bülent ULUĞ danışmanlığında yürüttüğü "2 Boyutlu Doğrusal Olmayan Fotonik Kristallerin Modellenmesi ve Band Yapılarının Eldesi" başlıklı tez çalışmasını tamamlayarak, Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalından Yüksek Lisans derecesi almıştır. 2006 yılından bu yana aynı enstitüde Doktora eğitimine devam etmekte olup, Doktora Yeterliliğini 2009 yılında alarak Prof. Dr. Bülent ULUĞ ve Prof. Dr. Oğuz GÜLSEREN danışmanlığında "Grafin-Alttaş Etkileşimlerinin İlk Prensiplerden Hesaplanması" başlıklı tez çalışmasına başlamıştır. ÇİÇEK, 2005-2010 yılları arasında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmış, 2010 yılından bu yana da Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır. Evli ve bir çocuk babasıdır.