

**T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI
2017-DR-005**

**METAL KALKOJENLERİN KIZIL ÖTESİ DEDEKTÖRLERDE
VE LİTYUM-İYON BATARYALARINDA
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Fatih ERSAN

**Tez Danışmanı:
Doç. Dr. Ethem AKTÜRK**

AYDIN

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Fizik Anabilim Dalı Doktora Programı öğrencisi Fatih ERSAN tarafından hazırlanan "Metal Kalkojenlerin Kızılötesi Dedektörlerde ve Lityum-iyon Bataryalarında Kullanılabilirliğinin Araştırılması." başlıklı tez, 28.07.2017 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan	: Prof. Dr. Salim ÇIRACI	İhsan Doğramacı Bilkent Üniv.	
Üye	: Prof.Dr. Cesur EKİZ	Adnan Menderes Üniv.	
Üye	: Prof. Dr. Gökhan GÖKOĞLU	Karabük Üniv.	
Üye	: Doç. Dr. Haldun SEVİNÇLİ	İzmir Yüksek Teknoloji Enst.	
Üye	: Doç. Dr. Ethem AKTÜRK	Adnan Menderes Üniv.	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Doktora tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun sayılı kararıyla .../.../2017 tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Aydın ÜNAY
Enstitü Müdürü

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

28.07.2017

Fatih ERSAN

ÖZET

METAL KALKOJENLERİN KIZIL ÖTESİ DEDEKTÖRLERDE VE LİTYUM-İYON BATARYALARINDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Fatih ERSAN

Doktora Tezi, Fizik Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ethem AKTÜRK
2017, 128 sayfa

Son yıllarda görünür bölgede sahip oldukları yasak enerji bant aralıkları sebebiyle metal kalkojen (MX; M=Metal ve X=Kalkojen atomu) bileşenleri teknolojiye kendine sağlam bir yer edinmiştir. Özellikle çoğu MX bileşeni üç boyutlu haldeyken doğrudan olmayan bant aralığına sahip iken bu malzemelerin düşük boyutlu durumları doğrudan bant aralığına sahip yarıiletkenlere dönüşmektedir. Bu özellik onları optik veya elektronik aygıt yapımında bir adım öne çıkarmaktadır. İki boyutlu MoS_2 'nin yüksek lityum depolama özelliğinin deneysel olarak kanıtlanması ve yine MoS_2 nanoparçacıklarının teorik ve deneysel olarak elde edilmesi bu tez konusunun motivasyon kaynağını oluşturmuştur. Bu nedenle tez çalışmasında metal di- ve tri-kalkojenlerin elektronik ve optik özellikleri temel ilkeler hesaplamalarına dayalı yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT) yardımı ile incelenmiştir. Bu yapılara ek olarak, iki boyutlu BN, AlN, BSb, silisen, arsenen gibi yapıların fiziksel ve kimyasal özellikleri ele alınmıştır. Lityum atomunun tek tabaka MX_2 (M=Mo, W ; X=O, S, Se, Te) bileşenleri üzerine tutunma enerjileri hesaplanmış ve 1.42 eV ile 3.10 eV arasında değişen yüksek tutunma enerjileri elde edilmiştir. Tabaka üzerinde difüz edebilmesi için gerekli olan minimum enerji değerleri 0.158 eV ile 0.282 eV arasında ve atomların hareketliliğinin belirteci olan difüzyon katsayısı değerleri de pek çok karbon içeren materyalden veya 2H- MoSe_2 'den 10^2 ile 10^5 mertebesinde daha büyük olarak hesaplanmıştır. Lityum atom sayısı yapılar üzerinde kademeli olarak artırılarak atom başına tutunma enerjisi eğrileri elde edildi. Ayrıca $\text{MoS}_{2(x-1)}\text{Se}_{2x}$ ($x=0.33, 0.67, 0.83$) metal kalkojen alaşımlarının lityum-iyon bataryalarında kullanılabilirliği araştırıldı. Lityum atomu MoS_2 ve MoSe_2 'ye molibden atomu üzerinden tutunurken, $\text{MoS}_{2(x-1)}\text{Se}_{2x}$ alaşımlarında lityum atomu yapıya Mo-S bağı üzerinden bağlanmaktadır. NEB hesaplamaları ile elde edilen, lityum atomunun yapı üzerinde difüz etmesi için gerekli olan enerji bariyeri değerleri yapıların lityum iyon bataryalarında kullanılabileceğini göstermiştir.

Bu tez çalışmasında aynı zamanda literatürde bilinen hegzagonal veya tetragonal metal dikalkojenler yapısında kararlı olmayan, Peierls distorsiyonu ile kararlı hale

gelen yeni RuS_2 ve RuSe_2 metal dikalkojenlerinin varlığı teorik olarak ortaya konuldu. Elde edilen yeni yapıların mekanik, dinamik ve termal kararlılık testleri yapıldı ve yapıların oda sıcaklığı ve üzerinde var olabileceği gösterildi. Tek tabaka RuS_2 ve RuSe_2 'nin HSE06 hesaplamaları ile görünür bölgede bant aralığına sahip yarıiletken malzemeler olduğu fakat iki ve üç tabakalı yapıların bant aralıklarının kızılötesi bölgeye düştüğü bulundu. TiX_3 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) metal tri-kalkojenlerinin ve bunların alaşımlarının elektronik ve optik özellikleri incelendi. Sülfür ve selenyum atomlarının karışımı ile oluşturulan alaşımlar yakın kızılötesi bölgede yer alan bant aralıklarına sahip iken TiS_3 veya TiSe_3 içine tellür atomu katıldığı zaman tüm yapıların metal ya da yarı metal özellik gösterdiği bulunmuştur.

Elde edilen sonuçlar atomik boyutlarda lityumun metal dikalkojenlere ve alaşımlarına nasıl bağlandığı hakkında önemli bilgiler vermiştir, bu sonuçlar lityum-iyon bataryalarının geliştirilmesine ve lityum pillerinin verimliliğinin artırılmasına teorik olarak katkı sağlayacak niteliktedir. Ayrıca teorik olarak önerilen yeni metal kalkojenlerin sahip oldukları bant aralıkları nedeniyle opto-elektronik malzemelerde ve kızılötesi dedektörlerde kullanılabilirliği gösterilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Lityum-iyon Bataryalar, (IR) Kızılötesi Dedektörler, Metal Dikalkojenler, Nanoparçacıklar, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

ABSTRACT

Investigation of Availability of Metal Chalcogenides in Infrared Detectors and Lithium-ion Batteries

Fatih ERSAN

Ph.D. Thesis, Department of Physics
Supervisor: Assoc. Prof. Ethem AKTÜRK
2017, 128 pages

In recent years, metal chalcogenides (MX ; M =Metal and X =Chalcogens) have taken a solid place in the technology due to their band gaps in the visible region. In particular, while many MX composites have indirect band gap in their three dimension forms, it can turn to direct band gap for their low dimensional forms. This feature takes them one step forward in making optical or electronic devices. Experimental demonstration of the high lithium storage capacity of two-dimensional MoS_2 and the theoretical and experimental acquisition of MoS_2 nanoparticles have generated the motivation for this thesis topic. Therefore, in this thesis, the electronic and optical properties of metal di- and tri-chalcogenides have been investigated with the help of density function theory (DFT) based on first-principles calculations. In addition to these structures, physical and chemical properties of two dimensional structures such as BN, AlN, silicene, arsenene are discussed. Adsorption energies of lithium atom on the MX_2 ($M=Mo, W$; $X=O, S, Se, Te$) monolayer were calculated and high adsorption energies ranging from 1.42 eV to 3.10 eV were obtained. The minimum energy values required for diffusing on the layer are in the range of 0.158 eV to 0.282 eV and diffusion coefficient values are higher than nanocrystalline 2H- $MoSe_2$ or in different carboneous materials on the order of 10^2 - 10^5 . The number of lithium atoms was gradually increased over the structures to obtain the adsorption energy curves for per atom. We also investigated the availability of $MoS_{2(x-1)}Se_{2x}$ ($x=0.33, 0.67, 0.83$) metal chalcogen alloys in lithium-ion batteries. We find that the Li adatom is attached to MoS_2 and $MoSe_2$ monolayers via a molybdenum atom, while Li moves through the Mo-S bond for $MoS_{2(x-1)}Se_{2x}$ alloys. NEB calculation results show that their energy barriers make them suitable for using in lithium-ion batteries.

In this thesis, the existence of new RuS_2 and $RuSe_2$ metal dichalcogenides stabilized by Peierls distortion, which is not stable in the structure of hexagonal or tetragonal metal di-chalcogenides known in the literature, is theoretically presented. The mechanical, dynamical and thermal stability tests of the new structures were performed and it was shown that the structures could be at room temperature and above. The single layer RuS_2 and $RuSe_2$ were found to be

semiconducting materials with a band gap in the visible region with HSE06 calculations, but the band gaps of the two- and three-layer structures decrease to the infrared region. The electronic and optical properties of TiX_3 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) metal tri-chalcogenides and their alloys have been investigated. Alloys formed by a mixture of sulfur and selenium atoms have band gaps in the near infrared region, whereas when incorporated into TiS_3 or TiSe_3 tellurium atoms are found to have all metal or semi-metal properties.

The results have provided important information on how lithium is bound to metal dichalcogenides and their alloys in atomic dimensions, and these results will contribute theoretically to the development of lithium-ion batteries and to the efficiency of lithium batteries. In addition, it has been demonstrated that the theoretically recommended new metal dichalcogenides can be used in optoelectronic materials and infrared detectors due to their band gaps.

Key Words: Lithium-ion Batteries, (IR) Infrared Detectors, Metal Dichalcogenides, Nanoparticles, Density Functional Theory

ÖNSÖZ

2010 yılından itibaren ve bu tez çalışmasına başlayıp bitirdiğim şu güne kadar ki her aşamada derin bilgi birikiminden faydalandığım, değerli görüş, öneri ve eleştirileri ile her zaman yanımda olduğunu hissettiğim ve her türlü konuda rahatça konuşabildiğim aile ortamını hissettiren saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Ethem AKTÜRK'e en samimi teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarına vermiş oldukları büyük destekten dolayı sayın hocalarım Prof. Dr. Gökhan GÖKOĞLU'na, Doç. Dr. Olcay ÜZENĞİ AKTÜRK'e çok teşekkür ederim. Çalışmalarına verdiği katkının yanı sıra, üzüntü ve sevinçlerime de ortak olan oda arkadaşım Yelda KADIOĞLU'na, grubumuza yeni katılan ama hemen bizden biri olan ve bilimsel katkılarını sunan Dr. Hediye Duygu ÖZAYDIN'a çok teşekkür ederim. İsmi ile aynı yayında buluşmaktan onur duyduğum saygıdeğer hocam Prof. Dr. Salim ÇIRACI'ya hürmetlerimi sunarım. Tez savunma jürimde olan ve değerli bilgileri ışığında tezime daha da bilimsellik katan Prof. Dr. Cesur EKİZ'e ve Doç. Dr. Haldun SEVİNÇLİ'ye çok teşekkür ederim.

Babam, annem ve ablam sizlerin vermiş olduğu emeklerin sonuçlarını topluyorum, çok teşekkür ederim. Ve benim *neşem, üzüntüm, nefesim*, sevgili eşim Simay ERSAN'a sabrı ve desteği için sonsuz teşekkürler. Canım kızım Nehir ERSAN her daim sağlıklı, mutlu ve başarılı olmanı dilerim.

Bu tez çalışması, Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri kapsamında, FEF-16016 proje numarası ve "Metal Kalkojenlerin Kızılötesi Dedektörlerde ve Lityum-iyon Bataryalarında Kullanılabilirliğinin Araştırılması" proje adı altında desteklenmiştir.

Fatih ERSAN

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI	v
ÖZET	viii
ABSTRACT	x
ÖNSÖZ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxi
1. Giriş	1
2. Kuramsal Temeller	9
2.1. Katıların Hamiltoniyeni	9
2.2. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı	11
2.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi	12
2.4. YFT de Değiş-Tokuş ve Korelasyon Yaklaşımları	16
2.4.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)	16
2.4.2. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY)	17
2.4.3. Hibrit Fonksiyonlar	18
2.5. van der Waals Etkileşimi	18
2.6. Bloch Fonksiyonları	19
2.7. Sanki Potansiyel Yaklaşımı	20
2.8. Hellmann-Feynman Teoremi	21
2.9. Fononlar, Örgü Dinamiği	22
2.10. Moleküler Dinamik	23
2.11. Elektron Gazının Dielektrik Fonksiyonu ve Optik Özellikler	24
3. Hesaplama Metodu	26
4. İki boyutlu malzemelerin elektronik ve manyetik özellikleri	29
4.1. İki boyutlu grup III-V bileşiklerinde kusur etkisi	30
4.1.1. Boron Nitritin iki boyutlu PtAg ile kaplanması	30
4.1.2. Tek tabaka Alüminyum Nitrat ile Platin, Oksijen ve Pt_nO_m nano kümelerinin etkileşimi	33
4.1.3. Tek tabaka BSb yapısına boşluk kusuru etkisi ve BSb nanoşeritleri	38
4.2. İki boyutlu grup IV elementlerinin ve bileşiklerinin incelenmesi	41
4.2.1. Silisenin üzerinde gümüş nanokümelerinin büyütülmesi	41
4.2.2. Platin atomu gömülü Silisenin atom ve moleküller ile etkileşmesi	43
4.2.3. Tek tabaka germanyum karbit yapısına noktasal kusurların etkisi	50

4.2.4. Grup V elementlerinin kararlı yeni yapıları	52
5. Metal Dikalkojenlerin Lityum Bataryalarında Kullanılabilirliği	61
5.1. MX_2 (M=Mo, W ; X=O, S, Se, Te) yapılarının lityum atomu ile etkileşimi	61
5.2. $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ alaşımları üzerinde lityum atomunun davranışının incelenmesi	68
6. Metal Kalkojenlerin Kızılötesi Dedektörlerde Kullanılabilirliği	77
6.1. Bal peteği benzeri tek tabaka, kararlı RuX_2 yapıları	77
6.2. İki Boyutta Tek Tabaka Titanyum Trikalkojenler	87
6.2.1. $TiX_{3(1-x)}X'_{3x}$ alaşımlarının yapısal, elektronik ve optik özelliklerinin incelenmesi	90
7. Sonuç ve Tartışma	101
KAYNAKLAR	107
ÖZGEÇMİŞ	128

ŞEKİLLER DİZİNİ

- Şekil 4.1. BN+PtAg yapısı a) Bu çalışmada göz önüne alınan altı konfüasyonun optimize edilmiş durumları, her bir yapıya ait tutunma enerjisi ferromanyetik (FM) yapılar için üçgen, antiferromanyetik (AFM) durumlar için daireler çizgi ile birleştirilerek gösterilmiştir. b), c) ve d) sırasıyla yalın (4×4) h-BN, AFM Konfig.D ve FM Konfig.D ye ait yapıların durum yoğunluklarını (DY) göstermektedir; Atomların durum yoğunluklarına olan katkılarını daha detaylı incelemek için DY grafikleri iki kısma ayrılmıştır: c-1) ve d-1) boron, nitrojen ve toplam sistemin durum yoğunluklarını, c-2) ve d-2) Pt, Ag ve toplam sistemin durum yoğunluklarını göstermektedir. Pembe okların yönü spin-yukarı ve spin-aşağı durumları işaret etmektedir. Bu Şekil F. Ersan v.d [132] çalışmasından yeniden düzenlenmiştir. 31
- Şekil 4.2. Antiferromanyetik sistem için PtAg yapısının h-BN yüzeyine bağlanma enerjisinin yapılar arasında artan dik uzaklığa göre değişimi. Bu Şekil F. Ersan v.d [132] çalışmasından düzenlenmiştir. 33
- Şekil 4.3. Enerjetik olarak en kararlı, optimize olan yapılar bağ uzunlukları ile birlikte verilmiştir. Bu Şekil F. Ersan v.d. [135] çalışmasından düzenlenmiştir. 34
- Şekil 4.4. Boron antimone yapıları; a) üç boyutlu zincblende yapıda BSb birim hücresi ve elektronik bant yapısı ile iki boyutlu hegzagonal yapıda BSb birim hücresi ve elektronik bant yapısı, b) optimize edilen iki boyutlu noktasal kusurlu (5×5) BSb yapılarının kusur etrafındaki bağ uzunlukları ve kusur oluşum enerjileri, c) noktasal kusura sahip BSb yapılarının elektronik durum yoğunlukları, d) bir boyutlu BSb nano şeritlerinin şerit genişliğine karşılık gelen elektronik bant aralıkları değerleri. Bu Şekil F. Ersan v.d [139] çalışmasından düzenlenmiştir. . . 39
- Şekil 4.5. a), b), c), d) sırasıyla (4×4) yalın silisenin, silisen+Ag, silisen+Ag₂ ve silisen+Ag₃ yapılarının elektronik bant yapıları ve optimize edilmiş durumlarının üstten görünümü. Bu Şekil F. Ersan v.d [144] çalışmasından düzenlenmiştir. 41
- Şekil 4.6. Silisen yüzeyi üzerinde etkileşimleri incelenen atom ve gas molekülleri grubunun ve Pt atomuna tutunmuş O₂ gaz molekülünün yanına yaklaştırılan CO ile etkileşiminin şematik gösterimi. Bu Şekil F. Ersan v.d [146] çalışmasından düzenlenmiştir. 43

- Şekil 4.7. Platin atomu tutunmuş silisen sistemi üzerinde gerçekleşen Eley-Rideal (ER) a), b), c) ve Langmuir-Hinshelwood (LH) d), e) mekanizmaları için şematik gösterim. Bu Şekil F. Ersan v.d. [146] çalışmasından düzenlenmiştir. 46
- Şekil 4.8. Platin atomu katkılı silisen sistemi üzerinde gerçekleşen Eley-Rideal (ER) a), b), c) ve Langmuir-Hinshelwood (LH) d) mekanizmaları için şematik gösterim. Bu Şekil F. Ersan v.d. [146] çalışmasından düzenlenmiştir. 49
- Şekil 4.9. İki boyutlu GeC yüzeyinde ele alınan noktasal kusurlar ve elektronik özellikleri. Bu Şekil F. Ersan v.d. [154] çalışmasından düzenlenmiştir. 50
- Şekil 4.10. s/o-X yapılarının atomik yapısı ve yapısal parametrelerinin tanımı. a) Sekizgen ve dörtgen halkalardan oluşan s/o-X yapısının üstten görünümü, kare birim hücre kesikli çizgiler ile belirtilmiştir. b) s/o-X yapılarının yandan görünümü, bükülme sonucu oluşan iki atom tabakasından oluşmuştur. c) s/o-X yapısının sekizgen halkası d_1 , d_2 bağ uzunlukları ve α_1 , α_2 ve α_3 bağ açıları gösterilmiştir. d) s/o-X yapılarındaki sekizgen halkaların yandan görünümü, Δ_z bükülme parametresi ve β bağ açısı ile birlikte verilmiştir. Bu Şekil F. Ersan v.d [155] çalışmasından düzenlenmiştir. 54
- Şekil 4.11. s/o-X yapılarının fonon bantları, bu bantlar ile uyumlu fononik durum yoğunlukları ve bazı frekanslara karşılık gelen titreşim modları a)-d) de verilmiştir. e) s/o-X yapıları için farklı sıcaklıklar için hesaplanan moleküler dinamik sonuçlarının anlık görüntüsü verilmiştir. Bu Şekil F. Ersan v.d [155] çalışmasından düzenlenmiştir. 57
- Şekil 4.12. s/o-X (X = P, As, Sb ve Bi) yapılarının farklı metotlar kullanılarak elde edilen elektronik bant yapıları verilmiştir (PBE ve HSE için yeşil renk, PBE+SOC ve HSE+SOC için mavi renk kullanıldı.) Fermi enerjisi sıfır enerjisine çekilmiştir. PBE ve HSE hesaplamaları için elde edilen bant yapısında valans bant maksimumu ile iletkenlik bant minimumu arası boyanmıştır. ΔE spin-orbit katkısı ile valan bant maksimumdaki yarılmayı, E_{kayma} Rashba ayrışması sonucu oluşan valans bant maksimumları arasındaki enerji farkını göstermektedir. Sağ tarafta s/o-X yapıları için PBE+SOC ve PBE (küçügrafikler) ile elde edilen durum yoğunlukları verilmiştir. Bu Şekil F. Ersan v.d [155] çalışmasından düzenlenmiştir. 60

Şekil 5.1.	Hekzagonal MX_2 yapılarının üstten ve yandan görünümü olası tutunma bölgeleri ile birlikte verilmiştir (sol taraf). MoS_2 metal dikalkojeninin energy bant yapısı ve elektronik durum yoğunluğu, Hekzagonal Brillouin bölgesi bant grafiğinin içinde gösterilmiştir. Bu Şekil F. Ersan v.d [178] çalışmasından düzenlenmiştir.	63
Şekil 5.2.	Tek lityum atomu tutunmuş MX_2 sistemlerinin enerji bant yapıları, Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. Bu Şekil F. Ersan v.d [178] çalışmasından düzenlenmiştir.	64
Şekil 5.3.	MX_2 üzerine tutunan tek lityum atomunun iki komşu metal atomu (Mo veya W) arasındaki yolu difüz etmesi için gerekli olan enerji değeri grafiği. Bu Şekil F. Ersan v.d [178] çalışmasından düzenlenmiştir.	65
Şekil 5.4.	İki lityum atomunun MX_2 üst yüzeyi ya da her iki yüzeye aynı anda tutunması için olası tutunma bölgeleri. Bu Şekil F. Ersan v.d [178] çalışmasından düzenlenmiştir.	66
Şekil 5.5.	Şekil 5.4 te gösterilen tutunma bölgeleri konfigürasyonları (a-h) için iki lityum atomunun MX_2 yüzeylerine tutunma enerjisi değerleri. Bu Şekil F. Ersan v.d [178] çalışmasından düzenlenmiştir.	68
Şekil 5.6.	MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 ve WSe_2 sistemleri üzerinde artan lityum atomu sayısına karşılık lityum atomu başına tutunma enerjisi eğrisi. Bu Şekil F. Ersan v.d [178] çalışmasından düzenlenmiştir.	69
Şekil 5.7.	Sol tarafta lityum atomu tutunan veya yalın $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ sistemleri için değişen örgü sabiti ve bant aralığı eğrileri, sağ tarafta ise yük yoğunluğu farkı eş yüzeyleri gösterilmiştir. Bu şekil F. Ersan v.d [187] çalışmasından düzenlenmiştir.	71
Şekil 5.8.	(3×3) $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ sistemlerinin durum yoğunluğu eğrileri en fazla katkı sağlayan orbitaller ile birlikte verilmiştir. Bu şekil F. Ersan v.d [187] çalışmasından düzenlenmiştir.	73
Şekil 5.9.	(3×3) $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ sistemleri üzerinde tek lityum atomunun difüz etmesi için gerekli minimum enerji değeri eğrileri. Bu şekil F. Ersan v.d [187] çalışmasından düzenlenmiştir.	74
Şekil 5.10.	Örgü sabitinin yüzdelik oranda büyütülmesine karşılık tek lityum atomunun yapıya bağlanma enerjisi değerleri. Bu şekil F. Ersan v.d [187] çalışmasından düzenlenmiştir.	75

- Şekil 5.11. Tek lityum atomunun $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ sistemlerine yaklaşılarak çukur bölgesi içinden diğer tarafa geçmesi için gerekli olan enerji miktarı değerleri verilmiştir (sol taraf). MoS_2 yüzeyinin üzerinde farklı yüksekliklerde bulunan tek bir lityum atomunun durum yoğunlukları sağ tarafta gösterilmiştir. $d=3$ Å için elde edilen durum yoğunluğu grafiği içerisindeki küçük grafik izole lityum atomuna ait durum yoğunluğudur. Bu şekil F. Ersan v.d [187] çalışmasından düzenlenmiştir. 76
- Şekil 6.1. RuX_2 ($X=\text{S, Se}$) pyrite yapısının birim hücresi elektronik bant yapıları. Bu şekil F. Ersan v.d [193] çalışmasından düzenlenmiştir. 79
- Şekil 6.2. $H-$, $T-$ ve $T'-\text{RuX}_2$ yapılarının birim hücreleri ve genişletilmiş süper hücrelerinin üstten ve yandan görünüşleri. Bu şekil F. Ersan v.d [193] çalışmasından düzenlenmiştir. 79
- Şekil 6.3. $H-$, $T-$ ve $T'-\text{RuX}_2$ yapılarının tüm Brillouin bölgesi boyunca hesaplanan fonon dağınımı eğrileri, $T'-\text{RuX}_2$ yapılarının fononik durum yoğunlukları da verilmiştir. Bu şekil F. Ersan v.d [193] çalışmasından düzenlenmiştir. 81
- Şekil 6.4. İki boyutlu $T-$ ve $T'-\text{RuX}_2$ yapıları için elde edilen elektronik bant yapıları ve elektronik durum yoğunlukları. İki boyutlu Brillouin bölgeleri şeklin en üstünde gösterilmiştir. Bu şekil F. Ersan v.d [193] çalışmasından düzenlenmiştir. 83
- Şekil 6.5. $T-$ ve $T'-\text{RuX}_2$ yapılarının d orbitallerinin elektronik enerji seviyelerine katkıları parçalı durum yoğunlukları ile verilmiştir. Bu şekil F. Ersan v.d [193] çalışmasından düzenlenmiştir. 84
- Şekil 6.6. İki tabakalı $T'-\text{RuX}_2$ yapılarının AA ve AB istiflenme türü için elde edilen tabakalar arası mesafeye karşılık sistem enerjisi grafiği. Ayrıca iki ve üç tabakalı $T'-\text{RuX}_2$ yapılara ait elektronik bant yapıları verilmiştir. Bu şekil F. Ersan v.d [193] çalışmasından düzenlenmiştir. 85
- Şekil 6.7. Dielektrik yanıt fonksiyonu $\epsilon(\omega)$, yansıtma katsayısı $R(\omega)$, soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$ ve enerji-kayıp fonksiyonu $L(\omega)$ değerlerinin foton enerjisine karşılık eğrileri. Bu şekil F. Ersan v.d [193] çalışmasından düzenlenmiştir. 86

- Şekil 6.8. Sol tarafta TiX_3 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{ve Te}$) tek tabakalı yapılarının üstten ve yandan görüntüleri verilmiştir. Titanyum atomu mavi, X kalkojen atomları sarı renkte gösterilmiştir. **a** ve **b** TiX_3 tek tabakalı yapısının örgü vektörlerini, d_1 , d_2 ve d_3 atomlar arası bağ uzunluklarını gösterir. Ayrıca sol altta TiS_3 ve TiSe_3 yapılarının PBE+SOC hesabından elde edilen elektronik bant yapısı verilmiştir. Sağ tarafta ise TiS_3 , TiSe_3 ve TiTe_3 yapıları için hesaplanan elektronik bant yapıları gösterilmiştir. Fermi enerji seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. 88
- Şekil 6.9. Bu çalışmada göz önünde bulundurulan olası tüm $\text{TiX}_{3(1-x)}\text{X}'_{3x}$ tek tabakalarının kalkojen atomu konsantrasyonuna göre şekillenimleri $\text{TiS}_{3(1-x)}\text{Se}_{3x}$ alaşımları üzerinden gösterilmiştir. 91
- Şekil 6.10. Bu çalışmada göz önünde bulundurulan olası tüm $\text{TiX}_{3(1-x)}\text{X}'_{3x}$ tek tabakalarının kalkojen atomu konsantrasyonuna göre değişen a ve b örgü sabitleri. 93
- Şekil 6.11. Bu çalışmada göz önünde bulundurulan olası tüm $\text{TiX}_{3(1-x)}\text{X}'_{3x}$ tek tabakalarının kalkojen atomu konsantrasyonuna göre hesaplanan kohesif enerji değerleri verilmiştir. Kohesif enerjisi en büyük olan $\text{TiX}_{3(1-x)}\text{X}'_{3x}$ alaşımlarının optimizasyon sonrası elde edilen yapıları grafiklerin altında gösterilmiştir. . 93
- Şekil 6.12. $\text{TiS}_{3(1-x)}\text{Se}'_{3x}$ tek tabakaları için PBE ve HSE metotları kullanılarak hesaplanan elektronik bant aralıkları kalkojen atomu konsantrasyonunun fonksiyonu olarak verilmiştir. Bu çalışmada göz önünde bulundurulan tüm $\text{TiSe}_{3(1-x)}\text{Te}'_{3x}$ ve $\text{TiTe}_{3(1-x)}\text{S}'_{3x}$ yapıları ($x=0$ ve $x=1$ hariç) metal ya da yarı metaldir. Kohesif enerji değerleri büyük olan $\text{TiS}_{3(1-x)}\text{Se}'_{3x}$ tek tabakaları için hesaplanan etkin kütle değerleri sağ tarafta verilmiştir. 94
- Şekil 6.13. Kohesif enerjisi büyük olan $\text{TiS}_{3(1-x)}\text{Se}'_{3x}$ tek tabakalarının PBE ve HSE metotları kullanılarak elde edilen elektronik bant yapıları, yeşil çizgiler S atomunun p orbitalinden gelen katkıları, kırmızı çizgiler ise Se atomunun p orbitalinden gelen katkıları göstermektedir. Fermi enerji seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. 95
- Şekil 6.14. Kohesif enerjisi büyük olan $\text{TiSe}_{3(1-x)}\text{Te}'_{3x}$ tek tabakalarının PBE+SOC metodu kullanılarak elde edilen elektronik bant yapıları, yeşil çizgiler Se atomunun p orbitalinden gelen katkıları, kırmızı çizgiler ise Te atomunun p orbitalinden gelen katkıları göstermektedir. Fermi enerji seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. 97

- Şekil 6.15. Kohesif enerjisi büyük olan $\text{TiTe}_{3(1-x)}\text{S}'_{3x}$ tek tabakalarının PBE+SOC metodu kullanılarak elde edilen elektronik bant yapıları, yeşil çizgiler Se atomunun p orbitalinden gelen katkıları, kırmızı çizgiler ise Te atomunun p orbitalinden gelen katkıları göstermektedir. Fermi enerji seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. 98
- Şekil 6.16. $\text{TiS}_{3(1-x)}\text{Se}'_{3x}$ tek tabakalarının dielektrik fonksiyonunun sanal kısımlarının (ϵ_2^{xx} , ϵ_2^{yy} , and ϵ_2^{zz}) foton enerjisine göre değişimi. . 100

ÇİZELGELER DİZİNİ

- Çizelge 4.1. Atom ya da atom kümelerinin tutunması ile elde edilen sistemlerin yapısal ve enerji değerleri: NM ve FM sırası ile manyetik olmayan ve ferromanyetik sistemleri temsil eder, (h) tutunan atomun h-AlN tabakasına olan dik uzaklığı, (d_{x-y}) komşu atomlar arası mesafe, ($E_{t,e}$) tutunma enerjisi, ($E_{b,a}^{\uparrow}$, $E_{b,a}^{\downarrow}$) sırası ile spin-yukarı ve spin-aşağı sistemler için bant aralığı, (μ) manyetik moment, (ρ^*) tutunan atom üzerindeki yük miktarı (eksi işareti elektron fazlalığını göstermektedir). Bu veriler F. Ersan v.d [135] çalışmasından alınmıştır. 36
- Çizelge 4.2. Atom ya da atom kümelerinin Al, N ile yer değiştirmesinden elde edilen sistemlerin yapısal ve enerji değerleri: (d_{x-y}) komşu atomlar arası mesafe, ($E_{o,e}$) oluşum enerjisi, ($E_{b,a}^{\uparrow}$, $E_{b,a}^{\downarrow}$) sırası ile spin-yukarı ve spin-aşağı sistemler için bant aralığı, (μ) manyetik moment, (ρ^*) yer değiştiren atom üzerindeki yük miktarı (eksi işareti elektron fazlalığını göstermektedir). Bu veriler F. Ersan v.d [135] çalışmasından alınmıştır. 37
- Çizelge 4.3. Pt/silisen ve bu yüzey üzerine tutunmuş atom ve moleküller ile oluşturulan sistemlerin yapısal ve enerjetik parametreleri: tutunma enerjisi ($E_{t,e}$), en yakın Pt-Si atomları arası uzaklık (d_{Pt-Si}), Pt atomu ile yüzeye tutunan atomlar arası uzaklık (d_{Pt-X}), yüzeye tutunan atom üzerindeki yük miktarı (ρ^* , burada eksi işareti elektron sayısındaki artmayı işater eder), bant aralığı ($E_{b,a}$, manyetik sistemler de spin-yukarı durum ($\uparrow\uparrow$) ile spin-aşağı durum ($\downarrow\downarrow$) ile gösterildi.) manyetizasyon (μ_B , manyetik olmayan sistemler için NM kısaltması kullanıldı.). Bu veriler F. Ersan v.d [146] çalışmasından alınmıştır. 45
- Çizelge 4.4. Silisen+Pt ve bu yüzey üzerine tutunmuş atom ve moleküller ile oluşturulan sistemlerin yapısal ve enerjetik parametreleri: tutunma enerjisi ($E_{t,e}$), en yakın Pt-Si atomları arası uzaklık (d_{Pt-Si}), Pt atomu ile yüzeye tutunan atomlar arası uzaklık (d_{Pt-X}), yüzeye tutunan atom üzerindeki yük miktarı (ρ^* , burada eksi işareti elektron sayısındaki artmayı işater eder), bant aralığı ($E_{b,a}$). Bu veriler F. Ersan v.d [146] çalışmasından alınmıştır. 48

- Çizelge 4.5. Optimize edilen kusurlu GeC yapıları için elde edilen sonuçlar; Atom başına kohesif enerji ($E_{kohesif}$), oluşum enerjisi ($E_{o.e}$), bant aralığı değeri ($E_{b.a}$) (M metalik sistemleri, $[\uparrow]$ ve $[\downarrow]$ işaretleri spin-yukarı ve spin-aşağı durumları temsil edilmektedir. $[d]$ ve $[i]$ karakterleri doğrudan ve doğrudan olmayan bant aralığını simgeler.), süper hücre başına manyetik moment (μ) (NM manyetik olmayan sistemler için kullanıldı). Bu veriler F. Ersan v.d [154] çalışmasından alınmıştır. 52
- Çizelge 4.6. PBE metodu kullanarak optimize edilen s/o-X ve b-X (X=P, As, Sb ve Bi) yapılarının elde edilen sonuçları (b-X yapılarının sonuçları $[\]$ parantezi içerisinde verilmiştir. s/o-X yapılarının örgü sabiti $a = b$, bağ uzunluğu d_i ($i=1,2$), bağ açıları α_i ($i=1,2,3$) ve β , bükülme parametresi Δz , atom başına kohesif enerji $E_{kohesif}$, atom başına oluşum enerjisi $E_{o.e}$, düzlem içi bükülme direnci $C_x = C_y$ Poisson oranı $v_{xy}=v_{yx}$. Bu veriler F. Ersan v.d [155] çalışmasından alınmıştır. 56
- Çizelge 4.7. s/o-X (X=P, As, Sb and Bi) yapılarının PBE, PBE+SOC, HSE ve HSE+SOC metodları kullanılarak elde edilen elektronik bant aralıkları, ayrıca b-X, w-X and aw-X yapılarının bant aralıkları PBE metodu ile hesaplanarak verilmiştir. Doğrudan olmayan bant aralığı için (i) harfi, doğrudan bant aralığı için (d) harfi kullanıldı. Bu veriler F. Ersan v.d [155] çalışmasından alınmıştır. 58
- Çizelge 5.1. Optimize edilen yapılara ait parametreler; Örgü sabiti ($a=b$), en yakın M (metal) atomu ile X (kalkojen) atomu arası mesafe (d_{M-X}), en yakın kalkojen atomları arası mesafe (d_{X-X}), X-M-X atomları arasındaki açı (θ), kohesif enerji ($E_{kohesif}$), elektronik bant aralığı ($E_{b.a}$). Bu veriler F. Ersan v.d [178] çalışmasından alınmıştır. 62
- Çizelge 5.2. Tutunma enerjisi en büyük olan yapılar için; Tutunma bölgeleri, tutunma enerjileri ($E_{t.e}$), difüzyon (aktivasyon) enerji bariyeri değeri (E_a) ve difüzyon katsayısı (D) değerleri MX_2 tek tabakası üzerindeki tek lityum atomu için verilmiştir. Bu veriler F. Ersan v.d [178] çalışmasından alınmıştır. 67

- Çizelge 5.3. Lityum atomunun yapılara tutunmasından öncesi ve [sonrası] için optimize yapılara ait parametreler ([] parantezi lityum tutunmasından sonrasını göstermektedir); d_{Li-X} En yakın lityum ve kalkojen arası mesafe, Lityum tutunmasından önceki sistem için $E_{kohesif}$ kohesif enerji, ρ^* Atomlar üzerindeki yük (eksi işareti elektron fazlalığını göstermektedir), $E_{t,t}$ Tutunma enerjisi, $E_{b,a}$ elektronik bant aralığı, M harfi metal yapılar için kullanılmıştır. Bu veriler F. Ersan v.d [187] çalışmasından alınmıştır 70
- Çizelge 6.1. Hacimli RuX_2 için elde edilen parametreler: örgü sabiti[deneysel değer], Ru-Ru, Ru-X bağ uzunluğu, bant aralığı enerjisi[deneysel değer]. [192] Bu veriler F. Ersan v.d [193] çalışmasından alınmıştır. 77
- Çizelge 6.2. Optimize edilen T - ve T' - RuX_2 yapılarının yapısal parametreleri: örgü sabiti, en yakın Ru-Ru ve Ru-X atomları arasındaki bağ uzunluğu ve bağ açıları verilmiştir. Bu veriler F. Ersan v.d [193] çalışmasından alınmıştır. 78
- Çizelge 6.3. Optimize edilen T - ve T' - RuX_2 yapılarının yapısal parametreleri: kohesif ve bant aralığı enerjileri, manyetik moment değerleri, yük farkı (Bader [98] yük analizi kullanılmıştır.), Poisson oranı ve düzlem içi bükülme direnci [107] değerleri. Bu veriler F. Ersan v.d [193] çalışmasından alınmıştır. 80
- Çizelge 6.4. MX_3 yapılarına ait yapısal ve elektronik özellikleri: a, b örgü sabitlerini, d_1 , d_2 ve d_3 şekil 6.8de gösterilen bağ uzunluklarını, $E_{b,a}$ de PBE ve HSE (parantez içinde verilen değerler) metotları ile elde edilen elektronik bant aralığı değerlerini temsil etmektedir. 89

1. Giriş

Grafen, silisen ve metal dikalkojenler gibi iki veya bir boyutta kararlı yapıya sahip sistemlerin deneysel olarak sentezlenmesinden sonra, sahip oldukları ilginç fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı bu tür malzemelerin diyot, sensör veya batarya gibi çeşitli elektronik aygıt yapımında kullanılabilecekleri gösterilmiştir. [1–5] Ancak bu malzemelerin verimliliklerinin artırılması için özelliklerinin atomik boyutta detaylı olarak incelenmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Son yıllarda, metal kalkojenlerin ve kompozit yapılarının kızılötesi (IR) dedektör yapımına uygunluğu veya yüksek lityum depolama kapasitesine sahip olup olmadığının deneysel ve teorik yöntemler kullanılarak incelenmesi önemli araştırma konularından biri haline gelmiştir. Bu nedenle, bu tez çalışmasında bazı metal kalkojenlerin lityum depolama kapasiteleri ve IR dedektör yapımına uygun olup olmadıkları temel prensiplere dayalı yoğunluk fonksiyoneli teorisi yardımıyla araştırılmıştır. Bu tezde incelenen konularla ilgili detaylı bilgi aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

Lityum iyon pilleri: Her geçen gün artan enerji ihtiyacının karşılanmasına en büyük katkı sınırlı miktarda bulunan fosil yakıtlardan gelmektedir. Fakat, herkes tarafından bilinen bir gerçekte, artan enerji talebine karşın mevcut petrol, doğalgaz ve kömür rezervlerinin sürdürülebilirliğinin olmamasıdır. Bir diğer endişelendirici konu ise şu an kullanılan fosil yakıtlarının oluşturduğu CO₂ gazı ve CO₂ emisyon miktarlarının son 30 yılda ulaştığı ürkütücü seviyedir. CO₂ gazının miktarı 1970 den 2005 e kadar iki kattan fazla artmış ve bu artış, beraberinde küresel ısınmaya ve keskin iklim değişimlerine neden olmuştur. Bu sebeple acilen yenilenebilir enerji türlerinin ve yüksek enerji depolayabilen aygıtların geliştirilmesi örneğin, CO₂ emisyon miktarının azalması için elektrikli araçların sayısının artması gerekmektedir. Bu sayının artması elektrikli araçlarda kullanılan yenilenebilir bataryaların verimliliğinin artması ile doğru orantılı olacaktır. Günümüzde, özellikle gelişmiş ülkeler fosil yakıtların yerine geçebilecek güvenilir ve verimli temiz enerji türlerini artırmak için bilimsel çalışmalara hız kazandırmış ve bunun

için milyarlarca dolar kaynak ayırmaya başlamıştır. Bu çalışmalar doğrultusunda yüksek enerji depolama kapasitesi nedeniyle yaklaşık 200 yıldan beri varlığı bilinen lityumun değeri son derece artırmıştır. Jean Marie Tarascon'un dediği gibi lityum çağımızın yeni altını olmuştur. [6] Yenilenebilir lityum bataryaları, elektrik enerjisini, enerjiyi depolayabilmek için kimyasal enerjiye ve bunu tekrar kullanılabilir elektriğe dönüştürebildiği için teknolojinin en büyük başarılarından birisidir. [7, 8] Son yıllarda, cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlarda kullanılan yüksek güç depolama sistemleri için yenilenebilir lityum bataryaları elektronik marketlerin vazgeçilmez ürünlerinden biri olmuştur. [9] Bu taşınabilir elektronik aygıtların yanı sıra elektrikli araçlar içinde yenilenebilir lityum bataryaları gelecek vadeden malzemelerdendir. [10, 11] Lityum iyon bataryalarının yukarıda bahsedilen özelliklerine ek olarak bu bataryalar oldukça hafif, kompakt ve 4 Volt mertebesindeki enerji ile bile yüksek enerji aralığında (100Whkg^{-1} - 150Whkg^{-1}) elektrik sağlayabilir. [12, 13] Lityum bataryaları uygulamada her ne kadar en büyük paya sahip olsa da güvenlik, maliyet, sıcaklığa bağlılığı ve anot-katot olarak kullanılacak olan materyalin elde edilebilirliği bakımından pek çok problemi de içeren bir konudur. Tüm bu bahsedilenlerden dolayı lityum bataryaları için yapılacak olan çalışmaların her birinin bilimsel literatüre yapacak olduğu katkının yanı sıra problemin çözümünde de önemli roller oynayacağı aşikardır.

Lityum-iyon pilleri ile ilgili çalışmalar ve tezin amacı: Bataryaların verimliliğini ve sürekliliğini artırmak için bilim insanları sürekli bir çaba içerisinde. [14–17] Nano boyutlu malzemelerde, kuantum etkileri baskın olduğundan bu tür yapılar kendilerine özgü fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerden yararlanılarak atomik boyutlarda lityum bataryalarının verimliliğini artırmanın mümkün olacağı düşünülmektedir. Örneğin lityum depolamada ticari olarak kullanılmaya başlanan ilk anot materyal grafit idi, daha sonra karbon atomunun farklı nano yapıları lityum bataryalarının kapasitesini artırmak için yaygın bir şekilde kullanılmaya başlandı. Örneğin bal petek yapılı iki boyutlu grafin,

[18, 19] karbon nanoküre [20] ve karbon nanotüpler [21] gibi materyaller grafit ile karşılaştırıldığında daha yüksek lityum depolama kapasitesine sahip oldukları görüldü. [19] Ayrıca Si (silikon), Sn (kalay) ve bunların alaşımları ile Fe, Co ve Cu metal oksitler grafit anotlardan çok daha yüksek lityum depolama kapasitesine sahiptirler. [22] TiO_2 nano yapıların da anot materyal olarak kullanılabilirliği V. Subramanian ve çalışma arkadaşları tarafından 2006 yılında gösterildi, [23] ardından Zheng Liu ve grubu TiO_2 nin boyut ve şeklinin lityum depolamaya olan etkisini inceledi. [24] Bir diğer anot materyal grubu metal sülfidler (MS_x , M= Mn, Fe, Co, Ni ve Cu) ile elde edilenlerdir. [25–36] Bu metal sülfidlerin deşarj kapasiteleri 900 mAhg^{-1} ile 1300 mAhg^{-1} mertebesinde, fakat 20 kez yapılan doldur-boşalt (cycling, çevrimsel) işlemi sonunda $400\text{--}600 \text{ mAhg}^{-1}$ mertebesine kadar düşmektedir. [37] Metal sülfidler ile yapılan çalışmalar, metal sülfidlerin tabaka halindeki yapılarının çevrimsel performanslarının hacimli (bulk) durumundakinden çok daha iyi olduğunu ortaya koymuştur. [26] Bunun tabakalar arasındaki zayıf van der Waals etkileşiminden kaynaklandığı ve böylece tabakalar arasına da lityum atomlarının yerleşebildiği açıklanmıştır. [38–41] Elde edilen bu tür bilgiler, tabakalı yapıların lityum depolama malzemesi olarak kullanılabilirliğini göstermiştir. Ancak bu sonuçlar, van der Waals etkileşmesinin ortadan kaldırıldığı tek tabaka yapılarda kapasitenin nasıl değiştiği sorusunun cevabını önemli kılmıştır. Çünkü üç boyutlu, hacimli yapılardan düşük boyutlu nanoşerit, nanoparçacık gibi yapılara inildikçe, malzemelerin sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikler değişmektedir. [42–45] Örneğin, TiO_2 nanoşeritleri için 500 kere yapılan doldur boşalt işleminden sonra bile kapasitesinin sadece %5 ini kaybetmesi nanoşeritlerin lityum-iyon bataryaları için önemli yapılar olduğunu ortaya koymaktadır. [46] Buna ek olarak tabakalı yapıya sahip üç boyutlu MoS_2 nin boyut ve şekline göre lityum depolama kapasitesi belirlenmiş ve pek çok malzemeye göre daha yüksek kapasiteye sahip olduğu görülmüştür. [25] Yafei Li ve grubunun yapmış olduğu

çalışmada MoS_2 bileşeninin hacimli, iki boyutlu tek tabaka ve bir boyutlu zigzag nanoşerit yapılarının lityum depolama kapasiteleri incelenmiş ve zigzag nanoşeritlerin hacimli halden (2H-MoS_2), 2H-MoS_2 'nin de iki boyutlu tek tabaka MoS_2 den daha fazla lityum depoladığı bulunmuştur. [47] MoS_2 nanoşeritlerin magnezyum bataryaları için de uygun olduğu 2011 yılında teorik çalışmalar ile kanıtlanmıştır. [48] Bu sonuca göre, bu tür yapılarda yapının elektriksel ve manyetik özelliği van der Waals etkileşmesinden daha etkin olacaktır. Ancak, lityum depolama kapasitesine elektriksel ve manyetik özelliklerin etkisi çözülmesi gereken problemlerden biridir. Literatürden iyi bilindiği gibi bu tür düşük boyutlu yapıların elektriksel ve manyetik özellikleri, safsızlıklar veya şeridin genişliği gibi pek çok parametreye bağımlılık göstermektedir. Bu etkilerin atomik boyutlarda anlaşılması için, yalnızca MoS_2 'nin değil aynı zamanda benzer yapı gösteren MX_2 metal dikalkojenlerinde incelenmesi gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır. Literatürde kısmen MX_2 metal dikalkojen tek tabaka ve bulk yapılarının lityum depolama kapasitelerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar vardır, [49–52, 55, 56] fakat bu çalışmalar yukarıda bahsetmiş olduğumuz faktörlerin lityum depolama kapasitesine etkisini ve depolama kapasitesinin parçacık boyutuna ve geometrisine nasıl bağımlı olduğu bilgisini içermemektedir. Ayrıca MX_2 alaşımlarının lityum depolama kapasitelerine ait kapsamlı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu sebeple bu tez çalışmasının amaçlarından biri literatürde bahsettiğimiz eksiklikleri gidermek ve lityum bataryalarının sahip olduğu avantajları geliştirecek, dezavantajları da minimum seviyeye indirecek yeni anot elektrotların keşfine katkı sağlamaktır. Bunu gerçekleştirmek için, bu tez çalışmasında MX_2 yapılarının hangi fiziksel özelliklerinin atomik boyutlarda lityum depolama kapasitesine pozitif katkıda bulunduğu belirlenmesi amaçlanmaktadır.

Kızılötesi (IR) dedektörler: Kızılötesi dedektörler elektromanyetik spektrumun 0.78 nm (1.58 eV) ile 1.0 mm (1.28 meV) arasındaki dalgaboyuna sahip ışınlar ile etkileşime giren aygıtlardır. Bu dedektörlerin iki çeşiti vardır, birincisi termal

ikincisi ise fotonik dedektörlerdir. Bu tür dedektörler dar bant aralığına sahip yarıiletkenler yardımıyla yapılmaktadır. Fotonik kızılötesi dedektörlerin yapıldığı yarıiletken malzemelerin başında bant aralıkları 0.1 eV ile 1.1 eV arasında değişen PbSe, PbS, InGaAs, InSb ve InAs vardır. [57–61] HgCdTe, oda sıcaklığında yaklaşık 1.5 eV bant aralığına sahip yarıiletken CdTe ile yarımetal dolayısı ile sıfır bant aralığına sahip HgTe nin birleşimi ile oluşturulmuş bir başka kızılötesi dedektördür. [62, 63] HgZnTe, [64] LiTaO₃ [65] ve C₆H₁₇N₃O₁₀S (triglycine sulfate) [66] gibi malzemelerde kızılötesi dedektörlerde kullanılan fakat diğerleri kadar yapısal olarak kararlı olmayan malzemelerdir. Geçiş metal kalkojenlerinin pek çoğu üç boyutlu durumda tabakalar halinde bulunan ve tabakalar arasında zayıf van der Waals etkileşimi, bileşenleri arasında ise güçlü iyonik bağ içeren yapılardır. Dolayısıyla bu tür malzemeleri üç boyuttan iki boyutlu az katmanlı duruma hatta tek tabakalı yapılara çevirmek kolaydır. Günümüzde pek çok iki boyutlu tek tabaka metal kalkojen deneysel olarak elde edilmiştir. Bu yapılar hacimli haldeyken doğrudan olmayan bant aralığına sahip iken, katmanların sayısı azalıp iki boyutlu hale yaklaştıkça 1.0-2.0 eV arasında doğrudan bant aralığına sahip yarıiletken malzemelere dönüşmektedir. Hatta üç boyutlu halde metal olan bazı metal kalkojenler iki boyutta yarıiletken olmaktadır veya iki boyutta metal olan tek tabaka MX₂ (M= Nb, Ta; X=S, Se) yapıları bir boyutta belirli bir genişlikte bant aralığına sahip yarıiletken olmaktadır. [67] İki boyutlu metal kalkojenlerin sahip oldukları bu bant aralığı değerleri, bu malzemelerin opto-elektronik teknolojide kendisine uygulama alanı bulacağını göstermektedir. Özellikle düşük boyutlara inildikçe kuantum etkilerinin daha baskın olarak ortaya çıkmasıyla beraber, malzemelerin sahip olduğu geometrik yapı ve kusurlar (boşluk kusuru, yabancı atom ile yer değiştirme, yabancı bir atomun yapıya tutunması) malzemenin fiziksel, elektronik ve optik özelliklerini son derece etkilemektedir. Bant aralığı, sisteme manyetik özellik kazandırma ve katalitik etkinin artırılması sistemde değiştirilebilen birkaç parametredendir. Son yıllarda, MX₂ formundaki metal dikalkojenler ile yapılan

alışmalar tabaka sayısı ile optik soğurma spektrumu arasında bir ilişki olduğunu göstermektedir. [68–70] Tabaka sayısı azaldıkça absorpsiyon bölgesinin kızılötesi bölgeye doğru kaydıkęı gösterilmiştir. [71, 72] Ayrıca iki boyutlu MoSe_2 yapılarına uygulanan çekme (strain) işlemi de Raman spektrumlarında kırmızıya kaymanın olduğunu söylemektedir. [73] Tüm bu çalışmalar, teorik olarak ele aldığımız metal kalkojenlerin elektriksel, yapısal ve manyetik özelliklerinin yanısıra, optik özelliklerinin de incelenmesi gerekliliğini ortaya çıkarmıştır.

Bu tezin amaçlarından bir tanesi, hekzagonal (H) yapıya sahip bazı metal dikalkojenlerin (MX_2) zerinde lityum atomunun yapılaraya tutunma enerjilerinin belirlenmesi, lityum atomunun yapılar üzerindeki hareketinin incelenmesi ve MX_2 ’lerin lityum iyon bataryalarında kullanılabilirliğini araştırılmasıdır. Böylece taşınabilir elektronik aygıtlarda ya da elektrikli araçlarda yaygın bir şekilde kullanılan lityum-iyon bataryalarının verimini artıracak malzemeler geliştirilecek ve deneycilerin kullanabileceği temel bilgilerin oluşturulması sağlanacaktır. Metal kalkojenlerin sahip oldukları dar bant aralıklarından dolayı kızılötesi dedektörlerde kullanılabilirliğini araştırmak, ayrıca askeri, güvenlik, sağlık, endüstri ve otomobil alanlarında yaygın bir şekilde kullanılan kızılötesi dedektör teknolojisine yeni malzemeler önerebilmek bu tez konusunun amaçlarından bir diğeridir. Bu tez çalışmasında, tüm bu incelemeler kuantum mekaniğine dayalı yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT) yardımıyla yapılmıştır.

Tezin içeriği şu şekildedir. Birinci bölümde yukarıda bahsedilen giriş bölümü, ve takiben ikinci bölümde yoğunluk fonksiyoneli teorisi, bu teoride kullanılan yaklaşımlar ve yapıların kararlılığının tayini için gerekli olan kuramsal temeller özetlenmiştir. nc bölümde hesaplama metodu anlatılmıştır. Dördüncü bölümde iki boyutlu malzemelerin sahip oldukları özellikler, literatür bilgileri ve bu tez çalışması kapsamında incelenen pek çok malzemenin sonuçları verilmiştir. Beşinci bölüm metal dikalkojenlerin ve alaşımlarının lityum bataryalarında

kullanılabilirliğinin incelendiği kısımdır. Altıncı bölümde teorik olarak kararlılığı kanıtlanan iki boyutlu RuX_2 ($X=S, Se$) ve $TiX_{3(x-1)}X'_{3x}$ ($X=S, Se, Te$) alaşımlarının kızılötesi bölgeye denk gelen elektronik bantları incelenmiştir. Yedinci ve son bölüm ise elde edilen sonuçların yorumlandığı, kullanım alanlarının ve bundan sonra yapılabilecek olan çalışmaların önerildiği kısımdır.

Bu tez çalışmasının ana unsurları aşağıda listelenen makalelere dayanmaktadır.

1. Ersan, F., Gökoğlu, G. ve Aktürk, E. 2014. Bimetallic two-dimensional PtAg coverage on h-BN substrate: First-principles calculations. **Appl. Surf. Sci.**, 303: 306-311.
2. Ersan, F., Akcay, A., Gökoğlu, G. ve Aktürk, E. 2015. Interactions of h-AlN monolayer with platinum, oxygen, and their clusters. **Chem. Phys.**, 455: 73-80.
3. Ersan, F., Gökoğlu, G. ve Aktürk, E. 2014. Electronic structure of BSb defective monolayers and nanoribbons. **J. Phys.: Condens. Matter**, 26: 325303 (8sayfa).
4. Ersan, F., Arslanalp, Ö., Gökoğlu, G. ve Aktürk, E. 2014. Effects of silver adatoms on the electronic structure of silicene. **Appl. Surf. Sci.**, 311: 9-13.
5. Ersan, F., Arslanalp, Ö., Gökoğlu, G. ve Aktürk, E. 2016. Effect of adatoms and molecules on the physical properties of platinum-doped and -substituted silicene: A first-principles investigation. **Appl. Surf. Sci.**, 371: 314-321.
6. Ersan, F., Gökçe, A.G. ve Aktürk, E. 2016. Point defects in hexagonal germanium carbide monolayer: A first-principles calculation. **Appl. Surf. Sci.**, 389: 1-6.
7. Ersan, F., Aktürk, E. ve Ciraci, S. 2016. Stable single-layer structure of group-V elements. **Phys. Rev. B**, 94: 245417 (9 sayfa).

8. Ersan, F., Ozaydin, H.D., Gökoğlu, G. ve Aktürk, E. 2017. Theoretical investigation of lithium adsorption, diffusion and coverage on MX_2 (M= Mo, W; X= O, S, Se, Te) monolayers. **Appl. Surf. Sci.**, 425: 301-306.
9. Ersan, F., Gökoğlu, G. ve Aktürk, E. 2015. Adsorption and Diffusion of Lithium on Monolayer Transition Metal Dichalcogenides $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ Alloys. **J. Phys. Chem. C**, 119: 28648-28653.
10. Ersan, F., Cahangirov, S., Gökoğlu, G., Rubio, A. ve Aktürk, E. 2016. Stable monolayer honeycomb-like structures of RuX_2 (X= S, Se). **Phys. Rev. B**, 94: 155415 (8 sayfa).
11. Ersan, F., Ozaydin, H.D. ve Aktürk, E. 2017. Influence of chalcogen composition on the structural transition and on the electronic and optical properties of the monolayer titanium trichalcogenide alloys. **J. Phys. Chem. C**, *hakemde*.

2. Kuramsal Temeller

2.1. Katıların Hamiltoniyeni

Birbiri ile etkileşen elektronlar ve iyonlardan oluşan bir sistemin tanımlanması kuantum mekaniği ile yapılabilir ve bu sistemin özellikleri aşağıda yazılan çok-parçacık Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilir.

$$H\Psi(\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i) = E\Psi(\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i) \quad (2.1)$$

Burada H sistemin hamiltoniyenidir ve kinetik enerji operatörü ile iyon ve elektronların birbiriyle etkileşimlerinden kaynaklanan potansiyel enerji terimlerini içerir. [74]

$$-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \quad (2.2)$$

Yukarıdaki denklemde $\hbar$, h Planck sabitinin 2π ile bölümünden elde edilir, M_I I . iyonunun kütlesini, m_e elektronun kütlesini, E sistemin enerjisini, $\Psi(\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i)$ sistemin durumunu belirleyen çok-parçacık dalga fonksiyonunu, $\mathbf{R}_I$ iyonların pozisyonunu ve $\mathbf{r}_i$ elektronların pozisyonlarını tanımlar. $\mathbf{r}_i$ ve $\mathbf{r}_j$ konumlarında bulunan iki elektron birbirini iter ve aralarında

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.3)$$

potansiyel enerjisi oluşur, burada e elektronik yükü tanımlar. $\mathbf{r}$ konumundaki bir elektron $\mathbf{R}_I$ konumunda bulunan pozitif yüklü iyonlar tarafından çekilir, aralarında

$$-\frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|} \quad (2.4)$$

potansiyel enerjisi oluşur, burada Z_I iyonun (çekirdek+iç elektronlar) valans yüküdür. Sistemde bulunan tüm bu iyonların varlığından dolayı elektronların

hissettiği toplam dış potansiyel

$$V_{iyon}(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|} \quad (2.5)$$

şeklindedir. Ayrıca $\mathbf{R}_I$ ve $\mathbf{R}_J$ konumlarında bulunan iki iyon arasında da itici

$$\frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.6)$$

potansiyel enerjisi oluşmaktadır. 2.2, 2.3, 2.5 ve 2.6 denklem numaralı enerji terimlerinin toplamı sistemin hamiltoniyenini vermektedir. Bu hamiltoniyeni çözmek için yapılan ilk yaklaşım Born ve Oppenheimer yaklaşımıdır. Bu yaklaşıma göre, tek bir protonun kütlesinin tek bir elektrona göre 1836 kat daha büyük olmasından dolayı çekirdeğin hızının elektrona göre çok daha yavaş olması gerekir ve bu nedenle 2.2 numaralı denklemde iyonların kinetik enerjilerinden gelen katkı ihmal edilebilir. [74–76] Ayrıca kristaller, iyonların ve valans elektronlarının yükleri göz önünde bulundurulduğunda nötrdür, bu yüzden ortalama yük ve ortalama elektrostatik potansiyellerin sıfır olmasından dolayı 2.6 numaralı denklem de sıfır kabul edilebilir. Böylece hamiltoniyen;

$$H = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_i V_{iyon}(\mathbf{r}_i) + \frac{e^2}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.7)$$

halini alır. Tüm bu hamiltoniyeni basitleştirme çabalarına karşı, $\Psi(\mathbf{r}_i)$ dalga fonksiyonunun çözümü elektronun doğası gereği hala çok zordur. Pauli dışarlama ilkesi gereği, eğer iki aynı spinli elektron yer değiştirirse Ψ işaret değiştirmek zorundadır, buna değiş-tokuş (exchange) özelliği denilir. Buna ek olarak her elektron, sistemdeki diğer elektronların hareketlerinden etkilenmektedir, bu da korelasyon (correlation) özelliği olarak adlandırılmaktadır. Elektrondan hamiltoniyene gelen tüm bu katkıları da hesaba katan, sistemi en iyi betimlemeye çalışan yaklaşımlar aşağıda kronolojik sırada kısaca açıklanmıştır.

2.2. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı

Basit bir yaklaşımla elektronları birbiri ile etkileşmeyen parçacıklar olarak kabul edersek, toplam dalga fonksiyonu, $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ tek bir elektronun dalga fonksiyonu olmak üzere;

$$\Psi^H(\mathbf{r}_i) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\phi_N(\mathbf{r}_N) \quad (2.8)$$

şeklinde elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılabilir. Bu Hartree yaklaşımı olarak bilinir (burada H üst indisi Hartree nin kısaltmasıdır.) ve bu yaklaşımda sistemin toplam enerjisi

$$E^H = \langle \Psi^H | H | \Psi^H \rangle \quad (2.9)$$

olur. Yukarıdaki bu enerjinin içerisinde her bir $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ durumundaki elektronun hissettiği potansiyel enerji

$$V_i^H(\mathbf{r}) = +e^2 \sum_{j \neq i} \langle \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} | \phi_j \rangle \quad (2.10)$$

Hartree potansiyelidir ve sadece elektronlar arasında oluşan Coulomb itmesini içerir. Görüldüğü üzere Hartree yaklaşımında elektronlar ayırt edilebilir parçacıklar gibi kabul etmiştir. Ancak elektronlar fermiyon olarak adlandırılan 1/2 spinli ayırt edilemez parçacıklardır, Pauli dışarlama ilkesi gereğince iki fermiyon aynı kuantum durumunda bulunamaz. Parçacıkların yerdeğiştirmesinden dolayı çoklu fermiyon dalga fonksiyonu antisimetrik olmak zorundadır, yani eğer iki elektron yer değiştirmiş ise dalga fonksiyonu işaret değiştirmek zorundadır. Hartree yaklaşımında dalga fonksiyonunun antisimetrik özelliği bulunmadığı için eksiktir. Çok-parçacık dalga fonksiyonuna ($\Psi(\mathbf{r}_i)$) elektronların fermiyonik özelliğini dahil eden yaklaşım Hartree-Fock yaklaşımıdır. [77–81] $\Psi(\mathbf{r}_i)$ 'ye fermiyonik katkı Slater determinantı sayesinde eklenebilir.

$$\Psi^{HF}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} = S D \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N) \quad (2.11)$$

Burada N toplam elektron sayısını temsil eder. İki elektronun yerdeğiştirmesi, Slater determinantında elektronların durumunu temsil eden kolonların yerdeğiştirmesi anlamına gelir, böylece determinantın işareti değişmiş olur. Hartree-Fock dalga fonksiyonu ile sistemin toplam enerjisi aşağıdaki gibi yazılır. [74]

$$\begin{aligned}
 E^{HF} = \langle \Psi^{HF} | H | \Psi^{HF} \rangle = & \sum_i \langle \phi_i | -\frac{\hbar^2 \nabla_r^2}{2m_e} + V_{iyon}(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle \\
 & + \frac{e^2}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} | \phi_i \phi_j \rangle \\
 & - \frac{e^2}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} | \phi_j \phi_i \rangle \quad (2.12)
 \end{aligned}$$

Burada Hartree denkleminde eklenmiş olan son terim değiş-tokuş (exchange) terimidir, bu terim elektronların yer değiştirmelerinin sistemin toplam enerjisine olan katkısını gösterir.

2.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Hartree ile aynı zamanlarda Thomas ve Fermi de çok-parçacık probleminin çözümü için uğraşıyorlardı. Tek elektron orbitali yerine, elektron yoğunluğu ile çözüm yapma fikrini ilk kez Thomas ve Fermi ortaya atmış ve toplam elektron enerjisinin homojen elektron gazı ile hesaplanabileceğini öngörmüşlerdir. Bu fikri homojen olmayan sisteme uyarlamışlardır.

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

Burada xc uzayın her bölgesinde lokal (yerel) olarak hesaplanan kinetik, değiş-tokuş ve korelasyon katkıları ve $\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ bu katkıların enerji yoğunluğudur. Bu *yerel yoğunluk yaklaşımının* (YYY) ilk gösterimidir. [83–85, 128] Thomas-Ferminin bu teorisi yaklaşık otuz yıl sonra Hohenberg ve Kohn tarafından geliştirilmiş ve sadece homojen elektron yoğunluğuna sahip sistemler için değil, $\rho(\mathbf{r})$ elektron yoğunluğunun $\mathbf{r}$ ile hızlıca değiştiği sistemler içinde

geçerli olacak şekilde formülize edilmiştir. [86] Hohenberg ve Kohn yoğunluk fonksiyoneli teorisini iki önemli teoreme dayandırmışlardır. [74, 76, 87] Bunlar,

Teori 1: $\rho(\mathbf{r})$ taban durum elektron yoğunluğu, sadece tek bir $V(\mathbf{r})$ dış potansiyeli ile tanımlıdır.

İspat: $V(\mathbf{r})$ ve $V(\mathbf{r}')$ gibi iki farklı dış potansiyelin aynı $\rho(\mathbf{r})$ elektron yoğunluğunu verdiğini varsayalım. E ve Ψ 'nin H hamiltoniyenin, E' ve Ψ' 'nin ise H' hamiltoniyeni için toplam enerji ve dalga fonksiyonları olduklarını ve ilk hamiltoniyenin $V(\mathbf{r})$, ikinci hamiltoniyenin de $V(\mathbf{r}')$ dış potansiyellerini içerdiğini farz edelim.

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.14)$$

$$E' = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle \quad (2.15)$$

Rayleigh-Ritz varyasyon ilkesine göre

$$\begin{aligned} E &< \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H + V' - V' | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' + V - V' | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle \\ &= E' + \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle \end{aligned} \quad (2.16)$$

benzer şekilde E' enerjisi içinde

$$E' < E - \langle \Psi | V - V' | \Psi \rangle \quad (2.17)$$

denklemleri elde edilir. Bu son iki denklemin taraf tarafa toplanması ile,

$$(E + E') < (E + E') + \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle - \langle \Psi | V - V' | \Psi \rangle \quad (2.18)$$

elde edilir, fakat bu denklemin sağ tarafındaki son iki terim

$$\int \rho'(\mathbf{r})[V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})]d\mathbf{r} - \int \rho(\mathbf{r})[V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})]d\mathbf{r} = 0 \quad (2.19)$$

$\rho(\mathbf{r}) = \rho'(\mathbf{r})$ seçimi gereğince sıfırdır. Bu durumda denklem $E + E' < E + E'$ gibi anlamsız bir eşitsizliğe dönüşmüş olur ki, bu bize farklı dış potansiyellerin aynı elektron yoğunluğuna sahip olamayacağını söylemektedir.

Teori 2: $V(\mathbf{r})$ dış potansiyeli $\rho(\mathbf{r})$ taban durum elektron yoğunluğunun yanı sıra taban durum dalga fonksiyonunu da belirler.

İspat: Özdeğer özfonksiyon denkleminin çözümü $\rho(\mathbf{r})$ elektron yoğunluğuna ve $\rho(\mathbf{r})$ de dış potansiyele bağlı olduğu için, dış potansiyelin belirlediği Ψ taban durumu dalga fonksiyonunda tek bir tane olduğunu kanıtlamaktadır. Hamiltoniyende V potansiyeli yerine, $T + W$ yazarsak,

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | (T + W) | \Psi \rangle \quad (2.20)$$

kinetik enerji (T) ve elektron-elektron etkileşmesi (W) tüm katılarda geçerli olduğu için yoğunluğun evrensel bir fonksiyonunu elde etmiş oluruz. Bu sebeple bu fonksiyon bir tek dış potansiyel (V) tarafından belirlenen elektron yoğunluğuna bağlıdır.

Kohn-Sham çok parçacık sistemini çözmek için Hohenberg-Kohn teoremlerine dayalı yeni bir yaklaşım ele aldılar. [88] Bu yaklaşımda, etkileşen elektron sistemini çözmek için bu sistem ile aynı taban durumu elektron yoğunluğuna sahip etkileşmeyen elektron sistemini çözmek yeterli olacaktır. Etkileşimsiz elektronların taban durumunun yük yoğunluğu, $\phi_i(\mathbf{r})$ tek elektron orbitallerinin toplamıdır (Bu orbitalin diğer adı Kohn-Sham orbitalidir):

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.21)$$

Burada i 1 den $N/2$ toplam elektron sayısının yarısına kadardır (herbir durumun iki elektron ile işgal edildiğini kabul ettiğimiz için 2 çarpanı gelir) ve Kohn-Sham orbitalleri Schrödinger denkleminin zamandan bağımsız biçiminin

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r})\right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

çözümünden elde edilir. Burada m elektron kütesidir ve $\phi_i(\mathbf{r})$ aşağıdaki gibi ortonormalizasyon şartına uymalıdır.

$$\int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (2.23)$$

$\rho(\mathbf{r})$ yük yoğunluğuna bağlı enerji fonksiyoneli aşağıdaki gibi parçalara ayrılmış şekilde yazabiliriz.

$$E = T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.24)$$

Burada ilk terim Slater determinantındaki (s alt indisi Slater determinantını belirtir) etkileşimsiz elektronların,

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m} 2 \sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.25)$$

kinetik enerjisidir. İkinci terim (Hartree enerjisi) yük bulutları arasındaki elektrostatik etkileşimdir.

$$E_H[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.26)$$

Üçüncü terim değiş-tokuş-korelasyon enerjisi olarak adlandırılır ve daha önce ihmal edilen tüm terimleri içerisinde barındırır. Toplam enerjinin $\phi_i^*(\mathbf{r})$ 'a göre fonksiyonel türevi alınırsa, minimum Kohn-Sham enerji fonksiyoneli

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V(\mathbf{r})\right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

elde edilir. Burada ϕ_i , i . elektronik durumun dalga fonksiyonu ve ϵ_i de uyumlu özdeğeri göstermektedir. Hartree potansiyeli $V_H(\mathbf{r})$ ve değiş-tokuş-korelasyon potansiyeli $V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} \quad (2.28)$$

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.29)$$

2.4. YFT de Değiş-Tokuş ve Korelasyon Yaklaşımları

Çok parçacık sisteminin çözümündeki strateji yukarıdaki bölümlerde görüldüğü üzere toplam enerjiyi parçalara ayırmak ve her birinin toplama katkısını ayrı ayrı hesaplamaktır. Özellikle korelasyon etkisinin enerjiye olan katkısını hesaplamak oldukça zordur, ayrıca değiş-tokuş enerjisinin tek-parçacık orbitalinin fonksiyonu olması ve toplam enerjiye olan katkısı iyi bir şekilde bilinse de, bilgisayar hesaplamalarındaki çözümlemesinin uzun sürmesi nedeniyle sıkıntı yaratmaktadır. Bu yüzden bu iki katkıyı tek bir terimde toplamak için çeşitli yaklaşımlarda bulunulmuştur.

2.4.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)

Yerel yoğunluk yaklaşımındaki ana düşünce, homojen olmayan elektron sistemini yerel homojen gibi kabul ederek, homojen elektron gazına ait elektron yoğunluğunu homojen olmayan sistemin her bir $\mathbf{r}$ konum noktasında kullanmaya dayanır. [89] Genel tanımı;

$$E_{xc}^{YYY}(\rho) = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \quad (2.30)$$

şeklinde yapılır. Elektronların spinleri göz önüne alındığında KS denklemi için yapılması gereken yaklaşım yerel spin yoğunluk yaklaşımı (Y(S)YY) olarak adlandırılır. Yukarıdaki denklemde ρ yerine spin yukarı ve spin aşağıyı belirtecek şekilde $[\rho(\mathbf{r})^\uparrow, \rho(\mathbf{r})^\downarrow]$ terimleri gelir.

Yerel Yoğunluk Yaklaşımının Avantajları ve Dezavantajları [76]

1. YYY ve YSYY elektron yoğunluğu düzenli olan hacimli (bulk) metaller için iyi sonuçlar verir.
2. Elektron yoğunluğu metallere göre daha az düzenli olan molekül, yarıiletken ve iyonik kristaller için verdiği sonuçlar deneysel değerlerin ya çok altında ya da çok üstünde olur.

3. Moleküller arası bağların zayıf olduğu sistemlerde bağlanma enerjisini, ve katılardaki kohesif enerjiyi, Hartree-Fock yaklaşımının tersine çok yüksek bulur.
4. Güçlü bağ yapan (kovalent, iyonik) sistemlerin geometrisini iyi bir şekilde tayin eder.
5. Bağ uzunluğunu gerçek değerinden çok daha küçük bulduğu için, yasak bant aralığı enerjisini deneysel değerlerden %40 daha az bulur, dolayısıyla dielektrik sabitini de küçük tayin eder. Örneğin bulk germanyum gibi küçük bant aralığına sahip olan sistemi YYY metal bulur.

2.4.2. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY)

Gerçekte sistemlerin elektron yoğunluğu düzgün olarak değişmediği için, sistemi en iyi tanımlayacak değiş-tokuş ve korelasyon etkisini geliştirmek için yapılan yaklaşımlardan diğeri genelleştirilmiş gradyan yaklaşımıdır. Bu yaklaşımda elektron yoğunluğunun yerel olmayışı denklemde onun gradyanı alınarak belirtilmiştir. [93]

$$E_{xc}^{GGY}(\rho) = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \int F_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (2.31)$$

Burada ilk terim yerel yoğunluk yaklaşımından gelir, ikinci terim ise yoğunluk matrisinin elektron yoğunluğu ve onun türevleri cinsinden birinci mertebeden açılımını verir.

Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımının Avantajları ve Dezavantajları [76]

1. Bağ uzunluğunu, bağ açılarını ve bağlanma enerjisini daha iyi belirler.
2. Asal metallerin (Ag, Au, Pt) örgü sabitlerini deneysel değerlerinden daha büyük bulur.

3. Yasak bant aralığını ve dielektrik sabitini yerel yoğunluk yaklaşımına göre daha iyi belirler.

2.4.3. Hibrit Fonksiyonlar

Kohn-Sham denklemlerinin içinde bulunan Hartree potansiyeli tek bir elektronun o sistemin elektron yoğunluğu ile olan etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Bu demek oluyor ki elektron yoğunluğu ile etkileşime giren tek bir elektron bu elektron yoğunluğunun içerisine dahil edilmiştir. Bu fiziksel olarak anlamsızdır ve ihmal edilmelidir. Hartree-Fock metodunda bu terim değiş-tokuş teriminin dahil edilmesi ile ihmal edilmiştir. Benzer yöntem uygun bir fonksiyon ile yoğunluk fonksiyoneli teorisinde de uygulanabilir. Bu düzeltme, toplam enerji ifadesine hibrit fonksiyonların eklenmesi ile yapılır. Bu durumda toplam enerji bir miktar Hartree-Fock değiş-tokuş terimi ve bir miktar YFT değiş-tokuş ve korelasyon terimlerinin birleşimi şeklinde yazılır. [76, 102–104]

$$E_{xc}^{Hib} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha) E_x^{YFT} + E_c^{YFT} \quad (2.32)$$

Burada α , karışım katsayısıdır ve deneysel değerlerden yada teorik hesaplamalardan yararlanarak belirlenebilir, moleküller için $\alpha \approx 1/4$ alınır. [102]

2.5. van der Waals Etkileşimi

van der Waals (vdW) etkileşmesi kovalent ya da iyonik bağlanmaya göre oldukça zayıf olan bir kristal bağlanma çeşididir ve birbirlerinden atomik yarıçaplarına göre çok daha büyük R uzaklığına sahip moleküllerin ya da tabakalı malzemelerin etkileşmelerini belirlemede kullanılır. Burada etkileşimin nedeni, birbirinden uzakta bulunan yüklerin birbirlerini etkileyerek elektriksel dipol momentler oluşturmasıdır. Bu yüzden bu etkileşime London veya dipol-dipol etkileşimi adı da verilmektedir. Bu dipollerin etkisi ile sistemin toplam enerjisindeki azalma yükler arası uzaklığın altıncı kuvveti ile ters orantılı (C/R^6) olacak şekildedir. Yoğunluk

fonksiyoneli teorisinde yerel ve yarı-yerel yoğunluk fonksiyonları, yük dağılımları arasındaki değişimden dolayı van der Waals etkisini doğru olarak tanımlayamaz. Bu zorluğu aşmanın en kolay yolu bu etkiyi Kohn-Sham enerji ifadesine ek bir düzeltme terim olarak ilave etmektir. [74, 76, 100]

$$E_{YFT-vdW} = E_{KS-YFT} + E_{vdW} \quad (2.33)$$

Bu ek vdW düzeltme enerjisi için pek çok yaklaşım yapılmıştır, bu yaklaşımlarda dağıtım parametrelerinin katkısı değiştirilerek deneysel değerlere en yakın etkileşim enerjisi elde edilmeye çalışılmaktadır. [101]

2.6. Bloch Fonksiyonları

Felix Bloch tarafından önerilen teoriye göre Bloch dalgası periyodik bir potansiyelde bulunan parçacığa eşlik eden dalga fonksiyonudur. Schrödinger denkleminin bu tür bir sistem için çözümlerinden elde edilen dalga fonksiyonunun formu

$$\psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.34)$$

şeklinde dir. Burada $u_k(\mathbf{r})$, $\mathbf{T}$ öteleme vektörü altında $u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{T})$ olacak şekilde kristal örgüsünün periyodikliğine sahip bir fonksiyondur. Denklem (2.34)'e göre Bloch teoremi şöyle ifade edilir: *Periyodik bir potansiyelde dalga denkleminin özfonksiyonları, $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ düzlem dalgası ile kristal örgüsünün periyodikliğine sahip bir $u_k(\mathbf{r})$ fonksiyonunun çarpımı şeklinde yazılabilir.* [90]

Denklem (2.34) formundaki tek elektron dalga fonksiyonu Bloch fonksiyonu olarak isimlendirilir ve ilerleyen dalgaların toplamı olarak yazılabilir. Bloch fonksiyonları, iyon merkezlerinin oluşturduğu potansiyel içerisinde serbestçe hareket eden elektronları temsil eder ve yerelleşmiş dalga paketleri şeklinde ifade edilebilirler. [90]

2.7. Sanki Potansiyel Yaklaşımı

Periyodik bir kristaldeki serbest elektronların dalga fonksiyonları düzlem dalga şeklinde davranırlar. İyonlardan kaynaklanan potansiyel ihmal edilirse, düzlem dalgalar sistem hakkındaki kesin çözümü vermektedir. Eğer potansiyel yeteri kadar düzgün ise bir pertürbasyon olarak davranır ve yarı-serbest elektron modeline uygun çözümler yapılabilir. Hafif elementlerde dalga fonksiyonu çekirdeğe yakın bölgelerde düzgün durumunu kaybederek salınım yapar ya da proton sayısı fazla olan ağır atomların dalga fonksiyonları, çekirdek elektronlarının etkisi ile basamak fonksiyonu şeklinde azalmaktadır. İyon merkezinden uzaklaştıkça iletkenlik elektronuna etkileyen kuvvet zayıflar ve dalga fonksiyonları düzgünleşerek düzlem dalga gibi davranmaya başlarlar. 1940 yılında potansiyel oluşturmak için Herring valans elektronlarının dalga fonksiyonunun, çekirdek dalga fonksiyonlarının ve düzlem dalgaların lineer kombinasyonu şeklinde yazılabileceğini göstermiştir. Uygun bir açılım katsayısının seçimi ile bu dalga fonksiyonları çekirdek durumlarına ortogonal olurlar. Böylece ortogonal düzlem dalgalar elde edilir, fakat bu yöntemde düzlem dalgalar istenilen düzgün davranışı gösterememektedir. Bu durumun üstesinden gelmek için, çekirdek etkilerini ihmal ederek, etkin bir potansiyel tanımlanmış ve adına sanki potansiyel denilmiştir.

Atomdaki elektronları aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz.

1. *çekirdek (kor) elektronları*: Bu elektronlar çekirdeğe güçlü bir şekilde bağlanmış, lokalize olmuşlardır ve kimyasal bağlanmaya katkıları neredeyse yoktur.
2. *valans elektronları*: Çekirdeğin etkisini oldukça az hisseden ve kimyasal bağlanmayı gerçekleştirmede etkin rol oynayan elektronlardır.
3. *yarı-çekirdek elektronları*: Lokalize olmuş ve kutuplanabilir elektronlardır, genellikle kimyasal bağlanmada etkin değildirler.

Bu bilgiler ışığında sanki potansiyeller; kor elektronlar hesaplamalardan kaldırılarak onun yerine valans elektronları ile çekirdek ve kor durumlarının etkileşimini (ortogonalite şartını içerecek şekilde) tanımlayan perdelenmiş potansiyel ile oluşturulur. Sanki potansiyel gerçek potansiyele göre oldukça küçüktür. Bunun nedeni dalga fonksiyonunun kor bölgesi dışında gerçek potansiyel dalga fonksiyonuna yaklaşık olarak eşit olmasının istenmesindendir. [74,76,87,90]

2.8. Hellmann-Feynman Teoremi

Genellikle H_λ hamiltoniyeni, λ gibi bir parametreye bağlıdır, ve önemli olan E_λ enerjisinin bu parametreye nasıl bağlı olduğunu bulmaktır. Bunun için hamiltoniyenin beklenen değeri

$$E_\lambda = \langle \Psi_\lambda | H_\lambda | \Psi_\lambda \rangle \quad (2.35)$$

λ 'ya göre değişimi

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi'_\lambda | H_\lambda | \Psi'_\lambda \rangle_{\lambda'=\lambda} + \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle \quad (2.36)$$

bulunur. Yukarıdaki denklemde ilk terim varyasyon ilkesi gereğince sıfır olur ve Hellmann-Feynman teoremi elde edilir

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle. \quad (2.37)$$

Denklem (2.37) E_{xc} değiş-tokuş enerjisini veya $\mathbf{R}_I$ çekirdeğin, $\mathbf{r}_i$ elektronun atomik konumu olmak üzere elektrostatik kuvveti bulmak için kullanılır. Bu son tanım Hellmann-Feynman kuvveti olarak bilinir, toplam enerjinin atomik konuma göre türevidir ve

$$\mathbf{F}_i = -\frac{d}{d\mathbf{R}_i} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = -\langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_i} | \Psi \rangle - \langle \frac{d\Psi}{d\mathbf{R}_i} | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H | \frac{d\Psi}{d\mathbf{R}_i} \rangle \quad (2.38)$$

şeklinde yazılır. [76,87,91]

2.9. Fononlar, Örgü Dinamiği

Elektromanyetik dalgaların kuantalanmış biçimine foton denildiği gibi, kristaldeki örgü titreşimlerinin kuantalanmış büyüklüğüne de fonon adı verilir. Kristal örgüdeki atomların birbirine bir doğru boyunca yaylarla bağlı olduğunu varsayalım. Parçacık hareketinin kuantalanması, harmonik salınıcılarda olduğu gibidir. Tek fark parçacık koordinatından fonon koordinatına geçmek gerekir. Bu koordinata, fononlar ilerleyen dalgayı temsil ettiklerinden dolayı dalga koordinatı da denilmektedir. Kısacası kristallerdeki esnek dalgalar fononlardan oluşur. Kristaldeki atomların ısısal titreşimleri, ısısal olarak uyarılmış fononlardır. Bu durum karacisim ışımasındaki ısısal uyarılmış olan fotonlara benzemektedir.

Açısal frekansı ω olan elastik bir kip için n tane fonon var ise, tek boyutta bu fononların enerjisi

$$E = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (2.39)$$

şeklinde elde edilir. $(1/2)\hbar\omega$ terimi sıfır-nokta enerjisidir.

Fononların genliklerinin karelerinin ortalamalarını bulmak için, durağan bir dalganın genliğini $u = u_0 \cos Kx \cos \omega t$ olarak alalım. Burada u kristaldeki her hacim elemanının denge konumuna olan uzaklığını belirtmektedir. Harmonik salınıcıya benzer olarak, bir kipteki enerjinin zaman ortalamasının yarısı kinetik, yarısı potansiyel enerji olacak şekildedir. Kinetik enerji yoğunluğu $(1/2)\rho(\partial u/\partial t)^2$ olup ρ kütlelesel yoğunluğu göstermektedir. V hacimli bir kristalde kinetik enerji hacim integrali $(1/2)\rho V \omega^2 u_0^2 \sin^2 \omega t$ olur ve bunun zaman ortalaması

$$\frac{1}{2}\rho V \omega^2 u_0^2 = \frac{1}{2}(n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (2.40)$$

olur ve buradan da genliğin karesi

$$u_0^2 = 4(n + \frac{1}{2})\hbar/\rho V \omega \quad (2.41)$$

elde edilir. Bu son ifade, verilen bir kipteki yerdeğiştirmeyi o kipi dolduran fonon sayısı cinsinden belirler. [90]

Kristalin elastik davranışı uygulanan kuvvetin lineer bir fonksiyonu olarak ele alınırsa, atomlara uygulanan kuvvetleri bulmak için Hooke yasasından yararlanılabilir. Buradan elde edilen hareket denklemlerinin çözümünden w ile K arasındaki dispersiyon bağıntısı için

$$w^2 = (2C/M)(1 - \cos Ka) \quad (2.42)$$

elde edilir. Birinci brillouin bölge sınırı $K = \pm\pi/a$ dır. Bölge sınırlarında $w^2(K)$ eğrisinin eğimi sıfırdır ve bu da bölge sınırında dalganın durağan dalga olduğunu söylemektedir. Brillouin bölge sınırları içerisinde w^2 eksi işaretli yani w sanal ise bu yapının kararsız ve maksimum potansiyele sahip olduğunu söylemektedir. Kristal kendiliğinden daha kararlı bir kipe geçiş yapar. [90]

2.10. Moleküler Dinamik

Born-Oppenheimer yaklaşımından bildiğimiz üzere iyonları klasik parçacıklar gibi kabul edebiliriz ki bu yaklaşım hidrojen gibi tek elektronlu durumlar haricinde çok iyi bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım altında, elektronlar Born-Oppenheimer (BO) yüzeyinde hareket ederler. Bu varsayımlar ile iyonların dinamik davranışlarını klasik Lagranjiyen

$$L = \frac{1}{2} \sum_i M_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 - E_{tot}(\{\mathbf{R}\}) \quad (2.43)$$

ile belirleyebiliriz, burada M_i iyonların kütesini, $\mathbf{R}_i$ iyonların konumunu, $E_{tot}(\mathbf{R})$ de potansiyel enerjiyi temsil etmektedir. Hareket denklemini;

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{R}}_i} - \frac{\partial L}{\partial \mathbf{R}_i} = 0, \quad \text{ve} \quad \mathbf{P}_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{R}}_i} \quad (2.44)$$

$\mathbf{P}_i$ momentumunu, Newton denklemleri şeklinde elde ederiz. 2.43 numaralı denklemi moleküler dinamik (MD) hesaplamalarında kullanmak çok caziptir. Klasik moleküler dinamikte kuvvetler, atomlar arası potansiyel (iki cisim arasındaki Lennard-Jones potansiyelinin toplamı) ve Newton denklemlerinin dt zaman aralıkları ile ayrıştırılması ve nümerik çözümü ile elde edilir. Moleküler

dinamik sabit hacimde sabit enerji ile tanımlanan mikrokanoik kümenin bir örneğidir, fakat Nosé termostat yöntemini kullanarak sabit sıcaklıkta (kanonik küme), ya da hacim elemanı üzerine eklenen uygun parametreler ile sabit basınç altında da hesap yapılabilir.

Kanonik kümede (NVT) sistem T sıcaklığındaki ısı banyosuyla, ısısal dengededir ve sıcaklık ile kinetik enerjinin beklenen değeri arasında;

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i} \right\rangle_{NVT} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.45)$$

şeklinde bir ilişki vardır. Kısacası atom koordinatlarının δt zaman aralıkları ile Taylor serisine açılması ile

$$\mathbf{R}_i(t + \delta t) = \mathbf{R}_i(t) + \delta t \mathbf{V}_i(t) + \frac{\delta t^2}{2M_i} \mathbf{f}_i(t) + \frac{\delta t^3}{6} \mathbf{b}_i(t) + O(\delta t^4) \quad (2.46)$$

$$\mathbf{R}_i(t - \delta t) = \mathbf{R}_i(t) - \delta t \mathbf{V}_i(t) + \frac{\delta t^2}{2M_i} \mathbf{f}_i(t) - \frac{\delta t^3}{6} \mathbf{b}_i(t) + O(\delta t^4) \quad (2.47)$$

denklemleri elde edilir, bu son iki denklemin taraf tarafa toplanıp çıkartılması ile $\mathbf{R}_i(t)$ atomik koordinat ve $\mathbf{V}_i(t)$ atomik hızları elde edilir. Bu yöntem Verlet algoritması olarak bilinir. Buradan elde edilen sonuçlar ile kanonik kümede sistemin sıcaklık ile değişimi ve yapısal olarak kararlılığı incelenebilir. [76, 87]

2.11. Elektron Gazının Dielektrik Fonksiyonu ve Optik Özellikler

Elektron gazının $\epsilon(\omega, \mathbf{K})$ dielektrik fonksiyonunun frekans ve dalga vektörüne çok kuvvetli bağlı oluşu katıların fiziksel özellikleri için önemli sonuçlar açığa çıkarır. Uzun dalga boyu limitindeki ($\epsilon(\omega, 0)$) dielektrik fonksiyonu, hacim ve yüzey plazmonları olarak adlandırılan Fermi denizinin kollektif uyarılmalarını belirler. $\epsilon(0, \mathbf{K})$ limiti ise kristaldeki elektron-elektron, elektron-örgü ve elektron-katki etkileşimlerini tanımlar. Dielektrik fonksiyonun sistemin elektronik özellikleri ile oldukça yakın ilişkisi vardır, çünkü dielektrik fonksiyonu aynı zamanda sistemdeki elektronların uygulanan dış elektrik alana verdikleri tepkinin de bir ölçüsüdür.

Örneğin uygulanan elektrik alan ile sistemin içindeki yükler bir miktar hareket ederek ρ_{ind} indüklenmiş elektron yoğunluğunu oluştururlar ve böylece sistemin içinde uygulanan elektrik alanın tersi yönünde polarizasyondan kaynaklanan bir elektrik alan oluşur. Metalin içindeki toplam elektrik alan sıfır iken yalıtkan veya yarıiletken bir malzemede bu alan sıfırdan farklıdır ve bant aralığına bağlı olarak değişmektedir. Katı bir kristalin içindeki bir elektronun bir foton ile uyarılması sonucunda elektron uyarılarak üst enerji seviyelerine geçer, bu geçiş Ferminin altın kuralı (Fermi's golden rule) ile belirlenebilir. [74] Bu denklem yardımı ile dielektrik fonksiyonunun sanal (ε_2) kısmı ve buradan yararlanarak Kramers-Kronig dönüşümleri ile de reel (ε_1) kısmı elde edilir. [92]

$$\varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,k} 2\omega_k \delta(\varepsilon_{ck} - \varepsilon_{vk} - \omega) \times \langle u_{ck+e_{\alpha}q} | u_{vk} \rangle \langle u_{ck+e_{\beta}q} | u_{vk} \rangle^* \quad (2.48)$$

Burada c ve v iletkenlik ve valans bantlarını, u_{ck} ise k -noktasındaki dalga fonksiyonunun hücre periyodikliğini temsil etmektedir. Dielektrik tensörünün reel kısmı Kramers-Kronig dönüşümü ile,

$$\varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2 + i\eta} d\omega' \quad (2.49)$$

formülize edilmektedir. Dielektrik yanıt fonksiyonu bu iki terimin toplamı şeklinde $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ yazılır. [90] Optik spektroskopi yöntemleri ile elde edilen malzemenin $R(\omega)$ yansıma katsayısı, $A(\omega)$ soğurma katsayısı, $L(\omega)$ enerji-kayıp spektrumu ve $n(\omega)$ kırılma indisi ile malzemenin $\varepsilon(\omega)$ dielektrik fonksiyonu arasındaki ilişki aşağıdaki bağıntılar ile verilmiştir.

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (2.50)$$

$$A(\omega) = \sqrt{2}\omega [\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (2.51)$$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (2.52)$$

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} + \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (2.53)$$

3. Hesaplama Metodu

Bu tez çalışmasında, iki boyutlu malzemelerin ve metal kalkojenlerin yapısal, elektronik, manyetik, mekanik ve optik özellikleri temel-ilkelerine dayalı, spin polarize ve spin nonpolarize düzlem dalga baz setleri kullanılarak yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile incelenmiştir. Bu incelemelerdeki nümerik hesaplamalar Quantum Espresso (QE) ya da Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) paket programları kullanılarak yapılmıştır.

Değiş-tokuş ve korelasyon potansiyelleri genelleştirilmiş eğim yaklaşımı altında (GEY) Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) formundaki fonksiyoneller kullanılarak sistem hamiltoniyenine dahil edilmiştir. [93] İki aşama sonucunda düzlem dalga baz setleri belirlenmiştir. Birinci aşamada birim hücrelerin taban durumu enerjileri farklı kesme kinetik enerji değerleri için belirlenmiş ve $\frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{kesme}$ olacak şekilde sistemin toplam enerjisinin kesme kinetik enerjisinin artırılması ile sonuçları etkileyecek kadar artmadığı değer belirlenmiştir. İkinci aşamada ise sistemin taban durum enerjisinin değişiminin çok küçük olduğu değer, k-dalga sayıları için belirlenmiştir. Burada tüm çalışma boyunca Monkhorst-Pack yöntemi ile Brillouin bölgesini en iyi tanımlayan k-dalga sayıları kümesi elde edilmiştir. [94] Tüm bu çalışmalar sistemin taban durum enerjisini en iyi belirleyen ve aynı zamanda bilgisayar hesaplamalarının süresini minimuma indiren düzlem dalga baz setlerini oluşturmak içindir. Quantum Espresso paket programı için BFGS (*Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno algorithm*) algoritması, [95] VASP paket programı hesaplamaları için ise CG (*Conjugate gradient optimization*) algoritması kullanıldı. [96, 97] Bu yöntemler yapılan iterasyonlar sonucunda sistemdeki atomlar üzerinde minimum kuvveti bulmak ve yapının taban durum enerjisini belirlemek için kullanılır. Bunun için ardışık iterasyonlar sonucunda elde edilen enerji değerleri arasındaki fark 10^{-5} eV olarak seçilmiştir ve atomlar üzerine etkiyen Hellmann-Feynmann kuvvetinin 0.001 eV/ Å olması sağlanmıştır. Tüm yapılar için örgü parametreleri, hücre üzerine etkiyen basınç 0.5 kbar dan

küçük olana kadar yapılar optimize edilerek elde edilmiştir. Tek tabaka yapı elde edebilmek için tabakalar arası uzaklık tabakalardaki atomların birbirleri ile etkileşmeyeceği yani dalga fonksiyonlarının örtüşmeyeceği kadar büyük seçilmiştir (20-25 Å). Optimize edilen tüm yapılar için atomlar arası yük geçişleri Bader ve/veya Löwdin [99] yük analizi yöntemi kullanılarak hesaplandı. Katıların yasak bant aralığı değerleri klasik YYY veya GEY ile deneysel değerlerinin altında bulunduğu için, bazı bant yapıları hibrit fonksiyonların katkısı alınarak elde edildi, bunun için Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) hibrit fonksiyonları kullanıldı. [102–104] Bu hesaplamalarda perdeleme uzunluğu için 0.2 Å, Hartree-Fock değiş-tokuş teriminin oranı için ise 0.25 değerleri kullanıldı. Bu tezde incelenen sistemler tabakalar arasında van der Waals etkileşimi içerdiği için, hesaplamalara Grimme tarafından geliştirilen vdW düzeltme terimi eklendi. [100] Lityum atomunun tutunduğu tabaka üzerindeki difüzyon yönelimini ve bu yönelim sırasındaki tutunma enerjilerini belirlemek için climbing image nudged elastic band (CI-NEB) metodu kullanıldı. [105] Lityum atomunun tabakalara tutunma enerjisi ($E_{t,e}$)

$$E_{t,e} = E_{MX_2+Li} - E_{MX_2} - E_{Li} \quad (3.1)$$

bağıntısı ile hesaplandı. Yapılara yabancı atomların tutunmasından sonra sistemde oluşan yük geçişleri, eski ve yeni sistemin yük dağılımları farkının hesaplanması ile incelendi. Bunun için

$$\Delta\rho = \rho_{son-sistem} - \rho_{ilk-sistem} - \rho_{yabancı-atom} \quad (3.2)$$

eşitliği kullanıldı. Burada $\rho_{son-sistem}$ yabancı atom tutunmuş yapının toplam yükünü, $\rho_{ilk-sistem}$ atom tutunmadan önceki sistemin toplam yükünü ve $\rho_{yabancı-atom}$ da sisteme sonradan tutunan atomun toplam yükünü belirtir.

Sistemlerin yapısal kararlılığı enerji cinsinden, kohesif (bağlanma) ve oluşum enerjilerinin hesaplanması ile belirlendi. Bu hesaplamalar için gerekli olan bağıntılar:

$$E_{kohesif} = nE_M + mE_X - E_{MX} \quad (3.3)$$

$$E_{o.e} = (E_{kohesif}[MX] - nE_{kohesif}[M] - mE_{kohesif}[X])/n + m \quad (3.4)$$

şeklindedir. Burada, denklem 3.3 de E_M ve E_X , birim hücrede bulunan atom çeşitlerinin yalıtılmış haldeki taban durum enerjilerini, E_{MX} ise bu atomlardan oluşmuş yapının taban durum enerjisini temsil eder. Denklem 3.4 de $E_{kohesif}$ sırası ile toplam sistemin ve bu sistemi oluşturan her bir atomun kohesif enerjileridir.

Yapıların kararlılığı aynı zamanda fonon dağınım eğrilerinin elde edilmesi ile de incelendi. Fonon dağınım eğrilerini elde etmek için sonlu yer değiştirme metodunu kullanan PHONOPY paket programından yararlanıldı. [106] Ayrıca yapıların sıcaklık değişimi ile yapısal kararlılık testleri, Moleküler Dinamik hesaplamaları ile incelendi. Bu hesaplamalar için 1 femto saniye (fs) zaman aralıkları ile Verlet algoritmasında elde edilen Newton hareket denklemleri ve Nosé termostat yöntemini kullanan kanonik kümede çalışıldı. Son olarak yapıların kararlılığı mekanik özelliklerinin incelenmesi ile de belirlendi. [107] Bu incelemede yapıların sertlik (stiffness) katsayıları

$$C_{x,y} = \frac{1}{A} \frac{\partial E_T^2}{\partial \epsilon_{x,y}^2} \quad (3.5)$$

ve Poisson oranları,

$$\nu_{xy} = \frac{\epsilon_y}{\epsilon_x} \quad (3.6)$$

eşitlikleri yardımıyla hesaplandı. Denklem 3.5 de A birim hücrenin alanını, E_T hücrenin toplam taban durum enerjisini ve $\epsilon_{x,y}$ x veya y ekseninde hücreye uygulanan gerilmeyi gösterir.

4. İki boyutlu malzemelerin elektronik ve manyetik özellikleri

Üç boyutlu grafitten iki boyutlu (2B) grafinin sentezlenmesi düşük boyutlu sistemler hakkında yeni bilimsel bilgilerin ortaya çıkmasına ve teknolojik uygulamaların oluşmasına öncülük etmiştir. Grafit, elektronik yapısında birbirini ~ 41 meV kesen bantlarından dolayı yarı metalik davranış gösterirken, tek tabakada karbon atomlarından oluşan balpetek yapılı grafin sıfır bant aralığına sahip yarıiletken bir malzemedir. [1] Özellikle Fermi seviyesi civarında birbiri ile lineer olarak kesişen π ve π^* bantları sayesinde pek çok rölativistik etkinin gözlenmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca üç boyutlu hacimli yapıdan, iki boyuta indikçe kuantum etkilerinin daha baskın olması ile malzemelerin hacimli hallerinde olmayan özellikler de ortaya çıkmaktadır. Örneğin grafin Fermi civarında lineer kesişen bantlarından dolayı oda sıcaklığında dahi yüksek mobiliteye sahip elektronlara sahiptir [108] ayrıca ambipolar etkisi, [110, 111] Klein tünellemesi [109] ve kuantum hall [112] etkisinde grafinde görülmektedir. Tüm bu ilginç özellikler bilim insanlarını yeni iki boyutlu malzemeler bulmaya yönlendirmiştir. Grup-IVA elementlerinin iki boyutlu yapıları teorik ve deneysel olarak elde edilmiştir. [2–5, 113–116] Grafinden ayrı olarak aynı gruptaki silikon, germanyum ve kalaydan oluşan silisen, germanen ve stanenin sahip oldukları elektronik konfigürasyondan dolayı grafindeki gibi sadece sp^2 hibritleşmesine değil, sp^2 - sp^3 hibritleşmesine sahiptirler. Bu yapıların düzlemsel yapıları değil, hafif bükülmüş (buckled) durumları yapısal kararlılık gösterirler. [117] Fakat bu grup elementlerinin birleşimi ile oluşan iki boyutlu SiC, GeC ve SnC yapıları düzlemde yapısal kararlıdır. [118] Ayrıca pek çok teorik ve deneysel çalışma, grup III, IV, V ve VI elementlerinin ve onların birleşiminin de iki boyutta kararlı yapılar oluşturduğunu göstermiştir. [119–122]

Bu tez çalışmasında iki boyutta yapısal kararlılığı kanıtlanmış pek çok malzemenin elektronik ve manyetik özellikleri, yapılara uygulanan dış etkiler (yabancı atom katkısı, boşluk kusuru oluşturma) ile değiştirilerek yarıiletken teknolojisinde

kullanılabilirliği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda yapılardaki atomların grup numaralarına göre listelenerek verilmiştir.

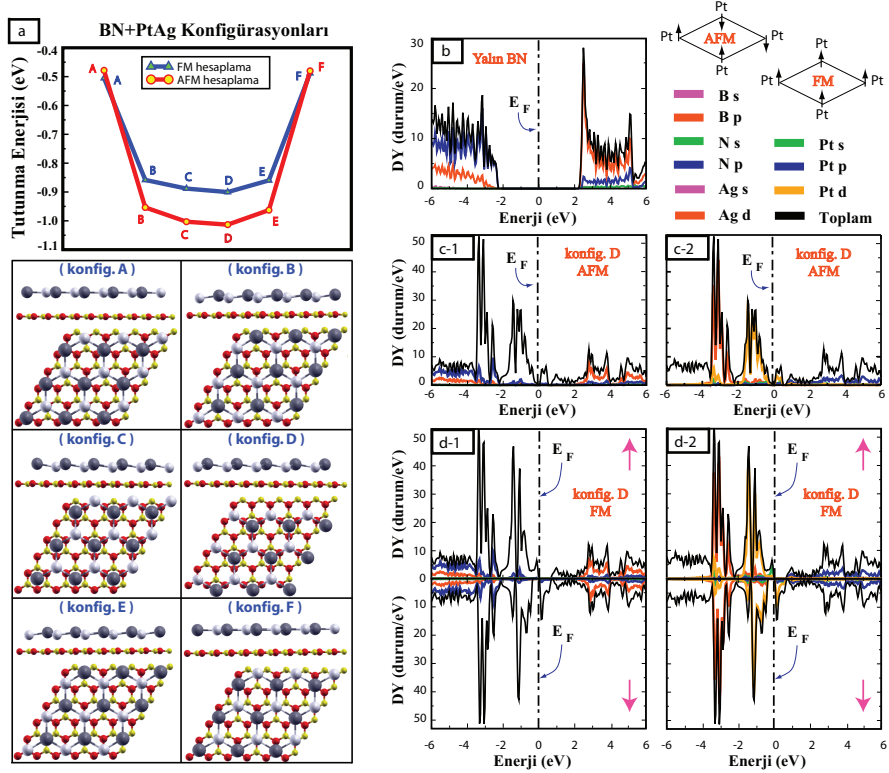
4.1. İki boyutlu grup III-V bileşiklerinde kusur etkisi

4.1.1. Boron Nitritin iki boyutlu PtAg ile kaplanması

İki boyutlu balpetek yapılı boron nitrit (h-BN), grafinden sonra başka bir ilgi çekici malzemedir. Grafin, atomları arasında kovalent bağa sahip iken, nitrojen atomunun yüksek elektronegativitesi sayesinde boron nitrit iyonik karakterde bağlanma gösterir. Boron nitrit iyi bir termal iletken, oksitlenmeye karşı daha dayanıklıdır ve grafinden daha yüksek erime noktasına sahiptir. Tek tabaka BN yüksek bant aralığına sahip (4.64 eV) manyetik olmayan bir yarıiletken olmasına rağmen, [123] yabancı atom katkısı ile ya da noktasal kusurlar ile kolayca manyetik özellik kazanabilir ve böylece spintronik malzemelerin yapımında kullanılabilir. [124–127]

Platin (Pt) ve gümüş (Ag) atomları çeşitli çalışmalarda malzemelere manyetik özellik kazandırmak için kullanılmıştır. Bu malzemelerden biri de boron nitritidir. [124, 127] Pt ve Ag atomları yüksek katalitik özellik göstermektedir. Özellikle Pt endüstriyel kataliz olarakta kullanılmaktadır. [128] Yapılan çalışmalar göstermiştir ki ikinci bir metal atomu platinin yanına yaklaştırıldığında oluşan bimetal sistemin katalitik özelliği tek metal atomlu yapıya göre artmaktadır. [129–131] Pt ve Ag atomlarının ayrı ayrı boron nitrit ile etkileşmesi literatürde incelenmiştir, [127] fakat bu iki atomun oluşturduğu atom grubunun h-BN tabakasına etkisinin incelendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır.

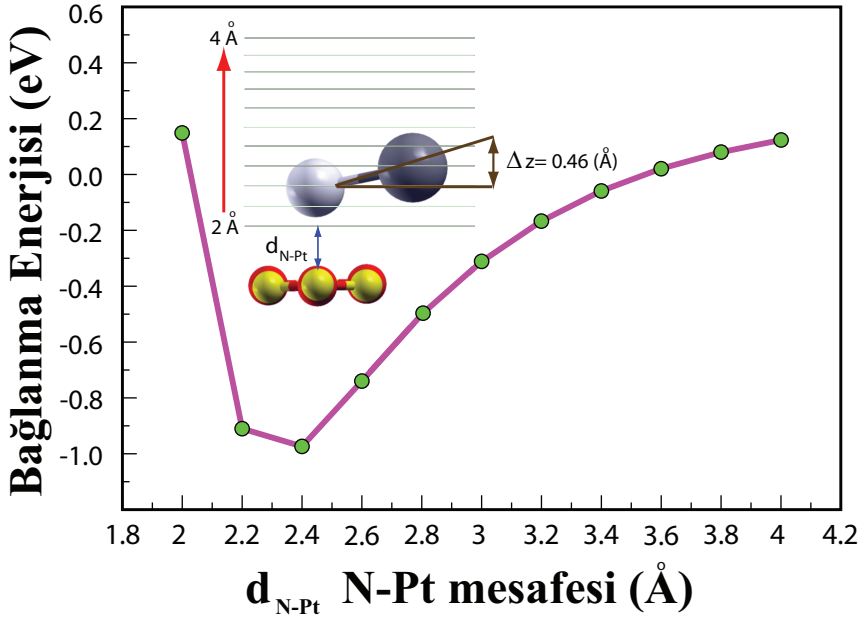
Bu tez çalışmasında tek tabaka boron nitrit ile Pt-Ag atomlarını etkileştirerek, BN üzerinde iki boyutta PtAg yapısının büyütülmesi incelendi. İlk olarak iki boyutlu BN yapısı oluşturuldu. Elde edilen sonuçlara göre h-BN; $a =$



Şekil 4.1. BN+PtAg yapısı a) Bu çalışmada göz önüne alınan altı konfiürasyonun optimize edilmiş durumları, her bir yapıya ait tutunma enerjisi ferromanyetik (FM) yapılar için üçgen, antiferromanyetik (AFM) durumlar için daireler çizgi ile birleştirilerek gösterilmiştir. b), c) ve d) sırasıyla yalın (4×4) h-BN, AFM Konfig.D ve FM Konfig.D ye ait yapıların durum yoğunluklarını (DY) göstermektedir; Atomların durum yoğunluklarına olan katkılarını daha detaylı incelemek için DY grafikleri iki kısma ayrılmıştır: c-1) ve d-1) boron, nitrojen ve toplam sistemin durum yoğunluklarını, c-2) ve d-2) Pt, Ag ve toplam sistemin durum yoğunluklarını göstermektedir. Pembe okların yönü spin-yukarı ve spin-aşağı durumları işaret etmektedir. Bu Şekil F. Ersan v.d [132] çalışmasından yeniden düzenlenmiştir.

2.51 Å örgü sabitine, $d_{B-N} = 1.45$ Å boron ve nitrojen atomları arası bağ uzunluğuna ve 4.58 eV doğrudan olmayan bant aralığına sahiptir. Löwdin yük hesabı sonuçlarına göre borondan nitrojene 0.45 elektronluk (e^-) bir yük geçişi olmaktadır. Elde edilen sonuçlar literatürde verilen değerler ile uyum içerisinde. [123, 124] h-BN yapısının optimize edilmesinden sonra (1×1) h-BN hücresi iki kat büyütülerek (2×2) hücresi elde edildi ve Pt-Ag atomlarından oluşan dimer, h-BN yüzeyi üzerinde farklı tutunma bölgelerine yerleştirilerek optimizasyon işlemi gerçekleştirildi. Daha sonra bu hücrelerde iki kat büyütülerek (4×4) h-BN üzerinde (2×2) Pt-Ag yapısı elde edildi ve hücre içerisindeki Pt atomlarına spin yönelimleri verilerek ferromanyetik (FM) ve antiferromanyetik (AFM) durumlar incelendi. Elde edilen yapıların Şekilleri ve her bir konfigürasyon için Pt-Ag yapısının boron nitrit alt yüzeyine tutunma enerjileri Şekil 4.1 in sol tarafında verilmiştir. Sağ tarafta ise tutunma enerjisi en büyük olan konfigürasyonlara ait durum yoğunlukları grafikleri görülmektedir. Ferromanyetik durum için $3.70 \mu_B$ manyetik moment elde edildi ve spin-yukarı durum için 0.55 eV, spin-aşağı durum için ise 0.73 eV bant aralığı hesaplandı. AFM sisteminin yasak bant aralığı 0.18 eV ve FM ve AFM durumları için PtAg tutunma enerjileri arasındaki fark ~ 0.1 eV olarak bulunmuştur.

PtAg yapısının h-BN üzerinde iki boyutlu bir yapı gibi büyümesinin gözlenmesinden sonra, PtAg alt tabaka olmadan da tek tabakalı olarak büyüyebilir mi sorusunun cevabı önemli olmuştur. Bunun için PtAg hekzagonal bir hücrenin içerisine yerleştirilerek geometrik optimizasyon işlemine tabi tutuldu. Elde edilen sonuçlara göre PtAg arasındaki bükülme parametresini belirleyen Δz büyüdükçe yapının taban durum enerjisi artmakta ve PtAg dimerleri oluşuncaya kadar minimum enerjiye ulaşamamaktadır. Bu sonuç bize PtAg'nin tek başına iki boyutta balpeteği yapısı şeklinde kararlı olmadığını, sadece alt tabaka ile arasındaki çekici etkileşme sayesinde oluşabileceğini göstermektedir. Şekil 4.2'de PtAg ile h-BN arasındaki uzaklık kademeli olarak artırıldığında bağlanma enerjisinin değişimi verilmiştir. Görüldüğü üzere $d=2.3$ Å'un sol tarafı itici bölgeye karşılık

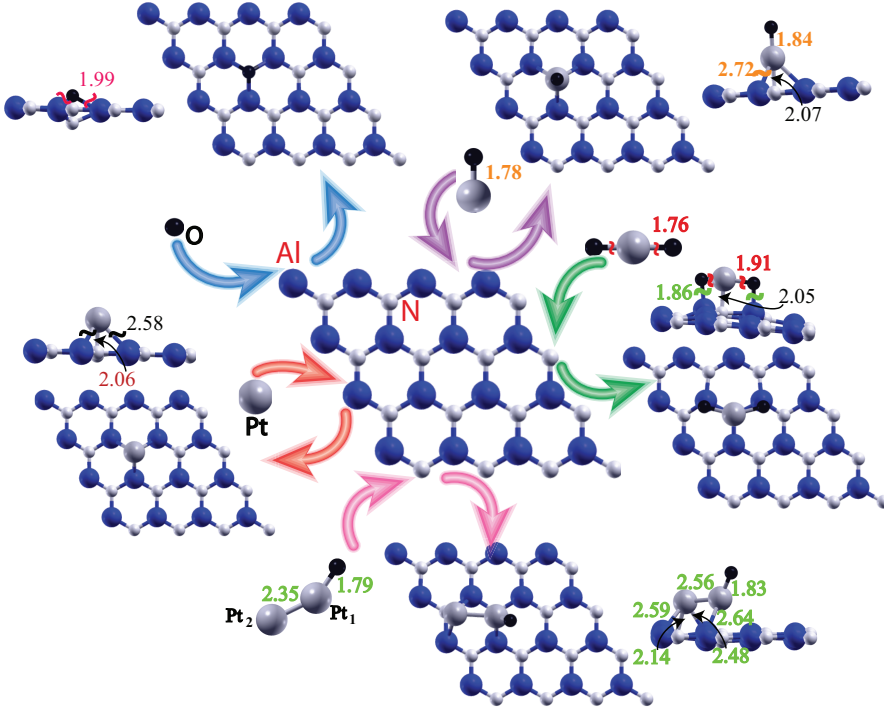


Şekil 4.2. Antiferromanyetik sistem için PtAg yapısının h-BN yüzeyine bağlanma enerjisinin yapılar arasında artan dik uzaklığa göre değişimi. Bu Şekil F. Ersan v.d [132] çalışmasından düzenlenmiştir.

gelmektedir, AFM sistemi için d_{N-Pt} uzaklığı 2.39 Å olduğunda maksimum bağlanma gerçekleşmekte bu mesafe 3.4 Å ve üzerine çıktığında PtAg ile h-BN arasında bir etkileşim olmamaktadır.

4.1.2. Tek tabaka Alüminyum Nitrat ile Platin, Oksijen ve Pt_nO_m nano kümelerinin etkileşimi

Grup III-V bileşiklerinden bir diğeri olan alüminyum nitrat (AlN) aynı BN gibi hacimli (wurtzite yapı) halde geniş bant aralığına sahip bir malzemedir (6.28 eV), fakat tek tabakalı bal petek yapıları AlN, h-BN ye göre daha küçük bir bant aralığına sahiptir. [123, 133, 134] Bu tez çalışmasında Quantum Espresso ile elde edilen sonuçlara göre h-AlN, 3.11 Å örgü sabitine, 1.80 Å Al-N bağ uzunluğuna ve 2.89 eV bant aralığına sahiptir. h-AlN'nin kohesif enerjisi -13.92 eV olarak hesaplandı. Tüm bu değerler literatürde elde edilen değerler ile uyumludur. [123] Alüminyum



Şekil 4.3. Enerjetik olarak en kararlı, optimize olan yapılar bağ uzunlukları ile birlikte verilmiştir. Bu Şekil F. Ersan v.d. [135] çalışmasından düzenlenmiştir.

nitrat yapısının platin, oksijen ve bu iki atomun oluşturduğu Pt_nO_m ($n=m=1,2$) nano kümeleri ile etkileşimin incelenmesi için (1×1) h-AlN yapısı dört kat büyütülerek 12.45 Å örgü sabitine sahip (4×4) süper hücre elde edildi.

İlk olarak atomların AlN yapısı üzerine en büyük tutunma enerjisi ile bağlandıkları bölge tespit edildi. Bu inceleme için atomlar AlN üzerinde ayrı ayrı dört farklı tutunma bölgesine yerleştirildi ve geometrik optimizasyon yapıldı. Şekil 4.3 atom ya da küçük kümelerin tutunma enerjisi en yüksek olan bölgeler için elde edilen sonuçları göstermektedir. Ayrıca bu yapılar için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de de verilmiştir.

Tek tabaka AlN yapısına tutunma ve yapı içindeki atomlar ile yer değiştirmeye dayalı kusurların incelenmesi için aşağıda verildiği gibi bir yol izlenmiştir;

1. *Tutunma*: Pt, O, atomları ve PtO, PtO₂, Pt₂O nano kümeleri başlangıçta AlN tabakasının 2 Å üzerine farklı tutunma bölgelerine yerleştirildi ve tutunma enerjisi en yüksek olan bölge belirlendi.
2. *Yer değiştirme*: Pt ya da O atomu ile örgü içerisindeki Al ya da N atomu yer değiştirildi. Örneğin Pt atomu ile Al yer değiştirdi ise Al_{Pt} ile O atomu ile N atomu yer değişti ise N_O gösterimi kullanıldı. Çift atom ile yerdeğiştirmesi için $Al_{Pt} - N_O$ ya da tam tersi $Al_O - N_{Pt}$ kısaltması yapıldı.

Tutunma enerjisini belirlemek için denklem 3.1 bu çalışma için uygun atomlar ile güncellenerek kullanıldı. Yer değiştirme kusurunun oluşabilmesi için gerekli olan enerji;

$$E_{o.e}[X_Y] = E_{AlN+X_Y} - E_{AlN} - E_Y + E_X \quad (4.1)$$

eşitliği yardımı ile hesaplandı. Burada E_{AlN+X_Y} yer değiştirme sonucu elde edilen sistemin toplam enerjisini, E_{AlN} yalın alüminyum nitrat sistemin toplam enerjisini, E_X ve E_Y de AlN sistemine eklenen ya da çıkarılan atomların enerjisini temsil etmektedir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2 de verilmiştir.

Yapılan hesaplamalar, tek tabakalı AlN yapısının elektronik ve manyetik özelliklerinin çok geniş bir aralıkta değiştirilebildiğini göstermektedir. Manyetik olmayan yarıiletken AlN yapısı yabancı atomların yapıya tutunması ya da örgü içerisindeki atomlar ile yer değiştirmesi sonucunda yarı metal, metal veya dar bant aralığına sahip yarıiletken bir malzemeye dönüşebilmektedir. PtO, Pt₂O nano kümelerinin AlN yapısına tutunması ile sistem 2.0 μ_B manyetik moment kazanmaktadır, ayrıca örgü içersine yabancı atom katkısı da sisteme 1-2 μ_B manyetik moment kazandırmaktadır.

4.1.3. Tek tabaka BSb yapısına boşluk kusuru etkisi ve BSb nanoşeritleri

Çizelge 4.1. Atom ya da atom kümelerinin tutunması ile elde edilen sistemlerin yapısal ve enerji değerleri: NM ve FM sırası ile manyetik olmayan ve ferromanyetik sistemleri temsil eder, (h) tutunan atomun h-AlN tabakasına olan dik uzaklığı, (d_{x-y}) komşu atomlar arası mesafe, ($E_{t,e}$) tutunma enerjisi, ($E_{b,a}^{\uparrow}$, $E_{b,a}^{\downarrow}$) sırası ile spin-yukarı ve spin-aşağı sistemler için bant aralığı, (μ) manyetik moment, (ρ^*) tutunan atom üzerindeki yük miktarı (eksi işareti elektron fazlalığını göstermektedir). Bu veriler F. Ersan v.d [135] çalışmasından alınmıştır.

Sistem	Manyetik durum	h (Å)	d_{x-y} (Å)	$E_{t,e}$ (eV)	$E_{b,a}$ (eV)	μ (μ_B)	ρ^* (e)
AlN	NM		Al-N=1.80	–	2.889	0.00	
AlN-O	NM	O-AlN=0.80	Al-N=1.92 N-O=1.68 Al-O=1.99	-0.844	2.801	0.00	0.52
AlN-Pt	NM	Pt-AlN=1.93	Al-Pt=2.58 N-Pt=2.06 Al-N=1.88	-3.175	1.583	0.00	0.28
AlN-PtO	FM	Pt-AlN=2.08 O-AlN=3.92	Al-Pt=2.72 N-Pt=2.07 Pt-O=1.84	-2.756 ($\uparrow$) ($\downarrow$)	3.098 1.049	2.00	Pt -0.01 O 0.26
AlN-PtO ₂	NM	Al-AlN=0.66 N-AlN=0.56 Pt-AlN=2.62 O-AlN=2.47	Pt-O=1.91 Pt-N=2.05 Al-O=1.86	-2.260	0.451	0.00	Pt -0.47 O 0.52
AlN-Pt ₂ O	FM	Pt ₁ -AlN=2.25 Pt ₂ -AlN=2.01 O-AlN=3.82 Al-AlN=0.132	Pt ₁ -Pt ₂ =2.56 Pt ₁ -O=1.83 Pt ₁ -N=2.22 Pt ₂ -N=2.14	-3.160 ($\uparrow$) ($\downarrow$)	1.219 0.784	2.00	Pt ₁ -0.05 Pt ₂ 0.24 O 0.29

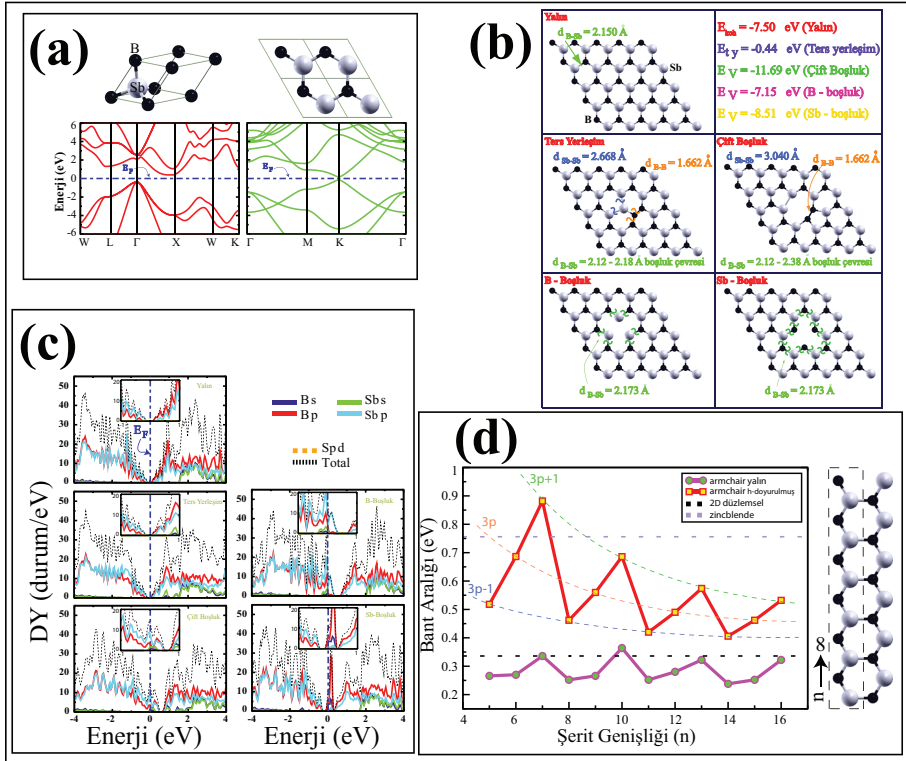
Çizelge 4.2. Atom ya da atom kümelerinin Al, N ile yer değiştirmesinden elde edilen sistemlerin yapısal ve enerji değerleri: (d_{x-y}) komşu atomlar arası mesafe, ($E_{o.e}$) oluşum enerjisi, ($E_{b.a}^{\uparrow}$, $E_{b.a}^{\downarrow}$) sırası ile spin-yukarı ve spin-aşağı sistemler için bant aralığı, (μ) manyetik moment, (ρ^*) yer değiştiren atom üzerindeki yük miktarı (eksi işareti elektron fazlalığını göstermektedir). Bu veriler F. Ersan v.d [135] çalışmasından alınmıştır.

Sistem	Manyetik durum	d_{x-y} (Å)	$E_{o.e}$ (eV)	$E_{b.a}$ (eV)	μ (μ_B)	ρ^* (e)
Al_O	FM	Al-N=1.80 N-O=1.77 Al-O=3.09	12.125 ($\uparrow$)	2.233 ($\downarrow$)	1.00	0.01
N_O	NM	Al-N=1.78 N-O=3.09 Al-O=1.83	6.907	metal	0.00	0.83
Al_{Pt}	FM	Al-N=1.80 N-Pt=1.97 Al-Pt=3.19	5.279 ($\uparrow$)	metal ($\downarrow$) 0.665	1.00	-0.30
N_{Pt}	FM	Al-N=1.78 N-Pt=3.31 Al-Pt=2.26	8.618	metal	0.88	0.93
$Al_{Pt}-N_O$	FM	Al-N=1.76-1.81 N-Pt=1.99 Pt-O=2.20 Al-O=1.75 N-O=3.20 O-Pt=2.20	11.996 ($\uparrow$)	1.355 ($\downarrow$) 0.024	2.00	Pt -0.15 O 0.75
$N_{Pt}-Al_O$	NM	Al-N=1.78-1.90 Pt-O=2.02 Al-Pt=2.21 N-O=1.59	17.332	0.903	0.00	Pt 0.61 O 0.14

Hacimli halde zincblende yapıya sahip olan boron antimon (zb-BSb), iki boyutta tek tabaka bal petek yapıda da (h-BSb) kararlıdır. [123, 136, 137] Bu tez çalışmasında iki boyutlu h-BSb nin elektronik özelliklerinin olası boşluk kusurlarından nasıl etkilendiği araştırıldı.

İlk olarak üç boyutlu ve iki boyutlu BSb yapıları elde edildi ve elektronik bant yapıları hesaplandı (Şekil 4.4(a)). zb-BSb nin örgü sabiti $a=5.26 \text{ \AA}$, atomlar arası mesafe $d_{B-Sb}=2.28 \text{ \AA}$, kohesif enerjisi -8.45 eV ve doğrudan olmayan bant aralığı da 0.76 eV olarak hesaplandı. Sıkışmazlık (Bulk modülü) miktarı Murnaghan durum denklemi yardımı ile 95 GPa olarak hesaplandı, [138] bu değer literatürde elde edilen değerlerden %5-10 daha küçüktür. [136, 137] Löwdin yük analizi sonuçlarına göre Sb atomlarından B atomlarına 0.84 elektron geçmektedir, bu yük geçişi yapıdaki güçlü iyonik bağın oluşmasına neden olur. İki boyutlu h-BSb için elde edilen değerler ise sırasıyla; $a=3.72 \text{ \AA}$, $d_{B-Sb}=2.15 \text{ \AA}$, $E_{kohesif}=-7.50 \text{ eV}$ ve $\mathbf{K}$ simetri noktasında oluşan doğrudan bant aralığı $E_{b,a}=0.34 \text{ eV}$ dir. h-BSb’de antimondan boron atomuna geçen yük miktarı $0.75 e^-$ olarak hesaplandı. Boyut düştükçe yük geçişinde azalma gerçekleşmiştir. Bu da yapının üç boyutlu halden farklı özellikler göstereceğinin bir işareti olmuştur. Önceki deneyimlerimiz, iki boyutlu yapılara istenilen fiziksel veya kimyasal özellikler kazandırmak için kullanılan yöntemlerden birinin yapıda noktasal kusurlar oluşturmak olduğunu göstermiştir. Bu nedenle ilk olarak noktasal kusurların sistem üzerindeki etkisini ele aldık.

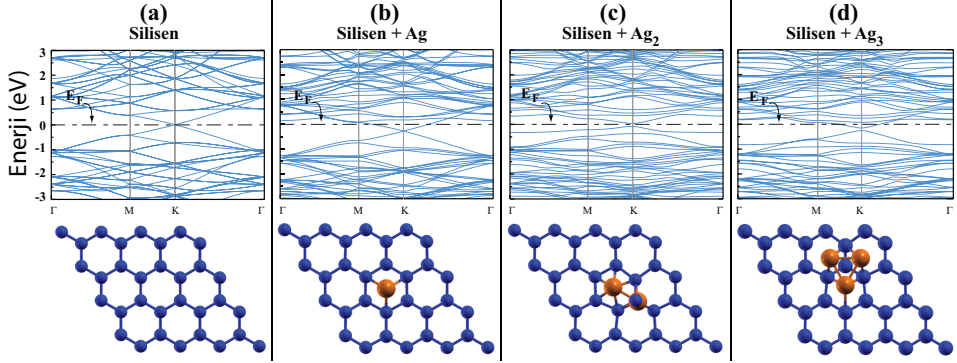
İki boyutlu h-BSb’ye olası boşluk kusurlarının etkisini incelemek için (5×5) süper hücre oluşturuldu ve bu yapıda sırası ile boron, antimon, BSb çifti boşluk kusurları ve boron ile antimon atomlarının örgü içerisindeki yerleri değiştirilerek örgü düzensizliği kusuru elde edildi. Şekil 4.4(b)’de bu kusurlu yapıların geometrik Şekilleri kusur etrafındaki bağ uzunlukları ve bu kusurların oluşması için gerekli olan enerji değerleri verilmiştir. Görüldüğü üzere h-BSb içerisindeki atomların



Şekil 4.4. Boron antimone yapıları; a) üç boyutlu zincblende yapıda BSb birim hücresi ve elektronik bant yapısı ile iki boyutlu hegzagonal yapıda BSb birim hücresi ve elektronik bant yapısı, b) optimize edilen iki boyutlu noktasal kusurlu (5×5) BSb yapılarının kusur etrafındaki bağ uzunlukları ve kusur oluşum enerjileri, c) noktasal kusura sahip BSb yapılarının elektronik durum yoğunlukları, d) bir boyutlu BSb nano şeritlerinin şerit genişliğine karşılık gelen elektronik bant aralıkları değerleri. Bu Şekil F. Ersan v.d [139] çalışmasından düzenlenmiştir.

birbiri ile yer değiştirmesi için gerekli olan enerji değeri çok küçüktür ve yalın h-BSb nin elektronik bant yapısı neredeyse hiç değişmemiştir, yalnızca 0.8 eV civarında, Sb atomunun s-orbitalinin katkısından dolayı (şekil4.4(c) ye bakınız) bant aralığı biraz daralarak 0.29 eV olmuştur. Boşluk kusurları içerisinde en kolay oluşabilecek olan kusur -7.15 eV ile boron boşluğudur. Bu çalışmada incelenen tüm boşluk kusurları yarıiletken h-BSb'ye, valans bantlarının st enerji seviyelerine doğru kaymasından dolayı metalik özellik kazandırmaktadır. Yapı içerisinde oluşturulan boşluk kusurları, kusur etrafında çiftlenmemiş elektronlar bırakmakta ve Lieb teoremine göre taban durumunda yapı sonlu bir manyetik moment kazanmalıdır. Ancak boşluk kusurları yaratıldıktan sonra sistemlere geometrik optimizasyon uygulanmakta ve şekil4.4(b)'de görüldüğü üzere kusur etrafındaki atomlar birbirleri ile etkileşerek yeni bir geometrik düzen almaktadırlar. Bu yeniden yapılanma elektron dağılımını da değiştirmekte ve çiftlenmemiş elektron kalmamaktadır, dolayısı ile h-BSb'de oluşan boşluk kusurları yapıda bir manyetizasyona neden olmamaktadır.

İki boyutlu h-BSb nin incelemesinden sonra, bir boyutlu h-BSb nanoşeritleri elde edildi. Nanoşeritlerin kenar atomlarının şekilleri şeritlerin isimlendirilmesinde önemli rol oynar, biz bu çalışmada yalnızca şekil 4.4(d)'de gösterilen armchair BSb nanoşeritlerini inceledik (A-Nř-BSb). şeritlerin genişliğini kenardaki atom sayısı (n) belirlemektedir ve A-Nř-BSb için $n=5-16$ seçildi. Oluşturulan herbir nanoşerit hem yalnızca BSb içeren yalın durumları için hem de kenar atomları hidrojen atomu ile doyurularak geometrik optimizasyon yapıldı ve elektronik yapıları incelendi. şekil4.4(d)'de görüldüğü üzere yalın A-Nř-BSb lerin bant aralıkları nanoşeritlerin genişliğinin artmasına rağmen tek tabaka h-BSb nin bant aralığından biraz küçük enerji değerleri etrafında dalgalanırken, hidrojen atomu ile doyurulan nanoşeritlerin bant aralıkları $3p-1$, $3p$ ve $3p+1$ (p =tam sayı) dizilerine



Şekil 4.5. a), b), c), d) sırasıyla (4×4) yalın silisenin, silisen+Ag, silisen+Ag₂ ve silisen+Ag₃ yapılarının elektronik bant yapıları ve optimize edilmiş durumlarının üstten görünümü. Bu Şekil F. Ersan v.d [144] çalışmasından düzenlenmiştir.

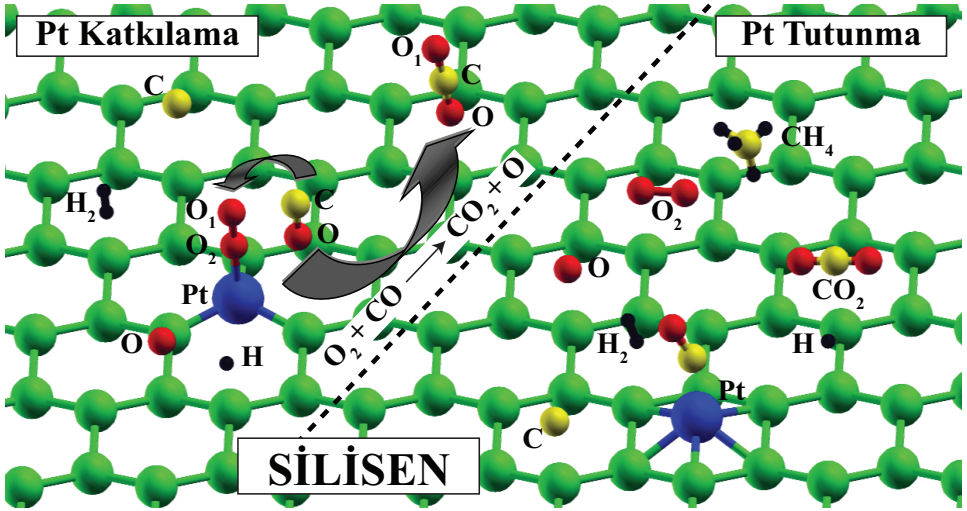
uygun olarak değişmektedir ve nanoşerit genişliği, n , arttıkça bant aralığı tek tabaka h-BSb nin bant aralığı değerine yaklaşmaktadır.

4.2. İki boyutlu grup IV elementlerinin ve bileşiklerinin incelenmesi

4.2.1. Silisenin üzerinde gümüş nanokümlerinin büyütülmesi

Grafinin sentezlenmesinden sonra araştırmacılar grup IV elementlerinin benzer yapıya sahip olup olmadığını araştırmaya başladılar. Yapılan teorik çalışmalar silikon atomlarının grafindeki karbon atomları gibi düzlemde kalmadığını, atomların zikzaklar oluşturarak büyüdüğünü göstermiştir. [117] Deneysel çalışmalarda silisenin Ag(001) ve Ag(110) yüzeyleri üzerinde, Ir(111) ve ZrB₂ yüzeyleri üzerinde büyütülebildiğini ortaya koymuştur. [2–5, 140, 141] Bu çalışmalara rağmen bazı araştırmacılar elde edilen elektronik bant eğrilerindeki Dirac noktalarının gümüş atomlarından kaynaklandığını, Ag yüzeyinin silikon atomları sayesinde hegzagonal yapı gibi davrandığını ve silisenin kararlı olarak büyümediğini söylemektedirler. [142, 143]

Bu çalışmalar ışığında bizde bu tez çalışmasında silisen yüzeyi üzerinde gümüş atomlarının sayısını artırarak elektronik yapının nasıl değiştiğini inceledik. İlk olarak tek tabaka silikon atomlarından oluşan silisen elde edildi ($a=3.87 \text{ \AA}$, $d_{Si-Si}=2.27 \text{ \AA}$, $\Delta_z=0.44 \text{ \AA}$ ve $E_{kohesif}=-10.77 \text{ eV}$). (4×4) silisen süper hücresi üzerine sırası ile bir, iki ve üç gümüş atomundan oluşan nano kümeler yerleştirildi. Tek bir Ag atomu silisene çukur bölgesi üzerinden -1.90 eV luk tutunma enerjisi ile bağlanmıştır, bu sonuç Ni ve çalışma grubunun elde ettiği sonuç ile uyumludur. [145] Ag_2 dimer atom grubunun silisene tutunma enerjisi (-1.99 eV) tek Ag atomunun tutunma enerjisine yakındır. İkinci gümüş atomunun sisteme eklenmesi ile silikon atomlarının periyodikliği biraz bozulmuş ve gümüşün hemen altındaki silikon, gümüş atomu tarafından bir miktar aşağıya ittirilmiştir. Üç gümüş atomundan oluşan nanoküme, silisen yüzeyine en güçlü olarak tutunur ve tutunma enerjisi -3.48 eV dir. Silisen üzerinde gümüş atomlarının sayısı artıkça silikon atomları konumlarından biraz daha aşağıya ya da yukarıya doğru kaymaktadır fakat yapının balpeteği şekli korunmaktadır (Şekil4.5 e bakınız). Silisen+ Ag_n sistemlerinin yapısal incelenmesinden sonra, tutunma enerjisi en büyük olan sistemlerin elektronik bant yapıları hesaplandı. Silisen+Ag sisteminin bant grafiği ile yalın silisenin bant grafiklerini karşılaştırdığımızda periyodikliğin çok az bozulması ile bantlardaki dejenerasyonun azaldığı ve boş π^* bandının $\sim 0.35 \text{ eV}$ aşağıya kaydığı ve sistemin metal olduğu fakat yalın silisenin Fermi seviyesinde görülen çakışık π ve π^* bantlarında ayrışmanın olmadığı görülmektedir. Löwdin yük analizi sonuçlarına göre $0.75 e^-$ yük transferi gümüş atomundan silikon yüzeyine doğru olmaktadır. Ag_2 dimer atom grubunun silisen ile etkileşmesi sonucunda Fermi seviyesindeki lineer çakışık bantlar birbirlerinden 0.112 eV ayrılarak sistemi yarıiletken yapmıştır. Silikon atomlarına $0.58 e^-$ ve $0.42 e^-$ luk yük geçişi hesaplanmıştır. Ag_3 nanokümesi tutunmuş silisen+ Ag_3 sisteminin elektronik bant yapısı genel olarak silisen+ Ag_2 sistemi ile benzerdir, fakat



Şekil 4.6. Silisen yüzeyi üzerinde etkileşimleri incelenen atom ve gas molekülleri grubunun ve Pt atomuna tutunmuş O₂ gaz molekülünün yanına yaklaştırılan CO ile etkileşiminin şematik gösterimi. Bu Şekil F. Ersan v.d [146] çalışmasından düzenlenmiştir.

iletkenlik bantlarının ~ 0.3 eV luk kayması ile sistem tekrar metalik özellik kazanmıştır. Her bir Ag atomundan silisen yüzeyine ~ 0.5 e⁻ geçmektedir.

4.2.2. Platin atomu gömülü Silisenin atom ve moleküller ile etkileşmesi

(4×4) silisen yüzeyi üzerine Pt atomu dört farklı tutunma bölgesine yerleştirildi ve optimizasyon sonucu hesaplanan tutunma enerjilerinin kıyaslanması ile Pt atomunun -5.82 eV tutunma enerjisi ile silisen yüzeyine çukur bölgesinden tutunmasının en olası olduğu bulundu. Platin atomunun çukur bölgesine yerleşmesi ile çukur bölgesi civarındaki silikon atomları bulundukları konumdan 0.4 Å daha aşağıya doğru itilmişlerdir. Löwdin yük analizine göre 0.43 e⁻ silisen yüzeyinden Pt atomuna geçmiştir. Platin atomunun silisen yüzeyine tutunması (Pt/silisen) ile silisenin Fermi seviyesinde, **K** noktasında çakışık olan bantlar birbirlerinden 26 meV kadar ayrılmıştır. Bu tez çalışmasında Pt/silisen yüzeyi ile Şekil 4.6 da görülen H, O, C atomları ve H₂, O₂, CO, H₂O ve CH₄ molekülleri etkileştirildi

ve sistemin elektronik ve manyetik özelliklerindeki değişimler incelendi, ayrıca Pt/silisen yüzeyinin gaz sensörü olarak kullanılabilirliği araştırıldı. Pt atomu tutunmuş silisenin atom ve moleküller ile etkileşmesi sonucu elde edilen veriler Çizelge 4.3 de verilmiştir.

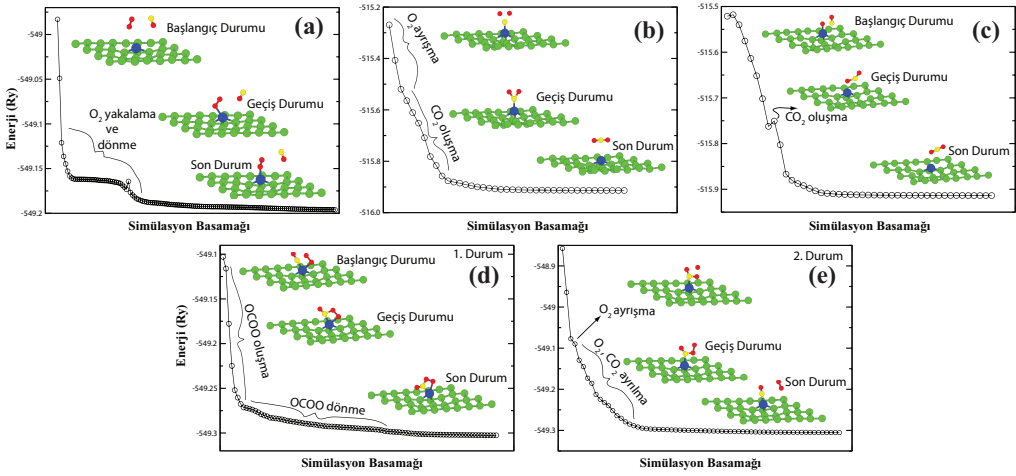
Pt/silisen yüzeyine H ya da C atomunun tutunması ile sistem metalik özellik kazanmaktadır. O atomunun yüzeye yaklaştırılması ile 1.88 Å bağ uzunluğuna sahip PtO dimeri oluşmaktadır, bu değer izole PtO dimer bağ uzunluğundan çok az daha büyüktür. [135] Oksijen atomunun Pt/silisene tutunması ile sistem yarı-metalik özellik gösterir ve $1.48 \mu_B$ manyetik momente sahiptir.

Pt/silisen sistemine H_2 , O_2 , CO_2 ve CH_4 molekülerinin tutunma enerjileri sırası ile -54, -27, -28 ve -42 meV olarak hesaplandı. O_2 molekülü hariç diğer moleküllerin yüzey ile olan zayıf etkileşimi sistemin elektronik özelliklerini değiştirmemiştir. O_2 'nin sisteme tutunması ile yeni sistem metal olmuştur ve O_2 molekülünün sahip olduğu manyetizasyondan dolayı sistem $1.95 \mu_B$ 'lik bir manyetik moment kazanmıştır. O_2 molekülünün O atomlarına ayrışması için gerekli olan enerji değeri -6.47 eV, PtO_2 nano kümesinin oluşum enerjisi ise -3.84 eV olarak hesaplandı. Bu iki enerji arasındaki büyük farktan dolayı Pt/silisen yüzeyi üzerine O_2 molekülünün yaklaştırılması ile PtO_2 nano kümesi oluşmamaktadır.

Altın atomunun silisen veya grafin ile olan etkileşiminden, demir atomunun grafin ile etkileşiminden ya da bakır atomunun boron nitrit ile etkileşiminden farklı olarak platin atomu yüzeyden elektron almaktadır. [147–151] Bu elektron geçişi ile Pt atomu üzerindeki elektron sayısı artmış ve elektrik alan silisen yüzeyinden Pt atomuna doğru oluşmuştur. Elektrik alanın bu yönü moleküllerin Pt/silisen yüzeyine tutunmasını zorlaştıracı bir etki yaratmıştır. Sadece CO molekülü yüzeye -1.26 eV lik güçlü bir tutunma sağlamıştır. Ayrıca CO tutunması ile sistemin elektronik bant yapısında tekrar Dirac noktası gözlenmiştir.

Çizelge 4.3. Pt/silisen ve bu yüzey üzerine tutunmuş atom ve moleküller ile oluşturulan sistemlerin yapısal ve enerjetik parametreleri: tutunma enerjisi ($E_{t.e}$), en yakın Pt-Si atomları arası uzaklık (d_{Pt-Si}), Pt atomu ile yüzeye tutunan atomlar arası uzaklık (d_{Pt-X}), yüzeye tutunan atom üzerindeki yük miktarı (ρ^* , burada eksi işareti elektron sayısındaki artmayı işater eder), bant aralığı ($E_{b.a}$, manyetik sistemler de spin-yukarı durum ($\uparrow\uparrow$) ile spin-aşağı durum ($\downarrow\downarrow$) ile gösterildi.) manyetizasyon (μ_B , manyetik olmayan sistemler için NM kısaltması kullanıldı.). Bu veriler F. Ersan v.d [146] çalışmasından alınmıştır.

Sistem	$E_{t.e}$ (eV)	d_{Pt-Si} (Å)	d_{Pt-X} (Å)	ρ^* (e)	$E_{b.a}$ (eV)	μ (μ_B)
Pt/silisen	-5.815	2.426		Pt -0.43	0.026	NM
C	-4.486	2.517	1.780	Pt -0.30 C -0.05	Metal	NM
H	-1.868	2.412	1.616	Pt -0.49 H -0.02	Metal	NM
O	-2.658	2.463	1.877	Pt -0.16 O -0.37	($\uparrow\uparrow$) Metal ($\downarrow\downarrow$) 0.207	1.48
H ₂	-0.054	2.428	2.225	Pt -0.45 H +0.10	0.026	NM
O ₂	-0.027	2.425	3.438	Pt -0.46 O +0.06	($\uparrow\uparrow$) Metal ($\downarrow\downarrow$) Metal	1.95
CO	-1.259	2.481	Pt-C 1.926	Pt -0.47 C +0.30 O -0.10	0.007	NM
CO ₂	-0.028	2.426	Pt-C 3.429	Pt -0.49 C +0.75 O ₂ -0.50	0.037	NM
CH ₄	-0.042	2.430	Pt-H 2.326	Pt -0.44 C -0.63 H +0.20	0.037	NM



Şekil 4.7. Platin atomu tutunmuş silisen sistemi üzerinde gerçekleşen Eley-Rideal (ER) a), b), c) ve Langmuir-Hinshelwood (LH) d), e) mekanizmaları için şematik gösterim. Bu Şekil F. Ersan v.d. [146] çalışmasından düzenlenmiştir.

CO molekülünün O₂ molekülü yardımı ile oksitlenmesi için bilinen en iyi mekanizmalar Langmuir-Hinshelwood (LH) ve Eley-Rideal (ER) mekanizmalarıdır. [152, 153] LH mekanizmasında CO ve O₂ moleküllerinin reaksiyondan önce sisteme aynı anda tutunması beklenirken, ER mekanizmasında önceden sisteme tutunan O₂ molekülüne CO molekülü yaklaşarak reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanır. Bu tez çalışmasında Pt/silisen sistemi üzerinde CO molekülünün oksitlenmesi için her iki mekanizma incelendi.

O₂ molekülü ile Pt/silisen yüzeyi arasındaki çok zayıf bağdan dolayı ER mekanizmasının gerçekleşmesi beklenmese de, O₂ tutunmuş Pt/silisen sistemine yaklaştırılan CO molekülünün davranışını incelemek için optimizasyon işlemi gerçekleştirildi. Şekil 4.7(a)'da görüldüğü gibi tıpkı izole edilmiş O₂ ve CO molekülünün davranışı gibi iki molekül birbirini iterek O₂ nin Pt/silisen yüzeyi üzerine bağlanmasını sağlamıştır. Yarı kararlı PtO₂ nano kümesinin silisene tutunma enerjisi -4.03 eV olarak hesaplandı. ER mekanizmasının bir diğer çeşidi ise tek C veya O tutunmuş Pt/silisen sistemine sırası ile O₂ veya CO moleküllerini

yaklaştırmaktır. Bu hesaplamalar sonucunda sisteme yaklaşan O_2 veya CO molekülleri yapıdan carbon veya oksijen atomlarını kopararak CO_2 molekülü oluşmuştur. Elde edilen CO_2 moleküllerinin Pt/silisen sistemine tutunma enerjileri -28 meV dir.

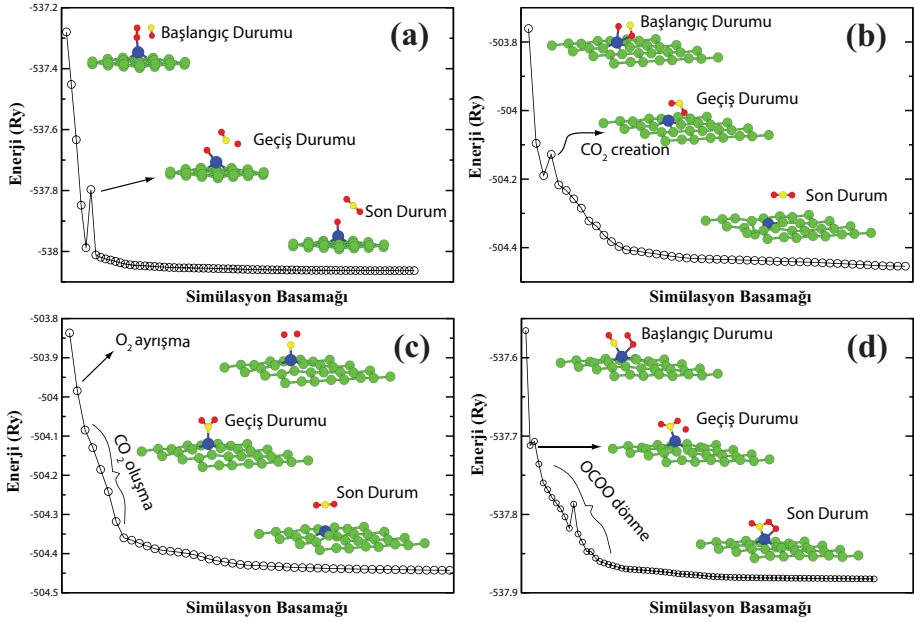
LH mekanizmasını Pt/silisen yüzeyi üzerinde gerçekleştirmek için pek çok O_2 ve CO molekülünün sisteme aynı anda tutunması konfigürasyonu denendi, fakat Şekil 4.7(d) görüldüğü gibi O_2 ve CO molekülleri peroxo türü kompleks bileşikler oluşturdu. Yapılan bu hesaplamalar LH mekanizmasının Pt/silisen sistemi için uygun olmadığını göstermiştir.

Bu tez çalışmasının diğer kısmında ise silisen yüzeyindeki bir silikon atomu ile platin atomu yer değiştirildi. Bu işlem için 4.40 eV luk bir enerjiye ihtiyaç olduğu hesaplandı. Löwdin yük analizi sonucuna göre silikon atomlarından Pt atomuna $0.53 e^-$ luk yük geçişi olmaktadır. Platin atomunun silikon atomuna göre altı fazla valans elektronuna sahip olmasından dolayı Pt katkılı silisen (silisen+Pt) sisteminde n-tipi yarıiletken özelliğe rastlanmamıştır, silisen+Pt sistemi metaldir. Şekil 4.6'da gösterilen atom ve moleküller silisen+Pt sistemi ile de etkileşime sokuldu ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'de verildi. Pt/silisen sisteminde olduğu gibi silisen+Pt sisteminde de H ve C atomlarının sisteme tutunması ile yeni sistem metalik özellik göstermektedir. O atomunun yapıya tutunması ile ise 74 meV bant aralığına sahip yarıiletken elde edilmektedir.

Silisen+Pt sisteminde yük transferinin Pt/silisen sistemine göre daha yatay doğrultuda olması ve bundan dolayı oluşan elektrik alanın da yatay da kalması ile gaz molekülleri diğer sisteme göre yapıya daha güçlü bağlanmaktadır (Çizelge 4.7 ye bakınız). Bu bağlanma ile H_2 tutunan sistem hariç diğer tüm molekül tutunan silisen+Pt sistemleri 18 meV ile 268 meV arasında değişen bant aralıklarına sahip yarıiletken malzemeler olmuştur.

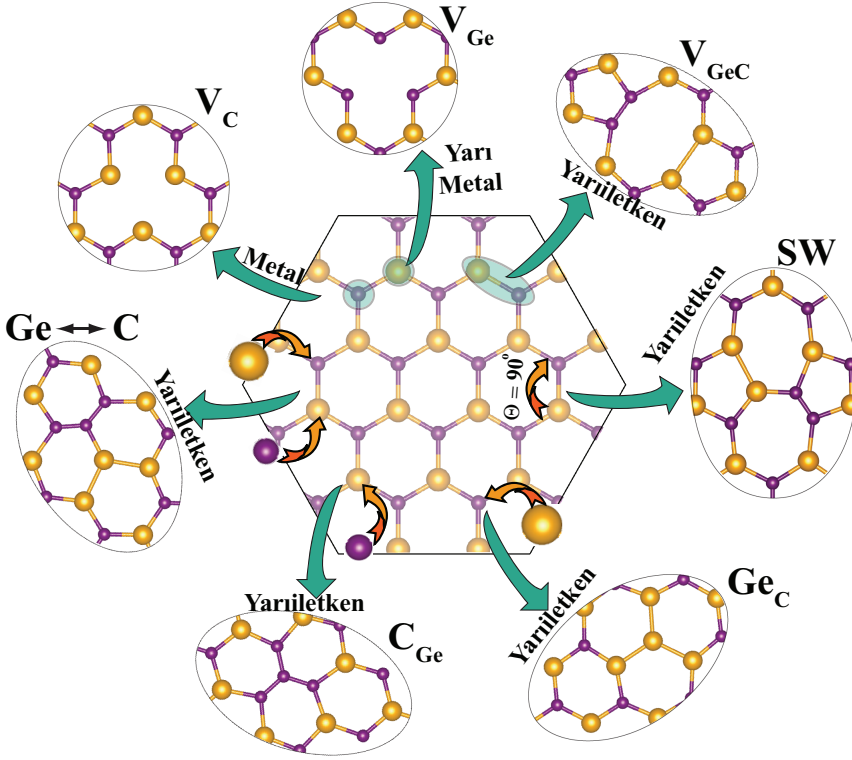
Çizelge 4.4. Silisen+Pt ve bu yüzey üzerine tutunmuş atom ve moleküller ile oluşturulan sistemlerin yapısal ve enerjetik parametreleri: tutunma enerjisi ($E_{t,e}$), en yakın Pt-Si atomları arası uzaklık (d_{Pt-Si}), Pt atomu ile yüzeye tutunan atomlar arası uzaklık (d_{Pt-X}), yüzeye tutunan atom üzerindeki yük miktarı (ρ^* , burada eksi işareti elektron sayısındaki artmayı işater eder), bant aralığı ($E_{b,a}$). Bu veriler F. Ersan v.d [146] çalışmasından alınmıştır.

Sistem	$E_{t,e}$ (eV)	d_{Pt-Si} (Å)	d_{Pt-X} (Å)	ρ^* (e)	$E_{b,a}$ (eV)
Silisen+Pt		2.322		Pt -0.53	Metal
C	-5.552	2.338	1.764	Pt -0.41 C -0.08	Metal
H	-2.308	2.314	1.615	Pt -0.54 H +0.01	Metal
O	-4.390	2.344	1.813	Pt -0.15 O -0.42	0.074
H ₂	-0.019	2.324	2.987	Pt -0.54 H +0.03	Metal
O ₂	-0.253	2.339	1.942	Pt -0.36 O -0.14	0.268
CO	-1.262	2.335	Pt-C 1.927	Pt -0.47 C +0.30 O -0.10	0.018
CO ₂	-0.172	2.296	Pt-O 4.277	Pt -0.58 C +0.77 O ₂ -0.50	0.100
CH ₄	-0.140	2.296	Pt-H 3.401	Pt -0.59 C -0.67 H +0.21	0.100



Şekil 4.8. Platin atomu katkılı silisen sistemi üzerinde gerçekleşen Eley-Rideal (ER) a), b), c) ve Langmuir-Hinshelwood (LH) d) mekanizmaları için şematik gösterim. Bu Şekil F. Ersan v.d. [146] çalışmasından düzenlenmiştir.

Şekil 4.8’de gösterildiği gibi silisen+Pt sistemi içinde LH ve ER mekanizmaları incelendi. İlk olarak O_2 molekülü tutunmuş silisen+Pt sistemine CO molekülü yaklaştırıldı. CO molekülü sisteme yaklaşıp oksijen atomlarından birisini kopararak sistemden uzaklaşmaya başladı. Oksijen atomunu koparması için gerekli olan enerji değeri -7.04 eV olarak hesaplandı, bu aynı zamanda Şekil 4.8(a)’da belirtilen geçiş durumuna karşı gelen enerji değeridir. Geçiş durumundan son duruma geçmesi için -3.49 eV luk enerjiye ihtiyaç vardır. Daha sonra yapıda kalan tek oksijen atomunu da silisen+Pt sisteminden koparmak için sisteme bir tane daha CO molekülü yaklaştırıldı. CO yine sisteme yaklaşıp O atomunu -4.99 eV’lik bir enerji harcayarak kopardı ve CO_2 molekülü oluşturuldu. Son konfigürasyonda CO_2 nin silisen+Pt ye tutunma enerjisi bir önceki paragrafta belirtildiği gibi yine -172 meV’dir. Bir başka ER mekanizması olan tek C atomu tutunmuş silisen+Pt



Şekil 4.9. İki boyutlu GeC yüzeyinde ele alınan noktasal kusurlar ve elektronik özellikleri. Bu Şekil F. Ersan v.d. [154] çalışmasından düzenlenmiştir.

sistemine O_2 molekülü yaklaştırıldığında -8.24 eV luk harcanan enerji ile yine CO_2 molekülü elde edildi. Bu sonuçlar silisen+Pt sisteminin ER mekanizması ile CO molekülünün oksidasyonuna uyumlu olduğunu göstermektedir.

Tıpkı Pt/silisen sistemi gibi silisen+Pt sistemi de LH mekanizması ile CO_2 oluşturulmasına elverişli değildir. Göz önüne alınan tüm değişik konfigürasyonlara rağmen CO ve O_2 'nin silisen+Pt sistemine aynı anda tutunması ile peroxo türü bileşik oluşmaktadır. Bunun sebebi her ne kadar O_2 molekülü tek başına silisen+Pt sistemine tutunuyor olsada CO ve O_2 moleküllerinin yapıya tutunma enerjileri arasındaki farkın hala daha çok büyük olmasındandır.

4.2.3. Tek tabaka germanyum karbit yapısına noktasal kusurların etkisi

Grup IV elementlerinin tek başına oluşturdukları tek tabakalı yapılar sıfır bant aralığına ve Dirac fermiyona sahip iken onların birleşimi ile oluşturulan tek tabakalı yapılar (SiC, GeC, SnC) geniş bant aralıklarına sahip yarıiletken malzemelerdir. [118, 123] Bu tez çalışmasında bal peteği benzeri tek tabakalı germanyum karbit yapılarında boşluk kusurları oluşturularak elektronik ve manyetik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında Şekil 4.9'da gösterilen germanyum atom boşluğu, karbon atomu boşluğu, GeC çiftinin eksikliği, Ge ve C atomlarının sıra değişimi, Ge atomu yerine C atomunun bulunması ya da tam tersi durum ve Stone-Wales noktasal kusurları göz önüne alındı. Stone-Wales kusurunu oluşturmak için (6×6) GeC süper hücresi kullanılırken diğer tüm noktasal kusurlar için (4×4) GeC süper hücresi kullanıldı. Oluşturulan sistemlerin yapısal kararlılık testleri, kohesif ve oluşum enerjilerinin hesaplanması ile yapıldı. Atom başına kohesif enerji için;

$$E_{kohesif} = nE_{Ge} + mE_C - E_{Toplam} / (n + m) \quad (4.2)$$

eşitliği kullanıldı. Burada E_{Ge} ve E_C serbest germanyum ve karbon atomlarının taban durumu enerjilerini, n ve m tam sayıları hücre içerisindeki sırası ile germanyum ve karbon atomu sayısını, E_{Toplam} da yalın ya da kusurlu GeC tabakasının taban durumu enerjisini simgeler. Hesaplanan kohesif enerji değerleri Çizelge 4.5 te verilmiştir. Hesaplanan tüm kohesif enerji değerleri pozitifdir ve 0.355-0.379 eV aralığındadır, bu bize atomların birbirlerine sıkıca bağlandığını göstermektedir.

$E_{kohesif} > 0$ koşulu tek başına yapısal kararlılığı test etmekte yeterli değildir. Oluşum enerjilerinin de hesaplanması gerekmektedir. Bunun için germanyum ve karbon atomlarının kimyasal potansiyel enerjilerinin hesaplanması gerekir. μ_{Ge} germanyum atomunun kimyasal potansiyeli için iki boyutlu germanen tek tabakası, μ_C karbon için ise grafin tabakası kullanıldı. Termodinamik yasalarına göre denge durumunda; μ_{Ge} (-315.516 Ry) ve μ_C (-18.448 Ry) kimyasal potansiyelleri

Çizelge 4.5. Optimize edilen kusurlu GeC yapıları için elde edilen sonuçlar; Atom başına kohesif enerji ($E_{kohesif}$), oluşum enerjisi ($E_{o.e}$), bant aralığı değeri ($E_{b.a}$) (M metalik sistemleri, [$\uparrow$] ve [$\downarrow$] işaretleri spin-yukarı ve spin-aşağı durumları temsil edtmektedir. [d] ve [i] karakterleri doğrudan ve doğrudan olmayan bant aralığını simgeler.), süper hücre başına manyetik moment (μ) (NM manyetik olmayan sistemler için kullanıldı). Bu veriler F. Ersan v.d [154] çalışmasından alınmıştır.

	$E_{kohesif}$ (eV/atom)	$E_{o.e}$ (eV)	$E_{b.a}$ (eV)	μ (μ_B)
GeC	0.371	1.238	2.101[d]	NM
V_C	0.359	1.835	M	NM
V_{Ge}	0.355	8.182	2.310[d] [$\uparrow$] , M [$\downarrow$]	4.0
V_{GeC}	0.356	4.826	0.308[i]	NM
$Ge \leftrightarrow C$	0.368	1.099	1.254[d]	NM
C_{Ge}	0.379	1.073	1.737[d]	NM
Ge_C	0.358	0.800	1.653[d]	NM
SW1	0.367	3.403	1.092[i]	NM

toplamı, $\mu_{Ge} + \mu_C = \mu_{GeC}$ ($\mu_{GeC} = -333.874$ Ry) şartını sağlamalıdır. Buradan yola çıkarak elde edilen sistemlerin oluşum enerjileri;

$$E_{o.e} = E_{kusurlu} - E_{Yalın} + \mu_{cıkartılan} - \mu_{eklenen} \quad (4.3)$$

eşitliği yardımı ile hesaplandı. Burada $E_{kusurlu}$ ve $E_{Yalın}$, kusurlu ve yalın GeC tabakalarının taban durum enerjisi, $\mu_{cıkartılan}$ ve $\mu_{eklenen}$ sırasıyla yapıdan çıkarılan ve eklenen atomların kimyasal potansiyelleridir. Yalın GeC tabakasının oluşum enerjisini hesaplamak için sonuç (4×4) yapıdaki GeC çifti sayısı olan 16 ya bölündü.

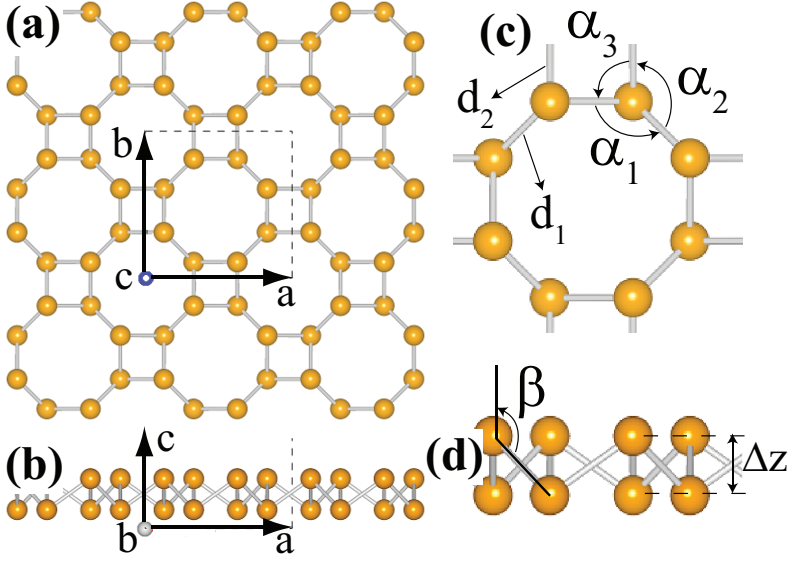
4.2.4. Grup V elementlerinin kararlı yeni yapıları

Bir kaç tabakaya sahip fosforenin sentezlenmesi, [156] grup IV elementlerinden sonra grup V elementlerinin de iki boyutlu yapıya sahip olabileceğini gösterdi ve araştırmacılar fosforen yapısına benzer başka grup V elementlerinin olup olmadığı sorusunun cevabını aramaya başladı. Geçtiğimiz yıllarda yapılan teorik çalışmalar nitrojen, [157] fosfor, [158–160] arsenik, [161–165] antimon, [166–168, 168, 170]

bizmut [171–174] ve bunların alaşımlarının [170, 175] da tıpkı grafin, silisen, germanen gibi ve alaşımları gibi tek tabakalı düzlemsel veya bükülmüş yapıda kararlı olduklarını gösterdi. Bu bükülmüş yapılarının yanı sıra grup V elementleri washboard diye isimlendirilen buruşuk yapıda da yapısal ve termal kararlılık göstermektedirler. Bir kaç yıl öncede fosfor ve bizmut atomlarının balpeteği benzeri yapıları haricinde çeşitli Şekillerde periyodikliği sağlayan ve iki boyutta kararlı olan yapılarının da var olduğu teorik olarak ortaya konuldu. [160, 176]

Bu tez çalışmasında grup V elementlerinin bükülmüş kare ve sekizgen halkaların birleşimi ile oluşan iki boyutlu tek tabaka yapılarının kararlılığı temel ilkeler yöntemi yardımı ile ispatlandı. Bu yapılar için s/o-X kısaltması kullanılmıştır. Burada s, square (kare) ve o, octagonal (sekizgen) halkaları, X ise grup-V elementlerini temsil etmektedir. Bu çalışmada VASP ve PHONOPY paket programları kullanıldı. Fonon dağınım eğrilerini elde etmek için (2×2) , moleküler dinamik hesapları için (3×3) s/o-X süper hücreleri kullanıldı. Elektronik bant yapılarının tayini için standart PBE hesaplamalarının yanı sıra spin-orbit katkısı ve hibrit fonksiyonu katkısıda hesaplamalara eklendi. Yapılan geometrik optimizasyon işlemleri sonucunda nitrojen atomları için bu atomik dizilimin var olmadığı, nitrojen atomlarının birleşerek N_2 gazı oluşturdıkları görüldü. Diğer tüm grup V elementleri yapısal olarak kararlıdır.

Şekil 4.10'da yapıların üstten ve yandan görünüşleri ile yapıların önemli parametreleri gösterilmiştir. Görüldüğü üzere kristalin birim hücresi sekiz atomdan oluşmaktadır ve bu sekiz atomun dört tanesi komşu sekizgenler ile d_1 bağı yaparken, kalan dört atom kare halkalara d_2 bağı ile bağlanmaktadır. d_1 bağı d_2 bağından biraz daha uzundur ve iki bağ uzunluğu arasındaki fark yüzde cinsinden $((d_2 - d_1)/d_1) \times 100$ eşitliği ile hesaplanırsa, P atomundan Bi atomuna doğru gittikçe %0.9 dan %3 e artışı görülür. d_1 ve d_2 bağlarının ortalaması bu atomların bükülmüş yapılarının bağ uzunluklarına eşittir. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi



Şekil 4.10. s/o-X yapılarının atomik yapısı ve yapısal parametrelerinin tanımı. a) Sekizgen ve dörtgen halkalardan oluşan s/o-X yapısının üstten görünümü, kare birim hücre kesikli çizgiler ile belirtilmiştir. b) s/o-X yapılarının yandan görünümü, bükülme sonucu oluşan iki atom tabakasından oluşmuştur. c) s/o-X yapısının sekizgen halkası d_1 , d_2 bağ uzunlukları ve α_1 , α_2 ve α_3 bağ açıları gösterilmiştir. d) s/o-X yapılarındaki sekizgen halkaların yandan görünümü, Δ_z bükülme parametresi ve β bağ açısı ile birlikte verilmiştir. Bu Şekil F. Ersan v.d [155] çalışmasından düzenlenmiştir.

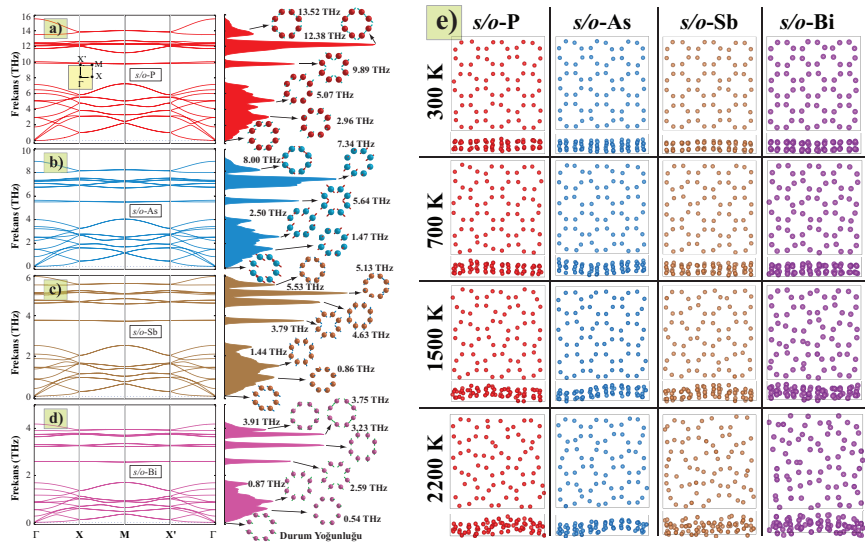
atomların köşelerde yaptıkları üçlü bağlar düzlemde değildir. Bağları oluşturan hibridizasyon sadece sp^2 değil aynı zamanda p_z orbitallerinin katkısından dolayı sp^3 hibridizasyonudur.

Çizelge 4.6 da yapılara ve karşılaştırma yapabilmek için bu atomların kararlı bükülmüş (b-) ve buruşuk (w-) yapılarına ait parametreler verilmiştir. Minimum enerjiye sahip geometrik yapıların tayininden sonra, yapıların kohesif ve oluşum enerjileri hesaplandı. Atom başına kohesif enerji; $E_{kohesif} = E_T[X] - E_T[s/o - X]/8$ denklemi yardımı ile hesaplandı. Oluşum enerjileri X atomunun üç boyutlu yapısının kohesif enerjisinden, X atomunun iki boyutlu s/o yapısının kohesif enerjisi çıkartılarak bulundu. $s/o-X$ yapılarının hesaplanan kohesif enerjileri 0.16-0.27 eV/atom enerji aralığındadır. Bu değerler X atomlarının b- ve w- yapıları için elde edilen kohesif enerji değerlerinden biraz daha küçük olsa da, negatif oluşum enerjisine sahip olmaları s/o yapısının grup V elementleri için kararlı bir yapı olabileceğinin ilk işaretini vermektedir. Fakat bu yapının X elementleri için yerel minimum olan Born-Oppenheimer yüzeyine karşılık gelip gelmediğinin araştırılması gerekir. Bunun için ilk olarak yapıların mekanik özellikleri incelendi ve düzlem-içi bükülme direnci (in-plane stiffness) $C_{x,y} = (1/A)\partial E_T^2/\partial \epsilon_{x,y}^2$ ve Poisson oranı $\nu_{xy} = \epsilon_y/\epsilon_x$ belirlendi. Burada A , s/o kristalinin tekrar eden en küçük hücresinin alanı, E_T bu hücrenin enerjisi, ϵ_x x eksenindeki zorlama miktarıdır. Tüm bükülme direnci değerleri pozitifdir, fakat b-X ya da w-X yapılarının değerlerinden biraz daha küçüktür. Bunun nedeni $s/o-X$ yapılarının hücre alanı başına düşen atomik kütlenin diğer yapılardan küçük olmasından ve bu nedenle $s/o-X$ yapılarının diğer yapılara oranla daha açık olmasındandır.

$s/o-X$ yapıları için uygulanan bir sonraki kararlılık testleri dinamik ve termal kararlılık testleridir. Dinamik kararlılık, yapıların fonon eğrilerinin tüm Brillouin bölgesinde pozitif değere sahip olması anlamına gelmektedir. Şekil 4.11 (a)-(d) de görüldüğü gibi tüm $s/o-X$ yapıları Brillouin bölgesi içinde pozitif fonon

Çizelge 4.6. PBE metodu kullanarak optimize edilen s/o-X ve b-X (X=P, As, Sb ve Bi) yapılarının elde edilen sonuçları (b-X yapılarının sonuçları [] parantezi içerisinde verilmiştir. s/o-X yapılarının örgü sabiti $a = b$, bağ uzunluğu d_i ($i=1,2$), bağ açıları α_i ($i=1,2,3$) ve β , bükülme parametresi Δz , atom başına kohesif enerji $E_{kohesif}$, atom başına oluşum enerjisi $E_{o,e}$, düzlem içi bükülme direnci $C_x = C_y$ Poisson oranı $\nu_{xy} = \nu_{yx}$. Bu veriler F. Ersan v.d [155] çalışmasından alınmıştır.

	P	As	Sb	Bi
Örgü Sabiti (Å)	a=b=6.54	a=b=7.06	a=b=8.01	a=b=8.40
d_i (Å)	$d_1=2.26[2.27]$ $d_2=2.28$	$d_1=2.48[2.50]$ $d_2=2.52$	$d_1=2.85[2.87]$ $d_2=2.91$	$d_1=2.99[3.01]$ $d_2=3.08$
α_i, β ($i=1,2,3$; derece)	$\alpha_1=100.6$ $\alpha_2=100.7$ $\alpha_3=72.4$ $\beta=123.7$	$\alpha_1=99.1$ $\alpha_2=99.4$ $\alpha_3=71.8$ $\beta=124.7$	$\alpha_1=97.4$ $\alpha_2=97.5$ $\alpha_3=70.6$ $\beta=126.1$	$\alpha_1=96.6$ $\alpha_2=96.7$ $\alpha_3=70.4$ $\beta=126.7$
Δz (Å)	1.25[1.24]	1.42[1.40]	1.67[1.67]	1.78[1.80]
$E_{kohesif}$ (eV/atom)	3.43[3.55]	2.98[3.14]	2.69[2.86]	2.57[2.77]
$E_{o,e}$ (eV/atom)	-0.24	-0.32	-0.45	-0.56
$C_x=C_y$ (J/m ²)	32.06[75.45]	20.87[51.41]	11.55[34.56]	7.61[29.61]
$\nu_{xy}=\nu_{yx}$	0.532[0.107]	0.599[0.165]	0.663[0.192]	0.728[0.232]



Şekil 4.11. s/o-X yapılarının fonon bantları, bu bantlar ile uyumlu fononik durum yoğunlukları ve bazı frekanslara karşılık gelen titreşim modları a)-d) de verilmiştir. e) s/o-X yapıları için farklı sıcaklıklar için hesaplanan moleküler dinamik sonuçlarının anlık görüntüsü verilmiştir. Bu Şekil F. Ersan v.d [155] çalışmasından düzenlenmiştir.

frekansına sahiptir. Bazı titreşim modları ve fonon bandına karşılık gelen durum yoğunlukları fonon bantlarının yanında verilmiştir. Grup V elementlerinin atom ağırlığı arttıkça en yüksek optik dal frekansı da azalmaktadır. T=0 Kelvin de s/o-X yapılarının dinamik kararlılığının gösterilmesinden sonra yapıların sıcaklık arttıkça nasıl davrandığını görmek için Nosé termostat yöntemi ve Verlet algoritması kullanıldı. 300 K'den 2200 K'e kadar 2ps boyunca geometrik optimizasyon yapıldı (Şekil 4.11 (e)). 300 ve 700 Kelvin sıcaklıklarında yapılarda dalgalanmalar olsada s/o yapısının korunduğu, 1500 K ile özellikle Sb ve Bi gibi ağır atomlara sahip yapılarda bozulmaların başladığı ve 2200K de geri dönülmez bir dağılımın olduğu görüldü. Bu sonuçlar grup V elementlerinin s/o yapılarının oda sıcaklığı ve üstünde de yapısal kararlılık gösterebileceğini ortaya koymuştur.

Yapıların enerjetik, dinamik ve termal kararlılıklarının bulunmasından sonra s/o-X yapılarının elektronik bant yapıları incelendi. Elde edilen bant eğrileri Şekil 4.12

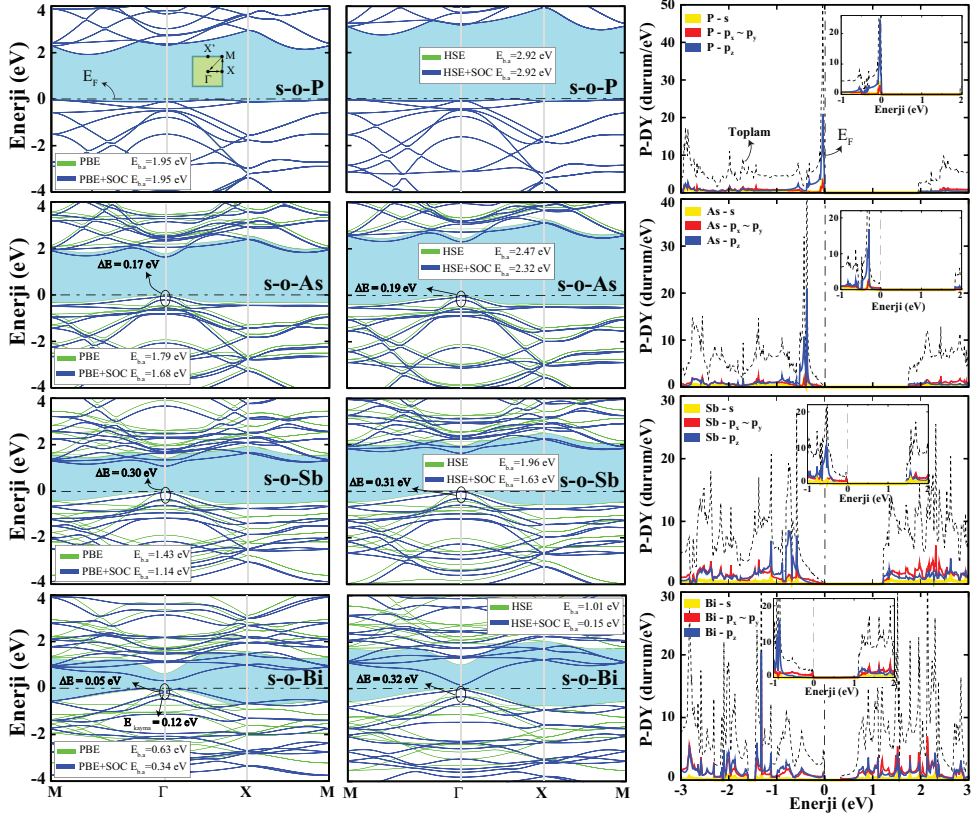
Çizelge 4.7. s/o -X (X=P, As, Sb and Bi) yapılarının PBE, PBE+SOC, HSE ve HSE+SOC metotları kullanılarak elde edilen elektronik bant aralıkları, ayrıca b -X, w -X and aw -X yapılarının bant aralıkları PBE metodu ile hesaplanarak verilmiştir. Doğrudan olmayan bant aralığı için (i) harfi, doğrudan bant aralığı için (d) harfi kullanıldı. Bu veriler F. Ersan v.d [155] çalışmasından alınmıştır.

Metot	Yapı	$E_{b,a}$ (eV)			
		P	As	Sb	Bi
PBE	s/o	1.95(i)	1.79(d)	1.43(d)	0.63(d)
	b	1.91(i)	1.57(i)	1.07(i)	0.49(d)
	w	1.82(d)	0.77(i)	0.37(i)	0.16(d)
	aw	-	-	0.15(i)	0.29(d)
PBE+SOC	s/o	2.16(i)	1.68(d)	1.14(d)	0.34(i)
HSE	s/o	2.92(i)	2.47(d)	1.96(d)	1.01(d)
HSE+SOC	s/o	2.92(i)	2.32(d)	1.63(d)	0.15(d)

de, kıyaslama yapabilmek içinde b -X, w -X yapılarının bant aralıkları hesaplandı ve sonuçları Çizelge 4.7 de verildi. PBE hesapları ile s/o -P için doğrudan olmayan bant aralığı 1.95 eV olarak bulundu ve periyodik cetvelde sıra numarası arttıkça bant aralığı azaldı ve doğrudan oldu, örneğin s/o -Bi için PBE bant aralığı değeri 0.63 eV hesaplandı. Spin-orbit etkisi s/o -P için yok iken atom ağırlığı arttıkça s/o -As den başlayarak önemli olmaktadır. SOC+PBE hesaplamaları ile bant aralıkları sırası ile s/o -As, s/o -Sb, ve s/o -Bi için 0.11, 0.29 ve 0.29 eV azalmaktadır. Ayrıca s/o -Bi yapısının elektronik bant yapısı Rashba türü kaymadan dolayı doğrudan olmayan bant aralığına dönerek, 0.34 eV değerine düşmektedir. Standart PBE hesaplarının bant aralığını deneysel verilerin oldukça altında hesaplamasından dolayı hesaplamalara hibrit fonksiyonu katkısı da eklendi. HSE hesaplamaları sonucunda bant aralıkları arttı fakat bant aralıklarının doğrudan ya da dolaylı olması değişmedi. HSE+SOC hesaplamaları ile bant aralıkları yine azalarak,

özellikle s/o-Bi için 0.15 eV topolojik yalıtkan malzeme olarak kullanılabilir aralıkta olan enerji değeri elde edildi.

Şekil 4.12'nin sağ tarafında s/o-X yapılarının PBE+SOC hesaplamaları için elde edilen elektronik durum yoğunlukları (DY) ve bunların içinde de PBE DY grafikleri verilmiştir. s/o-P için valans bandı kenarındaki keskin pik valans bant maksimumundaki düz bantta karşılık gelir ve p_z orbitalinin katkısı ile oluşur. s/o-As, s/o-Sb ve s/o-Bi durum yoğunluklarında valans bant maksimumundaki orbital katkısı s/o-P den farklıdır. Bunun nedeni s/o-As(Sb,Bi) yapılarının elektronik bantlarının valans bant maksimumunda banttaki düzleşmenin kaybolmasıdır. Böylece banda katkılar p_x , p_y ve p_z 'den eşit olarak gelmektedir. PBE ve PBE+SOC durum yoğunluklarını karşılaştırsak, valans bant maksimumunda s/o-Sb ve s/o-Bi için $p_{x,y}$ nin katkısının p_z ye göre PBE hesaplamalarında daha fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 4.12. $s/o-X$ ($X = P, As, Sb$ ve Bi) yapılarının farklı metotlar kullanılarak elde edilen elektronik bant yapıları verilmiştir (PBE ve HSE için yeşil renk, PBE+SOC ve HSE+SOC için mavi renk kullanıldı.) Fermi enerjisi sıfır enerjisine çekilmiştir. PBE ve HSE hesaplamaları için elde edilen bant yapısında valans bant maksimumu ile iletkenlik bant minimumu arası boyanmıştır. ΔE spin-orbit katkısı ile valan bant maksimumdaki yarılmayı, E_{kayma} Rashba ayrışması sonucu oluşan valans bant maksimumları arasındaki enerji farkını göstermektedir. Sağ tarafta $s/o-X$ yapıları için PBE+SOC ve PBE (küçügrafikler) ile elde edilen durum yoğunlukları verilmiştir. Bu Şekil F. Ersan v.d [155] çalışmasından düzenlenmiştir.

5. Metal Dikalkojenlerin Lityum Bataryalarında Kullanılabilirliği

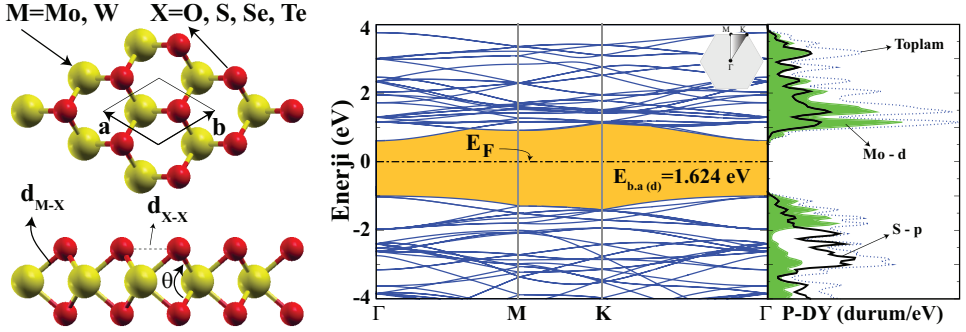
5.1. MX_2 (M=Mo, W ; X=O, S, Se, Te) yapılarının lityum atomu ile etkileşimi

Periyodik cetveldeki geçiş metalleri ile grup 6A elementlerinin birleşimiyle oluşan yapılara metal kalkojen adı verilmektedir. Birim hücrede bulunan metal ve kalkojen oranına göre de mono, di veya tri ön eki alarak isimlendirilirler. Pek çok metal kalkojen üç boyutlu, hacimli (bulk) halde iken tabakalı yapıya sahiptir ve bu tabakalar arasında zayıf van der Waals bağı bulunduğu için iki boyutlu yapıları elde edilebilir. Bu tez çalışmasında, iki boyutlu tek tabaka metal dikalkojenlerin (MX_2 ; M=Mo, W ; X=O, S, Se, Te) ve bunların alaşımlarının lityum iyon bataryalarında kullanılabilirliği araştırıldı. İlk olarak iki boyutlu MX_2 yapıları elde edildi. Şekil 5.1'in sol kısmında MX_2 yapılarının yukarıdan ve yandan görünümü ve yapının bağ uzunlukları, atomlar arasındaki açı ve (1×1) birim hücresi gösterilmiştir. Bu bölümdeki tüm hesaplamalar Quantum Espresso paket programı kullanılarak yapıldı. Tüm yapılar için kesme kinetik enerjisi 80 Ry ve Monkhorst-Pack yöntemi kullanılarak brillouin bölgesi (1×1) yapılar için $12 \times 12 \times 1$ olarak belirlendi.

Elde edilen tek tabaka MX_2 yapılarına ait parametreler, Çıracı ve grubunun [177] sonuçları ile beraber Çizelge 5.2'de verilmiştir. Çizelgeden görüleceği üzere bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar daha önce VASP paket programı ve YYY kullanılarak elde edilen sonuçlar ile çok az farklılık göstermektedir. Fakat bilindiği üzere yerel yoğunluk yaklaşımı örgü sabitini, bağ uzunluklarını ve yasak band aralığını deneysel değerlerden daha küçük gösterirken, kohesif enerjiyi yaklaşık % 20 daha fazla hesaplamaktadır. Dolayısıyla iki çalışma arasındaki fark GGY ve YYY hesaplamaları sonuçları arasındaki farkı da göz önüne sermektedir. Elde edilen tek tabaka metal dikalkojenlerin lityum atomu ile etkileşmesini incelemek

Çizelge 5.1. Optimize edilen yapılara ait parametreler; Örgü sabiti ($a=b$), en yakın M (metal) atomu ile X (kalkojen) atomu arası mesafe (d_{M-X}), en yakın kalkojen atomları arası mesafe (d_{X-X}), X-M-X atomları arasındaki açı (θ), kohesif enerji ($E_{kohesif}$), elektronik bant aralığı ($E_{b,a}$). Bu veriler F. Ersan v.d [178] çalışmasından alınmıştır.

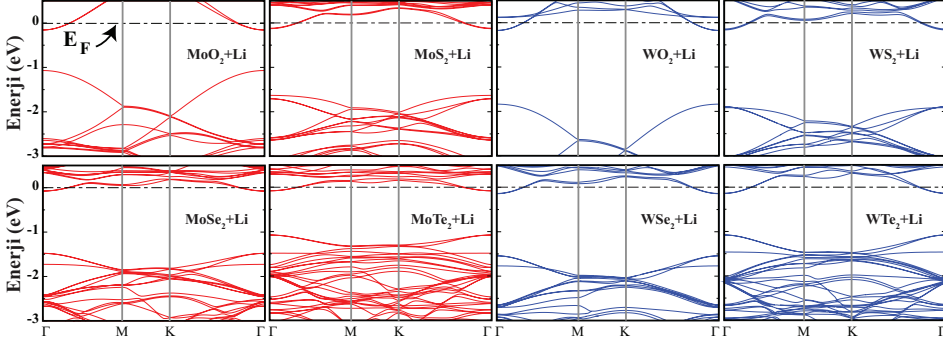
	Sistem Adı	Örgü Sabiti ($\text{\AA}$)	d_{M-X} ($\text{\AA}$)	d_{X-X} ($\text{\AA}$)	θ (derece)	$E_{kohesif}$ (eV)	$E_{b,a}$ (eV)
Bu çalışma	MoO ₂	2.84	2.05	2.47	74.05	18.75	0.93
Literatür [177]		2.78	2.00	2.42	73.92	22.65	0.97
Bu çalışma	MoS ₂	3.20	2.42	3.13	80.51	15.75	1.62
Literatür [177]		3.11	2.37	3.11	81.62	19.05	1.87
Bu çalışma	MoSe ₂	3.33	2.55	3.35	82.12	14.26	1.43
Literatür [177]		3.24	2.50	3.32	83.05	17.47	1.62
Bu çalışma	MoTe ₂	3.56	2.74	3.62	82.72	12.70	1.06
Literatür [177]		3.46	2.69	3.59	83.88	15.65	1.25
Bu çalışma	WO ₂	2.82	2.05	2.48	74.64	21.41	1.53
Literatür [177]		2.80	2.03	2.45	74.12	24.56	1.37
Bu çalışma	WS ₂	3.19	2.42	3.14	80.80	17.96	1.79
Literatür [177]		3.13	2.39	3.13	81.74	20.81	1.98
Bu çalışma	WSe ₂	3.34	2.55	3.34	81.81	16.32	1.46
Literatür [177]		3.25	2.51	3.34	83.24	19.07	1.68
Bu çalışma	WTe ₂	3.58	2.75	3.62	82.38	14.68	1.01
Literatür [177]		3.47	2.70	3.61	83.96	17.05	1.24



Şekil 5.1. Hekzagonal MX_2 yapılarının üstten ve yandan görünümü olası tutunma bölgeleri ile birlikte verilmiştir (sol taraf). MoS_2 metal dikalkojeninin energy bant yapısı ve elektronik durum yoğunluğu, Hekzagonal Brillouin bölgesi bant grafiğinin içinde gösterilmiştir. Bu Şekil F. Ersan v.d [178] çalışmasından düzenlenmiştir.

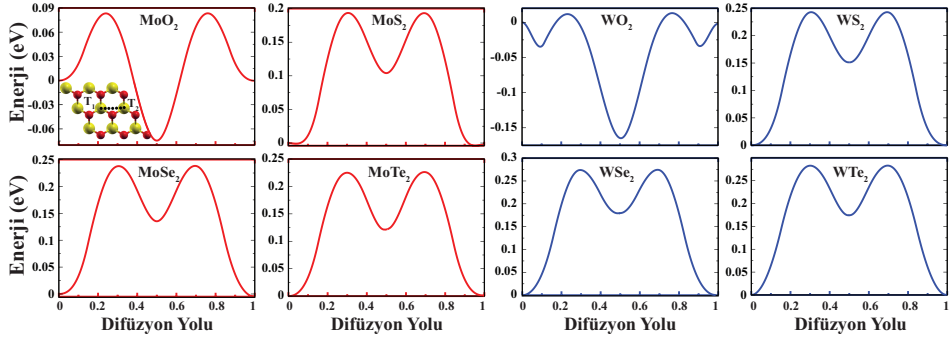
için yapılar 3 kat büyütülerek (3×3) süper hücreler oluşturuldu ve ilk olarak tek lityum atomunun iki boyutlu metal dikalkojenlere tutunması incelendi. Bunun için bilinen dört farklı tutunma bölgesi göz önüne alındı: **1)** çukur bölgesi, altıgenin merkezi, **2)** X, kalkojen atomunun tepe bölgesi, **3)** M, metal atomunun tepe bölgesi, **4)** köprü bölgesi, en yakın M ve X atomlarının arası. Bu tez çalışmasında göz önünde bulundurulan tüm MX_2 yapıları için lityum atomu sırasıyla bu dört tutunma bölgesine başlangıç koşulu olarak z ekseninde atomlar arası 2 Å mesafe olacak şekilde yerleştirildi ve atomlar ve hücre üzerinde 0.5 kbar'dan küçük basınç elde edilene kadar optimizasyon işlemi gerçekleştirildi. Bu sonuçlara göre oksijen atomu içeren MoO_2 ve WO_2 yapıları hariç diğer tüm MX_2 ler için en büyük tutunma enerjisi lityum, molibden atomu üzerinde iken elde edildi. MoO_2 ve WO_2 için ise çukur bölgesi lityum atomlarının tutunması için en olası bölge olarak belirlendi. Tek lityum atomu için tutunma enerjisi en yüksek olan bu sistemlerin elektronik bant yapıları şekil 5.2'de verilmiştir.

Şekilden görüleceği üzere tüm MX_2 yapıları lityum atomunun tutunmasından sonra metalik özellik kazanmıştır, bu durum MX_2 yapılarının öz dirençlerinin azaldığını ve yarıiletken durumlarına göre iletkenlik özelliklerinin de arttığını göstermektedir.



Şekil 5.2. Tek lityum atomu tutunmuş MX_2 sistemlerinin enerji bant yapıları, Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. Bu Şekil F. Ersan v.d [178] çalışmasından düzenlenmiştir.

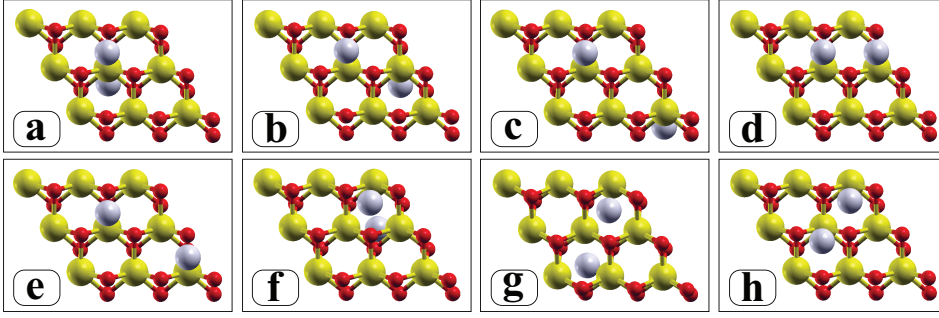
ki bu lityum bataryalarında anot malzeme olabileceklerinin sinyalini vermektedir. Tek lityum atomunun MX_2 yapılarına tutunma enerjisi -1.415 ile -3.103 eV arasındadır, bu enerji değerleri lityum atomunun yapıya sıkıca bağlandığını göstermektedir. Ayrıca lityum atomunun kohesif enerjisi küçüktür ve lityumdan MX_2 yapılarına yük geçişi olmaktadır bu da lityum atomlarının pozitif iyon olmasına ve böylece lityumlar arasındaki kuvvetin itici olmasına yol açar. Bundan dolayı lityum atomlarının yapılar üzerinde kümelenme (cluster) ihtimali düşüktür. Lityum bataryalarında aranan diğer bir özellik de lityum atomunun yapı üzerinde difüz etmesi için gerekli olan enerjinin küçük olmasıdır. Bu enerji değeri lityum bataryalarının döngüsel performansını (cyclic performance) belirlemektedir. Bu enerji değerini hesaplamak için nudged elastic band method (NEB) olarak bilinen yöntemi kullandık. Şekil 5.3'te tek bir lityum atomunun MX_2 yapıları üzerinde difüz etmesi için gerekli olan enerji bariyeri eğrileri verilmiştir. Bu eğriler için lityum atomu ardışık molibden atomlarının üzerine ayrı ayrı hesaplarda yerleştirilmiş ve sistem optimize edilmiştir, daha sonra bu iki durum arası sekiz eşit parçaya bölünerek herbir noktadaki tutunma enerjileri hesaplanmış ve grafikler elde edilmiştir (NEB yöntemi). Şekil 5.3'ten görüleceği üzere MoO_2 ve WO_2 hariç tüm eğriler pozitif bölgededir. Eğrilerin maksimum noktalarına karşılık



Şekil 5.3. MX₂ üzerine tutunan tek lityum atomunun iki komşu metal atomu (Mo veya W) arasındaki yolu difüz etmesi için gerekli olan enerji değeri grafiği. Bu Şekil F. Ersan v.d [178] çalışmasından düzenlenmiştir.

gelen enerji değerleri lityum atomunun difüz etmesi için gerekli olan minimum enerji değeridir. MoO₂ ve WO₂ nin eğrilerinin negatif bölgeye geçmesinin sebebi lityum atomunun Mo üstünden değil çukur bölgesinden bağlanma isteğidir, ve bu grafiklerdeki en minimum noktalar lityum atomu çukur bölgesinden geçerken meydana gelmiştir. Bu yüzden bu yapılar için difüzyon enerji bariyeri belirlenirken maksimum nokta enerjisi ile minimum nokta enerjisinin mutlak değeri toplanmıştır. Buna göre MoX₂ yapıları için difüzyon enerji bariyeri 0.158 eV dan 0.237 eV a kadar, WX₂ için gerekli olan enerji değerleri ise 0.178 eV dan 0.282 eV a kadar değişmektedir. Bu enerji değerleri grafit (0.22 eV), grafin (0.28 eV) ve silisen (0.23 eV) gibi pek çok yapı için elde edilen difüzyon enerji değerinden küçük ya da kıyaslanabilir düzeydedir. [179–181] Özellikle oksijen içeren MX₂’ler oldukça küçük difüzyon enerjisine sahiptirler. Örneğin MnO₂ tek tabakası üzerindeki lityum atomunun difüz etmesi için gerekli minimum enerji değeri 0.148 eV olarak hesaplanmıştır. [182]

Bu tez çalışmasında göz önünde bulundurulan MX₂ tek tabakaları üzerindeki lityum atomu için oda sıcaklığındaki difüzyon katsayısı (D) değerini hesaplamak için Arrhenius eşitliğinden yararlanıldı. $D = a^2 \nu \exp(-E_a/k_B T)$ (a ; MX₂ tek tabakalarının örgü sabiti, $\nu=10^{11}$ Hz, ve $k_B T=0.026$ eV). [183, 184] Hesaplanan



Şekil 5.4. İki lityum atomunun MX_2 üst yüzeyi ya da her iki yüzeye aynı anda tutunması için olası tutunma bölgeleri. Bu Şekil F. Ersan v.d [178] çalışmasından düzenlenmiştir.

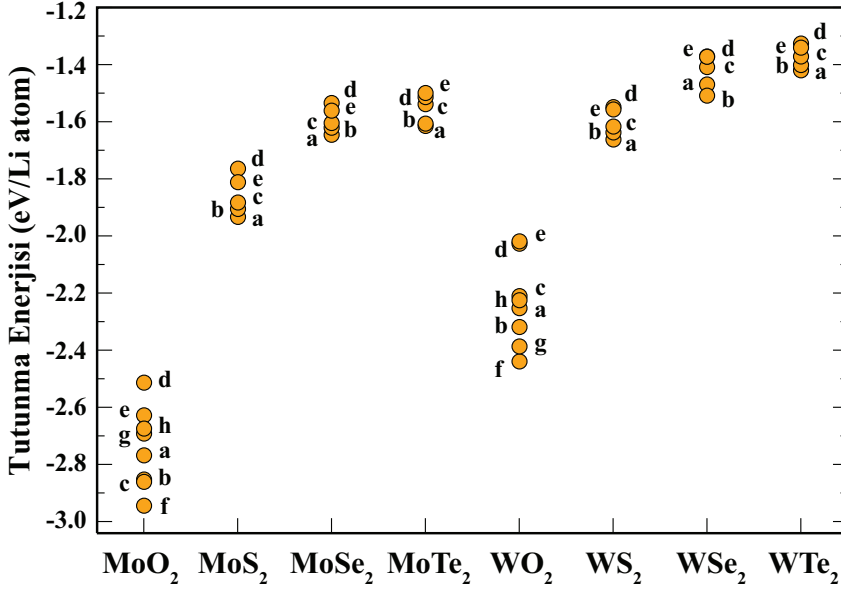
değerler Çizelge 5.2’de verilmiştir. Elde edilen değerler MX_2 tek tabakaları üzerinde lityum atomunun belirlenen yol üzerindeki hareketinin kolay, ve lityum iyon bataryalarındaki elektro-kimyasal reaksiyonun hızlı olacağını göstermektedir. Ayrıca bu difüzyon katsayısı değerleri nano-kristal 2H-MoSe₂, [183] tabakalı yapıdaki sodyum titanyum oksit [184] ve pek çok karbon içeren materyalden [185] 10^2 ile 10^5 kat mertebesinde daha büyüktür.

Tek lityum atomunun MX_2 yapılarına tutunmasının incelenmesinden sonra, lityum atom sayısı artırılarak lityum atomunun tutunma enerjisinin değişimi ve lityum atomlarının yapılar bağlanma eğilimleri araştırıldı. Bu inceleme için ilk olarak iki lityum atomunun farklı tutunma bölgeleri (sadece üst yüzey ya da her iki yüzeye aynı anda bağlanma) için tutunma enerjileri elde edildi. Ayrıca MoO₂ ve WO₂ yapılarında çukur bölgeleri için üst ve alt yüzey tutunma bölgeleri incelendi (Şekil 5.4). Tüm bu bölgeler için elde edilen tutunma enerjileri Şekil 5.5’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Tutunma enerjisi en büyük olan yapılar için; Tutunma bölgeleri, tutunma enerjileri ($E_{t,e}$), difüzyon (aktivasyon) enerji bariyeri değeri (E_a) ve difüzyon katsayısı (D) değerleri MX_2 tek tabakası üzerindeki tek lityum atomu için verilmiştir. Bu veriler F. Ersan v.d [178] çalışmasından alınmıştır.

Sistem adı	Tutunma Bölgesi	$E_{t,e}$ (eV)	E_a (eV)	D (cm ² /s)
MoO ₂	H	-3.103	0.158	1.85×10^{-7}
MoS ₂	T _{Mo}	-1.919	0.194	5.88×10^{-8}
MoSe ₂	T _{Mo}	-1.605	0.237	1.22×10^{-8}
MoTe ₂	T _{Mo}	-1.540	0.224	2.30×10^{-8}
WO ₂	H	-2.432	0.176	9.13×10^{-8}
WS ₂	T _W	-1.651	0.243	8.88×10^{-9}
WSe ₂	T _W	-1.444	0.274	2.96×10^{-9}
WTe ₂	T _W	-1.415	0.282	2.50×10^{-9}

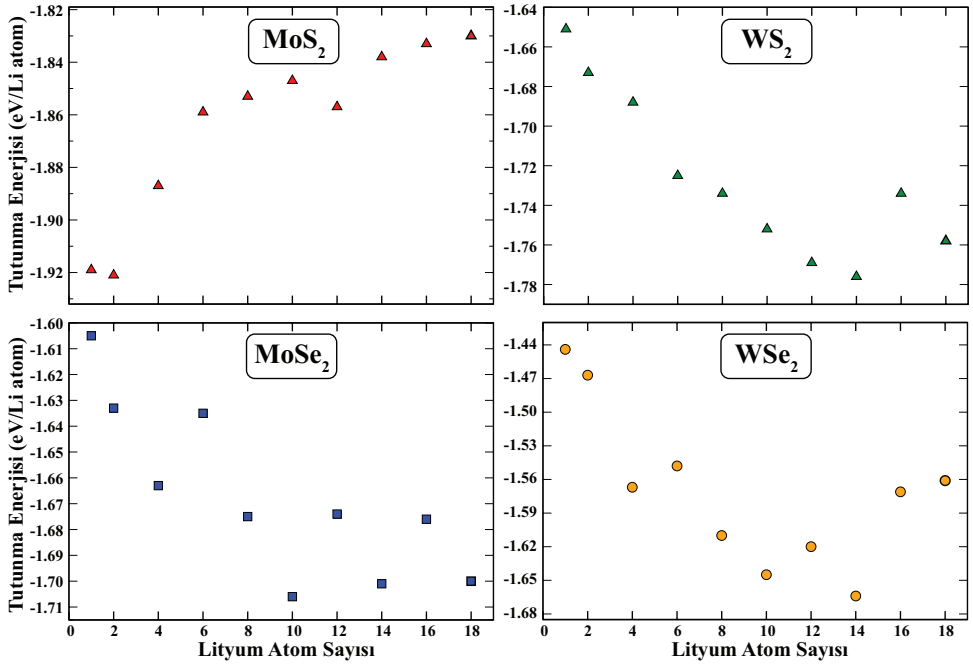
Lityum atomunun MX_2 yapılarına güçlü bağlanması, MX_2 yapılarında küçük bozulmalara, dolayısı ile simetrisinin değişmesine sebep olmaktadır. Şekil 5.5 de ki sonuçlar ayrıntılı incelendiğinde d ve e bağlanmalarına karşılık gelen, iki lityum atomunun MX_2 'lerin üstünden bağlanmasının en düşük tutunma enerjilerine sahip oldukları rahatça görülür. Lityum atomlarından birisi MX_2 de molibden atomunun üst kısmından diğeri de aynı molibden atomunun alt kısmından tutunduğu zaman yapıdaki bozulma önlenmektedir ve dolayısı ile en güçlü tutunma bu konfigürasyonda gerçekleşmektedir. MoO₂ ve WO₂ içinde aynı çukur bölgesinde iki lityum atomunun bağlanması (konfigürasyon f) en olası konfigürasyondur. Elde edilen bu sonuçlar lityum atomunun tek tabaka MX_2 yapılarına sadece üst bölgeden değil aynı anda her iki bölgeden tutunacağını ve böylece yapıya tutunan lityum atom sayısı daha çok olacağı için MX_2 yapılarının lityum depolama kapasitelerinin büyük olduğunu söylemektedir. İki lityum atomunun aynı molibden atomuna üst ve alttan bağlanmayı tercih etmesinin bulunmasından sonra, MX_2 (M=Mo, W ; X=S, Se için) yapıları üzerinde lityum atomlarının sayısı kademeli olarak



Şekil 5.5. Şekil 5.4 te gösterilen tutunma bölgeleri konfigürasyonları (a-h) için iki lityum atomunun MX₂ yüzeylerine tutunma enerjisi değerleri. Bu Şekil F. Ersan v.d [178] çalışmasından düzenlenmiştir.

ikişer ikişer artırılarak tutunma enerjisi eğrisi elde edildi. Bu artış (3×3) hücrenin ortasında bulunan Molibden atomundan başlayıp saat yönünün tersinde ilerleyerek yapıldı. Şekil 5.6'da tutunma enerjileri lityum atomu başına verilmiştir. MoS₂ yapısı hariç diğer yapılarda lityum atomunun sayısı artıkça, lityum atomu başına düşen tutunma enerjisi de artmaktadır. Literatürde benzer işlem MoS₂ için B. Xu ve çalışma grubu tarafından yapıldı ve benzer sonuçlar elde edildi. [53] Sonuçlardan görüleceği üzere MX₂ yapılarına tutunan tek lityum atomunun tutunma enerjisi ile 18 lityum atomunun tutunma enerjisi arasında ~0.1 eV vardır, bu lityum atomunun yapılara ne kadar güçlü bağlandığını ve yapıların üzerinde kümelenmediğini göstermektedir. [54]

5.2. MoS_{2(1-x)}Se_{2x} alaşımları üzerinde lityum atomunun davranışının incelenmesi



Şekil 5.6. MoS₂, MoSe₂, WS₂ ve WSe₂ sistemleri üzerinde artan lityum atomu sayısına karşılık lityum atomu başına tutunma enerjisi eğrisi. Bu Şekil F. Ersan v.d [178] çalışmasından düzenlenmiştir.

Geçiş metal dikalkojenlerin yalın hallerinin lityum iyon bataryalarında kullanılabilirliğinin araştırılmasından sonra bunların alaşımlarının uygun malzemeler olup olmadıkları incelendi. Bu inceleme için yine (3×3) süper hücreler ve literatürde yapısal olarak kararlılığı ispatlanmış olan MoS_{2(1-x)}Se_{2x} alaşımları göz önünde bulunduruldu. [186] Karışım oranı için $x=0.33$, 0.50 ve 0.67 seçildi. Elde edilen yapılara ait parametreler Çizelge 5.3'te verilmiştir. Ayrıca Şekil 5.7'de yapı içindeki selenyum atom sayısının artması ile örgü sabitinin değişim grafiği, yapıların elektronik bant aralıkları ve yük farkı dağılımları verilmektedir. Görüldüğü üzere selenyum atomunun atomik yarıçapının sülfür atomuna kıyasla daha büyük olmasından dolayı, yapıdaki selenyum sayısının artması örgü sabitinin de lineer olarak artmasına yol açmaktadır. Çizelge 5.3'te

Çizelge 5.3. Lityum atomunun yapılara tutunmasından öncesi ve [sonrası] için optimize yapılara ait parametreler ([] parantezi lityum tutunmasından sonrasını göstermektedir); d_{Li-X} En yakın lityum ve kalkojen arası mesafe, Lityum tutunmasından önceki sistem için $E_{kohesif}$ kohesif enerji, ρ^* Atomlar üzerindeki yük (eksi işareti elektron fazlalığını göstermektedir), $E_{t,t}$ Tutunma enerjisi, $E_{b,a}$ elektronik bant aralığı, M harfi metal yapılar için kullanılmıştır. Bu veriler F. Ersan v.d [187] çalışmasından alınmıştır

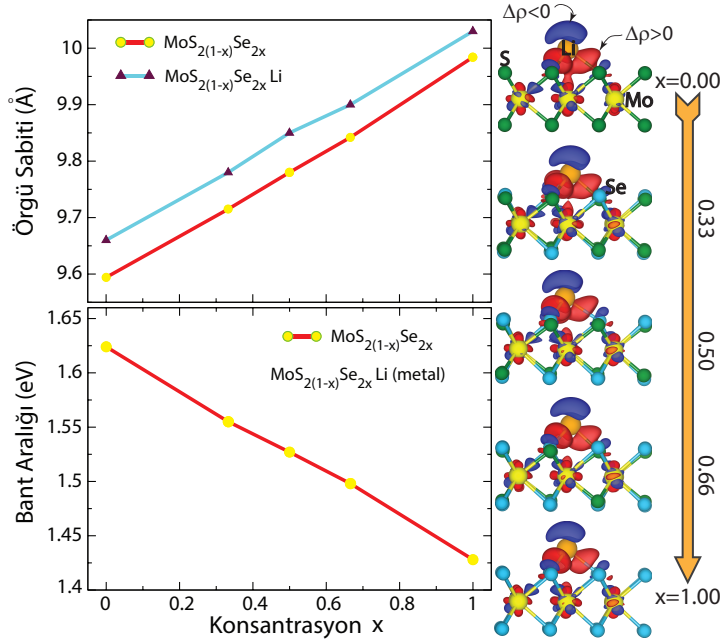
Sistem Adı	d_{Li-X} (Å)	$E_{kohesif}$ (eV)	ρ^* (elektron)	$E_{t,e}$ (eV)	$E_{b,a}$ (eV)
x=0.00[+Li]	Li-S=[2.38] Li-Mo=[2.97]	15.750	S=-0.6[-0.82] Li=[0.89]	-1.919	1.62[M]
x=0.33[+Li]	Li-S=[2.35] Li-Se=[2.53] Li-Mo=[3.01]	15.263	S=-0.65[-0.85] Se=-0.41[-0.62] Li=[0.89]	-1.831	1.56[M]
x=0.50[+Li]	Li-S=[2.33] Li-Se=[2.52] Li-Mo=[3.06]	15.014	S=-0.65[-0.85] Se=-0.41[-0.61] Li=[0.88]	-1.730 Se -1.855 S	1.53[M]
x=0.66[+Li]	Li-S=[2.33] Li-Se=[2.51] Li-Mo=[3.07]	14.767	S=-0.69[-0.89] Se=-0.42[-0.62] Li=[0.88]	-1.731	1.50[M]
x=1.00[+Li]	Li-Se=[2.49] Li-Mo=[3.14]	14.262	Se=-0.48[-0.68] Li=[0.88]	-1.605	1.43[M]

verilen kohesif enerji değerleri;

$$E_{kohesif} = [n_{Mo}E_{Mo} + n_S E_S + n_{Se} E_{Se} E_{MoS_{2(1-x)}Se_{2x}}] / 9 \quad (5.1)$$

eşitliğinden hesaplandı. Burada $E_{MoS_{2(1-x)}Se_{2x}}$ geçiş metal dikalkojenlerin veya alaşımlarının taban durum enerjisi, E_{Mo} , E_S , ve E_{Se} yalıtılmış Mo, S ve Se atomlarının enerjisi ve n_{Mo} , n_S ve n_{Se} de yapı içindeki atom sayılarını göstermektedir.

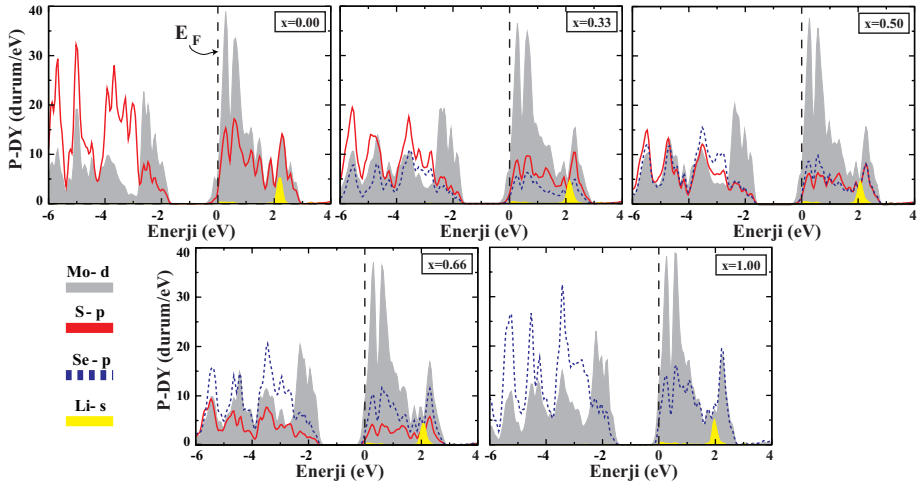
Hesaplanan kohesif enerji değeri (3×3) süper hücre içindeki MoX_2 üçlüsünün sayısı olan 9'a bölündü. Kohesif enerji değerleri, yapıların örgü sabitleri ile ters orantılı iken, yasak bant aralığı enerjileri ile doğru orantılıdır. Elde



Şekil 5.7. Sol tarafta lityum atomu tutunan veya yalın $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ sistemleri için değişen örgü sabiti ve bant aralığı eğrileri, sağ tarafta ise yük yoğunluğu farkı eş yüzeyleri gösterilmiştir. Bu şekil F. Ersan v.d [187] çalışmasından düzenlenmiştir.

edilen bant aralıkları 1.62 eV MoS_2 yapısı ile 1.42 eV MoSe_2 yapısı arasında $x=0$ dan $x=1$ e giderken lineer olarak azalmaktadır. Bu lineer azalma kalkojen atomlarının oranlarının değişmesinden kaynaklanmaktadır, literatürde geçiş metallerinin oranının değişimi ile (Molibden atomu ile tungsten atomunun değişimi) bant aralığının lineer olarak azalmadığı minimuma sahip bir eğri şeklinde değiştiği bulunmuştur. [188] Bader yük analizi ile yalın MoS_2 için 0.60 elektronun molibden atomundan sülfür atomuna geçtiği ve alaşımdaki selenyum sayısının artması ile bu elektron geçişinin de arttığı ve 0.69 elektron olduğu hesaplandı. Bu yük transferi yalın MoSe_2 için 0.48 elektron iken selenyum oranının azalması ile 0.41 elektron değerine düşmektedir. Tüm S ve Se atomları molibden atomu ile p , d hibridizasyonu yaparak iyonik bağ oluştururlar. Aslında bu yük geçişleri lityum atomunun yapılara nereden bağlanacağı hakkında bir

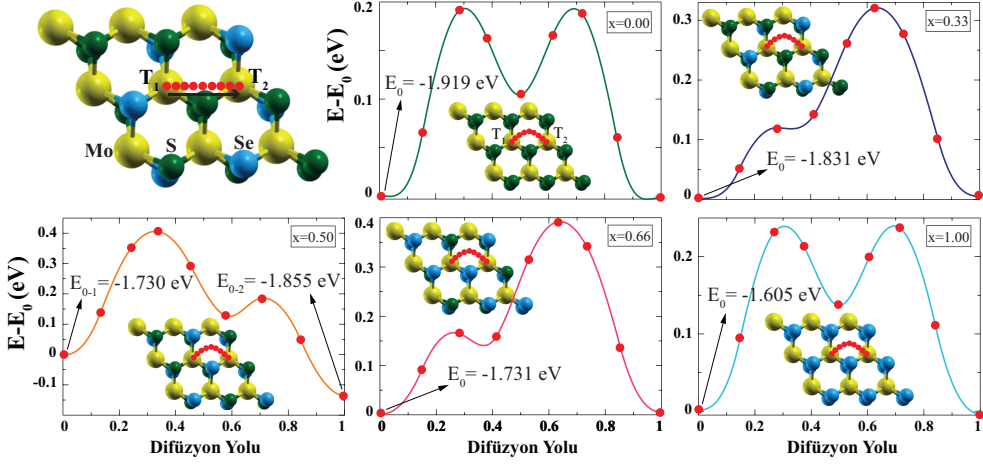
ipucu vermektedir. Tutunma bölgesini belirlemek için daha önce yukarıda bahsedilen dört tutunma bölgesi için lityum atomu ayrı ayrı yapılara yerleştirilerek geometrik optimizasyon yapıldı ve minimum enerjiler hesaplandı. En olası tutunma bölgesini saptamak için denklem 3.1 kullanıldı. Bu denklem daha sonra bahsedilecek olan stres altında yapıların bağlanma enerjisi ve lityum atomunun $MoS_{2(1-x)}Se_{2x}$ yapılarının çukur bölgesinden diğer tarafa penetre edebilmesi için gerekli enerjinin hesaplanmasında da kullanıldı. Daha negatif olan tutunma enerjisi değeri lityum atomunun en olası bağlanma bölgesini belirlemektedir. Çizelge 5.3'te elde edilen sonuçlar verimiştir. Bu sonuçlara göre lityum atomu MoS_2 ve $MoSe_2$ için molibden üzerinden bağlanırken, alaşımlarda bu bölge Mo-S bağının molibden atomuna daha yakın olan bölgeye doğru kaymaktadır ki, bu tutunma bölgesi yük transferi sonuçlarını da doğrulamaktadır. Şekil 5.7'de görüldüğü üzere lityum atomunun yapıya tutunması yapıların örgü sabitlerinde %0.7'lik bir artışa neden olmuştur. Bader yük analizi sonuçlarına göre lityum atomundan yapıya ~ 0.90 elektronluk bir yük geçişi gerçekleşmektedir, bunun 0.20 elektronu lityum atomunun etrafındaki sülfür ve selenyum atomlarına olurken geri kalan kısım molibden atomları tarafından paylaşılmaktadır. Bu elektron transferi sonrası tüm $E_{MoS_{2(1-x)}Se_{2x}}$ alaşımları yarıiletkenlerden metale dönmüşlerdir ki bu elektriksel iletkenliklerinin arttığını ve lityum iyon bataryaları için elektrot olarak kullanılabileceklerini göstermektedir. Yeni oluşan bu yapıların elektronik özelliklerini ve orbital katkılarını incelemek için durum yoğunlukları hesabı yapıldı (Şekil 5.8). Yalın $E_{MoS_{2(1-x)}Se_{2x}}$ sistemleri, yasak bant aralığına sahip yarıiletken malzemeler iken lityum atomunun s orbitallerinin +2 eV enerji değeri civarındaki katkısı boş iletkenlik bantlarını doldurarak bu enerji bantlarını Fermi enerjisi seviyesinin altına doğru kaydırmış ve sistemlere metalik özellik kazandırmıştır. Durum yoğunluğu grafiklerinden görüleceği üzere, lityum ile sülfür veya selenyum arasında s - p hibridizasyonu gerçekleşmektedir.



Şekil 5.8. (3×3) $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ sistemlerinin durum yoğunluğu eğrileri en fazla katkı sağlayan orbitaller ile birlikte verilmiştir. Bu şekil F. Ersan v.d [187] çalışmasından düzenlenmiştir.

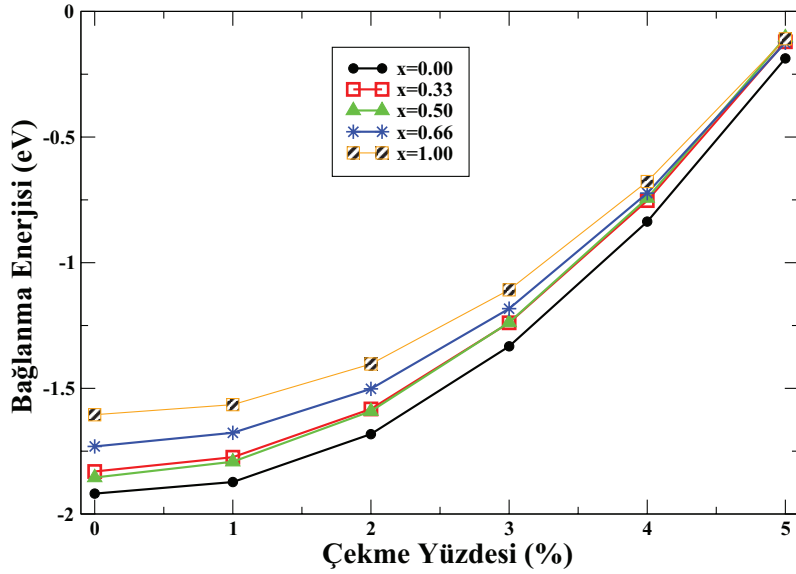
İyon bataryalarında elektrot olarak kullanılacak malzemenin elektriksel iletkenliği bataryanın performansı için çok önemli olsada tek başına yeterli değildir. Bununla birlikte iyonun (lityum, sodyum, v.b.) difüzyon karakteride bilinmelidir. Bunun için minimum enerji yolunu ve noktalarını bulmak için daha önce yukarıda bahsedilen NEB metodu kullanıldı ve lityum atomunun en olası tutunma bölgesi olan molibden atomu üzerinden en yakın komşu molibden atomu üzerine difüzyon eğrisi elde edildi (Şekil 5.9). Bu iki tutunma bölgesi arası Şekil 5.9’da gösterildiği üzere dokuz eşit parçaya ayrıldı. Elde edilen sonuçlara göre MoS_2 ve MoSe_2 için iki enerji minimumu vardır, bunlardan birisi lityumun molibden atomu üzerindeki duruma karşılık gelen global minimumu, diğeri ise çukur bölgesi üzerinde ki lokal minimumudur. Geçiş metal dikalkojenlerin alaşımlarının difüzyon eğrilerine baktığımızda $x=0.33$ ve $x=0.66$ için bir lokal ve bir global minimum varken, $x=0.50$ için bir global, iki lokal minimum noktası vardır. $x=0.50$ alaışımında iki ayrı molibden atomu üzerinden bağlanan lityum atomu için tutunma enerjileri arasında 0.125 eV luk bir fark vardır. Bu eğriler lityum atomunun sülfür atomunun daha fazla olduğu bölgelere tutunmak istediğini kanıtlamaktadır. Sırası ile $x=0.33$,

0.50 ve 0.66 için enerji bariyerleri 0.319, 0.541 ve 0.391 eV olarak hesaplandı. Elde edilen bu değerler grafin veya silisenin enerji bariyerlerinden büyük olsa da, günümüzde lityum iyon bataryalarında kullanılan pyrophosphate ($\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$), [189] sülfat katotları $\text{Li}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) [190] veya 1T- MoS_2 [191] gibi pek çok malzeme ile aynı ya da düşük enerji bariyeri değerleridir. Lityum



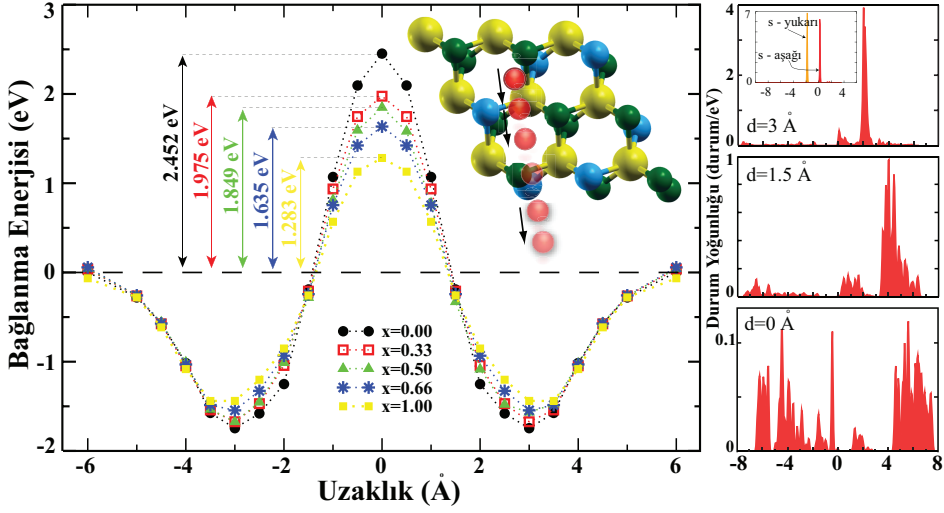
Şekil 5.9. (3×3) $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ sistemleri üzerinde tek lityum atomunun difüzyon etmesi için gerekli minimum enerji değeri eğrileri. Bu şekil F. Ersan v.d [187] çalışmasından düzenlenmiştir.

atomunun tutunma enerjisinin yapılara uygulanan çekme (stres) işlemi ile nasıl değiştiğini incelemek için, her bir yapının örgü sabiti optimize değerinden yüzdelik oranda 1 den 5'e kadar artırılarak Denklem 3.1 yardımı ile tutunma enerjileri hesaplanmış ve Şekil 5.10'da görülen eğri elde edilmiştir. Lityum atomunun tutunma enerjisi uygulanan dış kuvvete son derece bağımlıdır ve örgü sabitinin uzama miktarı artıkça tutunma enerjisi hızlıca azalmaktadır. Son olarak tek lityum atomunun $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ yapılarının çukur üst bölgesinden çukur alt bölgesine geçebilmesi için gerekli olan minimum enerji değerleri hesaplandı. Bunun için lityum atomunun molibden tabakasından olan yüksekliği sabit tutularak tutunma enerjisi Denklem 3.1 yardımı ile hesaplandı. Bu hesaplamalar için yine (3×3) $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ yapıları kullanıldı ve her bir hesapta lityum atomunun



Şekil 5.10. Örgü sabitinin yüzdelik oranda büyütülmesine karşılık tek lityum atomunun yapıya bağlanma enerjisi değerleri. Bu şekil F. Ersan v.d [187] çalışmasından düzenlenmiştir.

molibden tabakasından olan uzaklığını sabit tutmak için lityum atomunun ve çukur bölgesi civarındaki üç molibden atomunun z eksenine geometrik optimizasyon işlemi sırasında sabit tutuldu. Bu işlem atomlar üzerindeki basınç 1kbar ın altına düşene kadar tekrar edildi. Şekil 5.11’de herbir yükseklik için elde edilen tutunma enerjilerinin eğrileri vardır. Lityum atomunun yapının bir tarafından diğer tarafına geçmesi için gerekli olan enerji değeri $x=0$ dan $x=1$ e doğru gidildikçe azalmaktadır. Bunun sebeplerinden birisi selenyum oranının artması ile örgü sabitinin de artması ve böylece altıgenin büyümesi ile lityum ve molibden atomları arasındaki itici kuvvetin azalmasıdır. MoS_2 için bu enerji değeri 2.452 eV iken MoSe_2 ’de yaklaşık %50 azalarak 1.283 eV olmuştur, fakat bu değerler hala daha lityum atomunun çukurdan geçebilmesi için büyük enerjilerdir ve lityum için yapılara tutunmanın yapıların üstünden başlayacağını işaret etmektedir. Molibden atomlarından sülfür ya da selenyum atomlarına yük geçişi molibdenden S veya Se ye doğru bir elektrik alanının oluşmasına sebep olur. Bu da lityum atomu yapının içinden geçerken enerji



Şekil 5.11. Tek lityum atomunun $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ sistemlerine yaklaşılarak çukur bölgesi içinden diğer tarafa geçmesi için gerekli olan enerji miktarı değerleri verilmiştir (sol taraf). MoS_2 yüzeyinin üzerinde farklı yüksekliklerde bulunan tek bir lityum atomunun durum yoğunlukları sağ tarafta gösterilmiştir. $d=3 \text{ Å}$ için elde edilen durum yoğunluğu grafiği içerisindeki küçük grafik izole lityum atomuna ait durum yoğunluğudur. Bu şekil F. Ersan v.d [187] çalışmasından düzenlenmiştir.

seviyelerinde yarılmalara yol açar (Stark olayı). Bunu incelemek için çevreden yalıtılmış olan lityum atomu ile MoS_2 üzerinde farklı yüksekliklerde bulunduğu durumlar için lityum atomunun durum yoğunluğu hesaplandı Şekil 5.11'in sağ tarafında gösterildiği gibi, tek lityum atomu $1 \mu_B$ manyetik momente sahip iken MoS_2 ile etkileşime girdikçe enerji seviyelerinde yarılmalara artmaktadır.

6. Metal Kalkojenlerin Kızılötesi Dedektörlerde Kullanılabilirliği

6.1. Bal peteği benzeri tek tabaka, kararlı RuX_2 yapıları

Pek çok geçiş metal dikalkojeninden farklı olarak RuS_2 ve $RuSe_2$ üç boyutta $Pa\bar{3}$ uzay grup simetrisine sahip kübik pyrite yapıdadır (Şekil 6.1). Çizelge 6.1’de bu üç boyutlu yapılar için elde edilen sonuçlar verilmiştir. Yapısal parametreler (örgü sabiti, bağ uzunluğu) deneysel değerler ile son derece tutarlı iken yapıların yasak bant aralığı enerji değerleri standart PBE hesaplamasından dolayı deneysel değerlerin yarısı kadardır, fakat bant eğrileri literatür ile uyum içerisindedir. [192]

Üç boyutlu RuX_2 yapıları tabakalı olarak büyümediği için iki boyutlu $Mo(W)X_2$ yapılarının elde edilmesinde kullanılan exfoliation (pul pul dökülme) işlemi RuX_2 ler için uygun değildir. Bu sebepten iki boyutta kararlı RuX_2 yapılarının var olup olmadığı sorusunun cevabı için Şekil 6.2’de görülen atom dizilimleri için kararlılık testleri uygulandı. Şekil 6.2’de H -, T - ve T' - RuX_2 nin birim hücreleri, genişletilmiş süper hücrelerinin üstten ve yandan görünimleri alt alta verilmiştir. Elde edilen yapılara ait parametreler Çizelge 6.2’de verilmiştir.

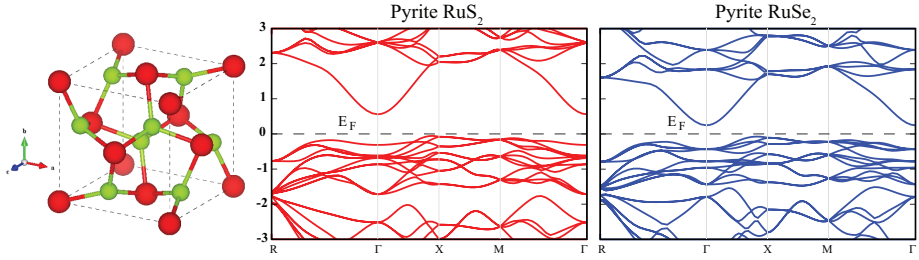
Şekil 6.2 de görülen hekzagonal H - ve oktahedral T - RuX_2 yapıları üç boyutta tabakalı olan MX_2 yapılarının bilinen yapılarıdır. [177] T' - RuX_2 yapısını oluşturmak için kübik ortorombik birim hücre seçildi ve T - yapısında bulunan

Çizelge 6.1. Hacimli RuX_2 için elde edilen parametreler: örgü sabiti[deneysel değer], Ru-Ru, Ru-X bağ uzunluğu, bant aralığı enerjisi[deneysel değer]. [192] Bu veriler F. Ersan v.d [193] çalışmasından alınmıştır.

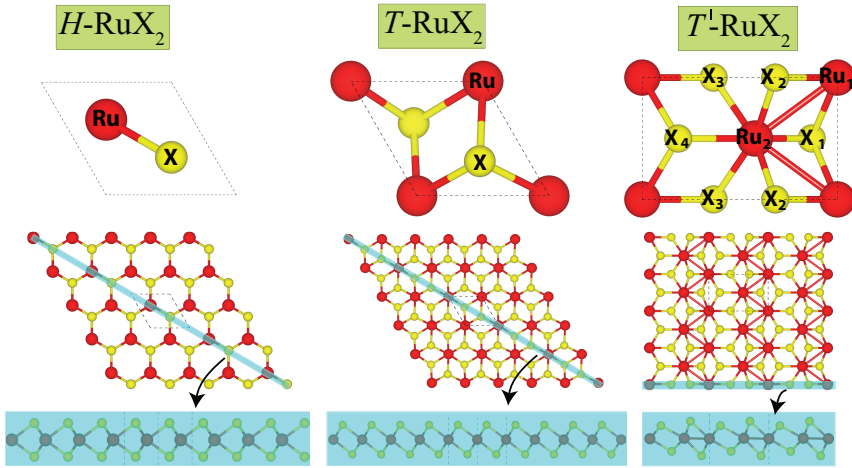
Sistem Adı	Yapı	Örgü Sabiti $a=b=c$ (Å)	d_{Ru-Ru} (Å)	d_{Ru-X} (Å)	$E_{b,a}$ (eV)
RuS_2	Pyrite	5.596[5.609]	3.957	2.343	0.62[1.22]
$RuSe_2$	Pyrite	5.942[5.934]	4.202	2.427	0.33[0.76]

Çizelge 6.2. Optimize edilen T - ve T' - RuX_2 yapılarının yapısal parametreleri: örgü sabiti, en yakın Ru-Ru ve Ru-X atomları arasındaki bağ uzunluğu ve bağ açıları verilmiştir. Bu veriler F. Ersan v.d [193] çalışmasından alınmıştır.

Sistem Adı	Örgü Sabiti (Å)	$d_{\text{Ru-Ru}}$ (Å)	$d_{\text{Ru-X}}$ (Å)	Θ (derece)
T - RuS_2	$a=b=3.338$	Ru-Ru=3.338	Ru-S=2.390	SRuS=91.48
T - RuSe_2	$a=b=3.475$	Ru-Ru=3.475	Ru-Se=2.515	SeRuSe=92.66
T' - RuS_2	$a=5.561$ $b=3.450$	Ru ₁ -Ru ₂ =2.829	Ru ₂ -S ₂ =2.384 Ru ₁ -S ₁ =2.384 Ru ₂ -S ₃ =2.381 Ru ₁ -S ₂ =2.258	Ru ₁ Ru ₂ Ru ₁ =75.15 Ru ₁ S ₁ Ru ₁ =92.68 Ru ₁ S ₂ Ru ₂ =75.03
T' - RuSe_2	$a=5.789$ $b=3.597$	Ru ₁ -Ru ₂ =2.910	Ru ₂ -Se ₂ =2.506 Ru ₁ -Se ₁ =2.506 Ru ₂ -Se ₃ =2.513 Ru ₁ -Se ₂ =2.382	Ru ₁ Ru ₂ Ru ₁ =76.35 Ru ₁ Se ₁ Ru ₁ =91.75 Ru ₁ Se ₂ Ru ₂ =73.02



Şekil 6.1. RuX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) pyrite yapısının birim hücresi elektronik bant yapıları. Bu şekil F. Ersan v.d [193] çalışmasından düzenlenmiştir.



Şekil 6.2. H -, T - ve T' - RuX_2 yapılarının birim hücreleri ve genişletilmiş süper hücrelerinin üstten ve yandan görünüşleri. Bu şekil F. Ersan v.d [193] çalışmasından düzenlenmiştir.

Ru metal atomlarının konumlarının bir miktar yer değiştirmesi ile elde edildi. Metal atomlarının yer değiştirerek T' - RuX_2 yapısındaki gibi metal zincirleri oluşturmaya Peierls distorsiyonu adı verilir, bu durum daha önce MoS_2 , $\text{ReS}(\text{Se})_2$ ve MoTe_2 için de elde edildi. [194–196] Yapılardaki bu benzerlik Ru (2.20), Mo (2.16) ve Re (1.90) atomlarının elektronegativitelerinin birbirine yakın olmasından olabilir. H - RuS_2 ve H - RuSe_2 için örgü sabitleri sırası ile $a=b=3.345\text{\AA}$ ve $3.485\text{\AA}$ olarak bulunmuştur fakat bu yapılar yapısal olarak kararsız olduğu için diğer hesaplamalar yapılmamıştır. Çizelge 6.2'den görüleceği üzere kalkojen atomunun atomik yarıçapının artması ile örgü sabitleri de büyümektedir. Bu durum aynı

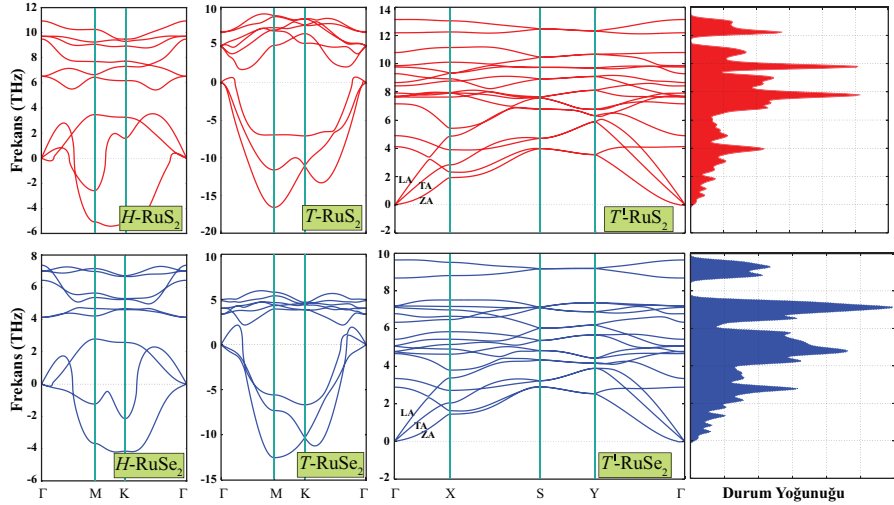
Çizelge 6.3. Optimize edilen T - ve T' - RuX_2 yapılarının yapısal parametreleri: kohesif ve bant aralığı enerjileri, manyetik moment değerleri, yük farkı (Bader [98] yük analizi kullanılmıştır.), Poisson oranı ve düzlem içi bükülme direnci [107] değerleri. Bu veriler F. Ersan v.d [193] çalışmasından alınmıştır.

Sistem Adı	E_{kohesif} (eV)	$E_{b,a}$ (eV)	μ (μ_B)	ρ (elektron)	v_{xy}/v_{yx}	C_x/C_y (J/m^2)
$T\text{-RuS}_2$	13.544	metal	1.77	Ru= -1.00 S= +0.50		
$T\text{-RuSe}_2$	12.455	metal	1.48	Ru= -0.60 Se= +0.30		
$T'\text{-RuS}_2$	14.279	0.745 PBE 1.694 HSE	0	Ru ₁ = -0.90 Ru ₂ = -0.93 S _{all} = +0.46	0.295/0.292	99/98
$T'\text{-RuSe}_2$	13.189	0.798 PBE 1.675 HSE	0	Ru ₁ = -0.54 Ru ₂ = -0.58 S _{all} = +0.29	0.300/0.286	85/81

zamanda Pauli skalandırmasındaki elektronegativite ile de uyum içerisinde (S=2.58 ; Se=2.55). Birim hücreleri oluşturup geometrik optimizasyon işlemi uygulandıktan sonra ilk olarak yapıların taban durum enerjileri kıyaslanarak kohesif enerjileri hesaplandı.

$$E_{\text{kohesif}} = [E_{\text{Ru}} + 2E_X - E_{\text{RuX}_2}]/2 \quad (6.1)$$

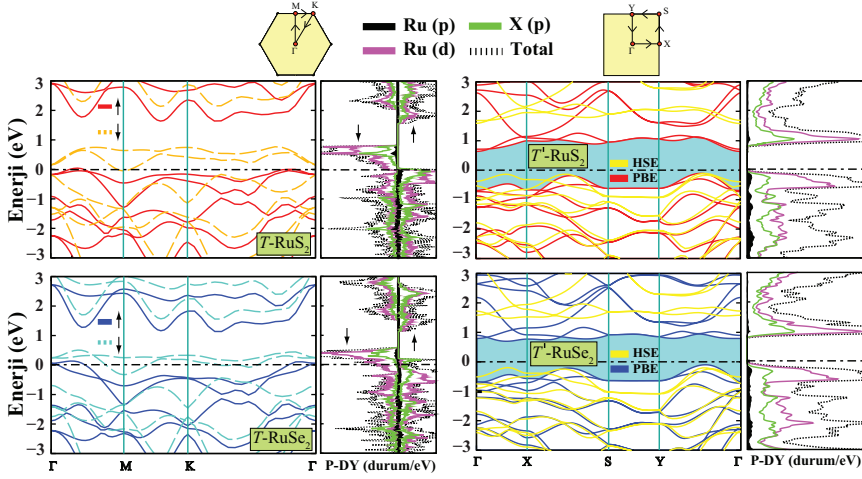
Bu denklemde E_{Ru} ve E_X rutenyum, sülfür ve selenyum atomlarının izole durumlarının enerjisini, E_{RuX_2} yapıların taban durumu toplam enerjisini göstermektedir. 2 katsayısı T' - yapılar için birim RuX_2 başına kohesif enerjiyi hesaplamak için kullanılmıştır. Kohesif enerjiler $T'\text{-RuS}_2$ için 14.279 eV, $T'\text{-RuSe}_2$ için ise 13.189 eV olarak hesaplandı. Bu değerler $T\text{-RuX}_2$ yapıları için elde edilen kohesif enerji değerlerinden ~ 1 eV daha büyüktür ki enerjetik olarak T' - yapılarının daha kararlı olduğunu işaret eder.



Şekil 6.3. H -, T - ve T' - RuX_2 yapılarının tüm Brillouin bölgesi boyunca hesaplanan fonon dağılımı eğrileri, T' - RuX_2 yapılarının fononik durum yoğunlukları da verilmiştir. Bu şekil F. Ersan v.d [193] çalışmasından düzenlenmiştir.

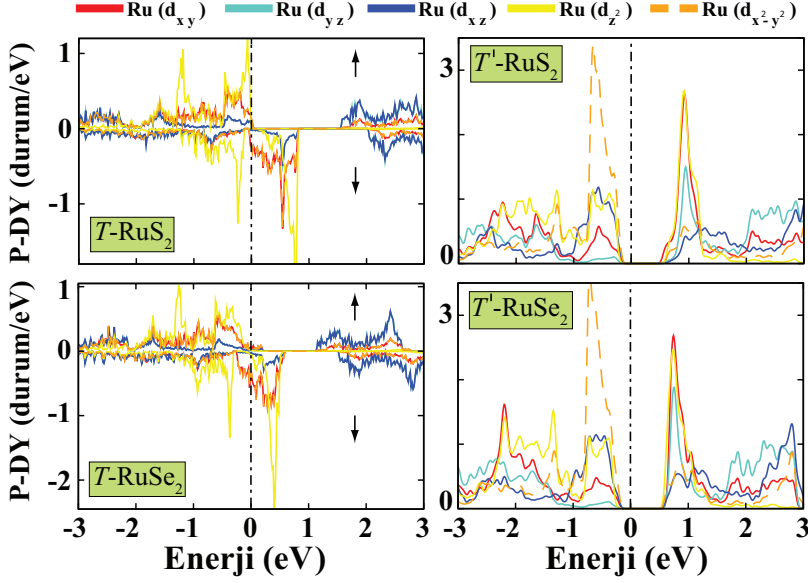
Geometrik olarak optimize edilen ve kohesif enerjilerine göre kararlılık sıralandırması yapılan yapıların dinamik kararlılık testleri PHONOPY paket programı yardımı ile tüm Brillouin bölgesi için hesaplanan fonon eğrileri ile yapıldı. [106] Bu hesaplarda H - ve T - yapıları için (4×4) RuX_2 süper hücreleri kullanılırken, T' - RuX_2 için (4×6) süper hücresi kullanıldı. Şekil 6.3'te elde edilen fonon eğrileri incelendiğinde, H - ve T - yapılarının akustik dalları için büyük negatiflikler göze çarpmaktadır, bu da bu yapıların kararsız olduğunu göstermektedir. T' - RuX_2 'ler ise tüm brillouin bölgesinde pozitif fonon frekansına sahiptir. Şekilde görüldüğü üzere T' - RuX_2 yapıları örgü dinamiği teorisine uygun olarak $3p=18$ (p , hücre içindeki atom sayısı) tane dala sahiptir, bunlardan 3 tanesi akustik (ikisi enine, biri boyuna akustik dal) ve $3p-3=15$ tanesi de optik daldır. Ayrıca boyuna akustik dal (LA) ile ve enine akustik dallardan bir tanesi (TA) $\mathbf{k}$ sıfıra yaklaştıkça lineer olarak azalarak sıfır frekans değerine yaklaşmaktadır. Diğer enine akustik dal (ZA) Γ simetri noktasına yaklaşırken kuadratik davranış göstermektedir ve en düşük grup hızına sahiptir. Fonon eğrileri RuX_2 yapılarının

sahip olduğu kalkojen atomlarının atom numaraları ile uyumlu olarak en yüksek optik frekansları T' -RuS₂ için 13.13 THz den T' -RuSe₂ için 9.65 THz değerine düşmektedir. Şekil 6.3'te aynı zamanda T' -RuX₂ yapıları için fonon durum yoğunlukları da verilmiştir. Fonon dağılımları T' -RuS₂ için 11.39 THz civarında 0.54 THz lik bir bant aralığına sahip iken T' -RuSe₂ yapısı 7.64 THz civarında 0.90 THz lik bir bant aralığına sahiptir. T' -RuX₂ yapılarının yapısal kararlılıklarını doğrulamak için fonon eğrilerinin yanısıra artan sıcaklık ile yapıların dağılıp dağılmadıklarının testi de son derece önemlidir. Bu test için (2×3) T' -RuX₂ süper hücreleri 500 K sıcaklıkta 2ps boyunca tutuldu. Elde edilen sonuçlara göre her iki T' -RuX₂ yapısında da herhangi bir yapısal bozulma gözlenmedi, ayrıca bağ uzunluklarında dahi azalma ya da artma oluşmadı. T' -RuX₂ yapılarına uygulanan son yapısal kararlılık testi stiffness katsayılarının hesaplanmasıdır, bulunan sonuçlar Çizelge 6.3'de verilmiştir. Bu değerler H -MoS₂, H -MoSe₂ veya bunların W ile oluşan yapılarından [177] ya da T' -ReS₂'nin [197] stiffness değerlerinden küçük olsa da, pek çok iki boyutlu MX₂ (X=S, Se)'den, silisenden, grafinden ya da grup III-IV alaşımlarının stiffness katsayıları ile aynı ya da büyük değerdeler. [123] Bu değerler T' -RuX₂ yapılarının elastisitesini de göstermektedir. Şekil 6.4'de T - ve T' -RuX₂ yapılarına ait Brillouin bölgeleri, elektronik bant yapıları ve parçalı durum yoğunlukları verilmiştir. T - yapıları rutenyumun d orbitallerinin Fermi seviyesini kesmesi ile metalik özellik göstermektedir ve 1.5 ile 2 μ_B arasında magnetik momente sahiptirler. T' -RuX₂ yapıları ise manyetik olmayan yarıiletken malzemelerdir. Peierls distorsiyonu metal atomlarının bir boyutlu zincirler oluşturmalarına sebep olurken aynı zamanda yapılarda metal-yarıiletken elektronik geçişine de sebep olmaktadır. Şeki 6.4'den görüldüğü üzere T' -RuS₂ ve T' -RuSe₂'nin elektronik bant yapıları yasak enerji aralığı hariç benzerdir. Her iki yapıda doğrudan olmayan bant aralıklarına sahiptir. Standart PBE hesaplamaları ile elde edilen bant aralıkları sırasıyla T' -RuS₂ ve T' -RuSe₂ için 0.745 eV ve 0.798 eV iken, hibrit fonksiyonların katkısı ile 1.694 eV ile 1.675 eV'ye artmıştır.



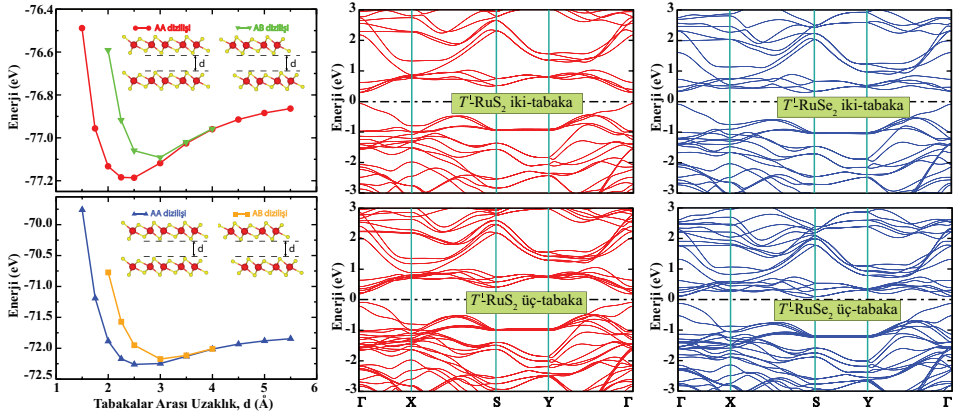
Şekil 6.4. İki boyutlu T - ve T' - RuX_2 yapıları için elde edilen elektronik bant yapıları ve elektronik durum yoğunlukları. İki boyutlu Brillouin bölgeleri şeklin en üstünde gösterilmiştir. Bu şekil F. Ersan v.d [193] çalışmasından düzenlenmiştir.

Bu yasak bant aralığı değerleri yapısal kararlılıkları kanıtlanan bu malzemelerin yarıiletken teknolojisi ve optik uygulamaları için son derece elverişlidir. Şekil 6.4'te bant yapılarının sağ tarafında parçalı durum yoğunlukları da verilmiştir. Tüm yapılar için bantlara asıl katkı Ru atomunun d orbitallerinden ve X kalkojenlerinin p orbitallerinden gelmektedir. Fermi seviyesinin üst enerji bölgelerine X atomlarının s orbitallerinin katkısı gelirken, rutenyum atomunun p orbitallerinin katkısı Fermi seviyesinin alt kısımlarındadır ve bu katkılar çok küçüktür. Peierls distorsiyonunun elektronik yapıda yaptığı etkiyi daha ayrıntılı incelemek için, bant yapısına ana katkıyı veren rutenyumun d orbitalini Şekil 6.5'de ki gibi parçalara ayırarak inceledik. T - RuX_2 yapılarında $e_g(d_z^2, d_{x^2-y^2})$ ve $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ orbitalleri Fermi seviyesi civarında lokalize durumlar gösterirken, distorsiyon sonucu iletkenlik bantları ikiye ayrılır. e_g orbitalleri ayrılır ve tamamen dolu olan $d_{x^2-y^2}$ orbitali Fermi seviyesinin altına iner. Benzer şekilde t_{2g} orbitalleri de birbirinden ayrışır ve valans bant maksimumu etrafına esas katkı d_{xz} orbitalinden gelir. d_{xy} ve d_{yz} orbitalleri iletkenlik bandı minimumunda daha baskın olarak bulunur. Bu d



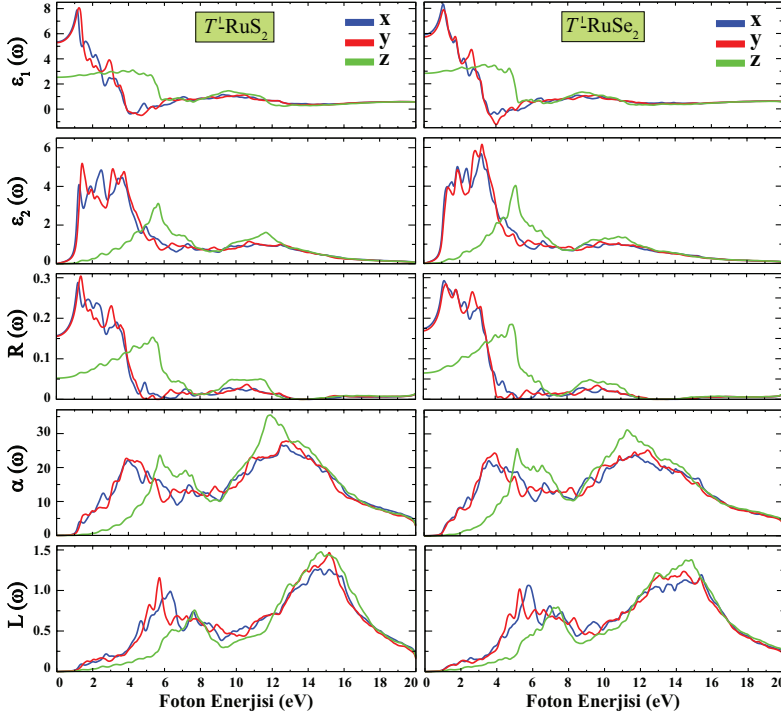
Şekil 6.5. T - ve T' - RuX_2 yapılarının d orbitallerinin elektronik enerji seviyelerine katkıları parçalı durum yoğunlukları ile verilmiştir. Bu şekil F. Ersan v.d [193] çalışmasından düzenlenmiştir.

orbitallerinin ayrışması sistemi daha minimum enerjiye götürür ve yarıiletkenlik özelliği kazandırır. Tek tabaka kararlı T' - RuX_2 yapıları incelendikten sonra, tabakalaşmanın RuX_2 yapılarının elektronik özelliklerine olan etkisini araştırmak adına, iki ve üç tabakalı T' - RuX_2 yapılarının olası tabakalar arası uzaklıkları belirlendi ve minimum enerjiye sahip olan iki ve üç katmanlı T' - RuX_2 yapılarının elektronik özellikleri araştırıldı. Tabakalar arası uzaklığı belirlemek için alt tabakanın en üst katmanındaki X atomu ile üst tabakanın en alt katmanındaki X atomu arasındaki dik uzaklık sabit tutularak, belirli uzaklıklar için tek iterasyonluk öz-uyumlu alan hesapları yapıldı ve taban durumu enerjilerine karşılık tabakalar arası dik uzaklık eğrisi Şekil 6.6'daki gibi elde edildi. Bu hesaplamalarda tabakalar arası uzaklığın yanı sıra çok katmanlı T' - RuX_2 lerin AA ve AB dizilimlerinden hangisini tercih ettiği de araştırıldı. Buna göre her iki yapıda da AA diziliminde, yapıların taban durumu enerjileri daha minimumdur. Tabakalar arası minimum mesafe RuS_2 için 2.4 Å iken RuSe_2 için 2.6 Å dur, bu tabakalar arası zayıf van der



Şekil 6.6. İki tabakalı T' - RuX_2 yapılarının AA ve AB istiflenme türü için elde edilen tabakalar arası mesafeye karşılık sistem enerjisi grafiği. Ayrıca iki ve üç tabakalı T' - RuX_2 yapılara ait elektronik bant yapıları verilmiştir. Bu şekil F. Ersan v.d [193] çalışmasından düzenlenmiştir.

Waals bağının olduğunu söylemektedir. Pek çok iki boyutlu malzeme birden fazla tabakalaştığı zaman semimetal ya da metalik özellik kazanmaktadır, [108, 168, 198] fakat kararlılığı kanıtlanan yapılarımız iki ve üç tabakalı durumda da yarıiletkenlik özelliğini korumaktadır. Tek tabakada doğrudan olmayan bant yapıları doğrudan bant aralığına dönüşmüş ve sırasıyla iki katmanlı T' - RuS_2 Γ noktasında 0.364 eV'lik, üç tabakalı T' - RuS_2 ise 0.274 eV'lik bant aralığına sahip iken, T' - RuSe_2 için bu değerler 0.422 eV ile 0.232 eV olarak belirlenmiştir. Minimum enerjiye sahip T' - RuX_2 yapılarının belirlenmesinden sonra, yapıların sahip oldukları optik özellikleri frekansa bağlı dielektrik sabitlerinin hesaplanması ile elde edildi. T' - RuX_2 yapılarının a ve b örgü sabitleri birbirinden farklı olduğu için dielektrik sabitleri ϵ_{xx} ve ϵ_{yy} eşit değildir. T' - RuS_2 için $\epsilon_{xx}=4.87$ ve $\epsilon_{yy}=5.17$ iken T' - RuSe_2 için $\epsilon_{xx}=5.51$ ve $\epsilon_{yy}=5.62$ olarak bulundu. Bu değerler yapılarda kullanılan vakumdan bağımsızdır, fakat z yönündeki dielektrik sabiti vakum yüksekliği ile ilişkilidir ve vakum büyüdükçe sıfıra yakınsar. İki boyutlu yapılarda polarizabilite $\alpha_{2B} = \lim_{L \rightarrow \infty} (\epsilon_{\perp} - 1)L$ eşitliğinden hesaplanabilir. Burada L vakum büyüklüğüdür. T' - RuS_2 ve T' - RuSe_2 için 2B polarizabilitesi 1.02 ve 1.05 olarak hesaplandı. Elde



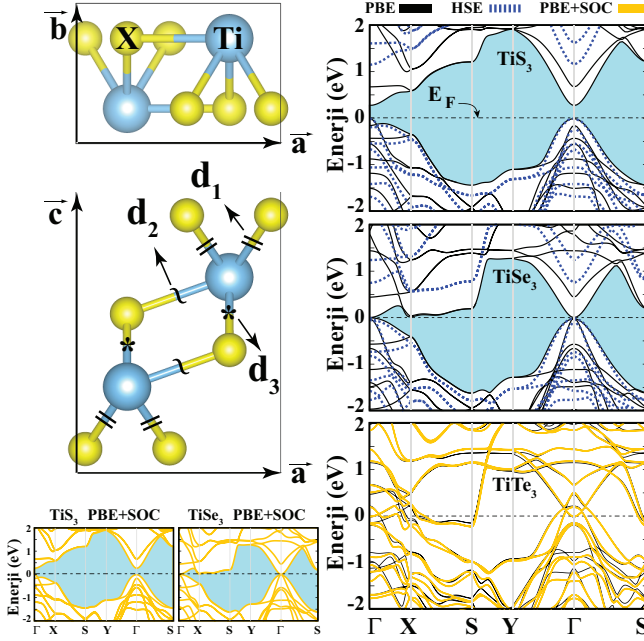
Şekil 6.7. Dielektrik yanıt fonksiyonu $\varepsilon(\omega)$, yansıtma katsayısı $R(\omega)$, soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$ ve enerji-kayıp fonksiyonu $L(\omega)$ değerlerinin foton enerjisine karşılık eğrileri. Bu şekil F. Ersan v.d [193] çalışmasından düzenlenmiştir.

edilen bu dielektrik sabitleri (ε_{xx} ve ε_{yy}) Mo(W)X_2 ($X=\text{S, Se}$) gibi tek tabaka malzemelerin dielektrik sabitlerinden % 35 daha küçüktür. Makroskopik dielektrik sabitlerinin belirlenmesinden sonra, optiksel spektrumların elde edilebilmesi için dielektrik fonksiyonun frekansa bağlı değişimine ihtiyaç vardır. Dielektrik fonksiyonun gerçel ve sanal kısımları hesaplandıktan sonra Denklem (2.50), (2.51) ve (2.52) yardımları ile R ; yansıtma katsayısı, α ; soğurma katsayısı ve L ; enerji kayıp katsayıları hesaplandı ve elde edilen grafikler Şekil 6.7’de verildi. T' - RuX_2 yapılarının parçali elektronik durum yoğunlukları ile ε_2 sanal dielektrik fonksiyonu eğrisi karşılaştırıldığında zaman valans bant maksimumu ile iletkenlik bant minimum arasında gerçekleşen bantlar arası optiksel geçişler daha net yorumlanabilir. $\varepsilon_2(\omega)$ spektrumuna baktığımızda T' - RuX_2 yapıları için enerji kesme değerinin ~ 0.8

eV’de olduğu görülür ki bu değer yapıların yasak bant aralığı değerlerine karşılık gelmektedir. Spektrumdaki ilk pikler T' -RuS₂ için 1.4 eV iken T' -RuSe₂ için 1.9 eV’de dir. Durum yoğunlukları ile kıyaslandığında bu enerji değerinin valans bant maksimumundaki Ru atomlarının d orbitallerinden iletkenlik bandındaki rutenyumun d orbitalleri ile kalkojen atomlarının p orbitallerine geçişe karşılık geldiği bulundu. 2-6 eV enerji aralığındaki diğer piklerin de valans bandı Ru p , d orbitallerinden, iletkenlik bandı kalkojenlerinin p orbitallerine geçişe yorumlanabilir. Şekil 6.7’den görüleceği üzere yansıma katsayısının büyük olduğu değerler 1-4 eV arasındadır, bu enerji aralığı görünür bölgeyi de kapsamaktadır ki bu sonuçlara göre T' -RuX₂ yapıları görünür bölge için iyi birer optiksel geçirgenlik göstermemektedirler, fakat ultraviyole (UV) bölgesi için geçirgendirler. Yansıma katsayısının şiddeti ile ters orantılı olarak 1.0 eV enerji değerinden daha küçük enerji değerleri için soğurma gözlenmemektedir, soğurma eğrisi 1.0 eV’nin üstünde değer almaya başlar ve yansımanın az olduğu yerlerde soğurma daha fazla olur. $L(\omega)$ enerji kayıp spektrumu kolektif plazma salınımlarını göstermektedir. Bütün valans elektronlarının iyon merkezlerine göre hep birlikte salınım yaptıkları enerji değerleri $L(\omega)$ spektrumundaki maksimum piklere karşılık gelmektedir. Buna göre T' -RuS₂ için maksimum pikler 5.9 eV ile 15 eV da, T' -RuSe₂ için ise 5.3 eV ile 14.7 eV değerlerindedir.

6.2. İki Boyutta Tek Tabaka Titanyum Trikalkojenler

Geçiş metal dikalkojenlerin ve alaşımlarının iki boyutta sentezlenmesi, metal kalkojenlere olan ilgiyi son derece artırmıştır. Son yıllarda üç boyutlu durumda aynı metal dikalkojenler gibi tabakalı yapıya sahip olan metal trikalkojenler de (MX₃: M=Ti, Zr, Hf ; X=S, Se, Te) ilgi odağı haline gelmiştir. Özellikle TiS₃’ün iki boyutta sentezlenmesi ve yarıiletken teknolojide kullanılmaya çok uygun olan bant yapısı, [199–202] diğer metal trikalkojenlerin de araştırılmasına öncü olmuştur. Literatürde MX₃’ler adına yapılmış çalışmalara çok fazla rastlanmamıştır.



Şekil 6.8. Sol tarafta TiX_3 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{ve Te}$) tek tabakalı yapılarının üstten ve yandan görüntüleri verilmiştir. Titanyum atomu mavi, X kalkojen atomları sarı renkte gösterilmiştir. $\vec{a}$ ve $\vec{b}$ TiX_3 tek tabakalı yapısının örgü vektörlerini, d_1 , d_2 ve d_3 atomlar arası bağ uzunluklarını gösterir. Ayrıca sol altta TiS_3 ve TiSe_3 yapılarının PBE+SOC hesabından elde edilen elektronik bant yapısı verilmiştir. Sağ tarafta ise TiS_3 , TiSe_3 ve TiTe_3 yapıları için hesaplanan elektronik bant yapıları gösterilmiştir. Fermi enerjisi sıfır enerjisine çekilmiştir.

Özellikle bu yapıların alaşımlarının özelliklerinin incelenmesi ile ilgili bir çalışma bulunmamaktadır. Bu tez çalışmasında TiX_3 titanyum trikalkojenler ve bunların alaşımlarının ($\text{TiX}_{3(1-x)}\text{X}'_{3x}$) yapısal, elektronik, manyetik ve optik özellikleri incelenmiş ve kızıl ötesi dedektörlerde kullanılması uygun yasak bant aralığına sahip olabilecekleri ortaya çıkarılmıştır. $\text{TiX}_{3(1-x)}\text{X}'_{3x}$ alaşımları elde edilmeden önce iki boyutlu TiX_3 yapılarının yapısal ve elektronik özellikleri ayrıntılı olarak ele alındı. TiX_3 yapıları temelde $\text{P2}_1/\text{m}$ uzay grubuna sahip olacak şekilde, trigonal prizmanın köşelerinde kalkojen atomları ve merkezinde de titanyum atomu olacak şekilde dizilmiştir. [199] Tabakalar arasında zayıf van der Waals

Çizelge 6.4. MX_3 yapılarına ait yapısal ve elektronik özellikleri: a, b örgü sabitlerini, d_1 , d_2 ve d_3 şekil 6.8'de gösterilen bağ uzunluklarını, $E_{b,a}$ de PBE ve HSE (parantez içinde verilen değerler) metodları ile elde edilen elektronik bant aralığı değerlerini temsil etmektedir.

	a (Å)	b (Å)	d_1 (Å)	d_2 (Å)	d_3 (Å)	$E_{b,a}$ (eV)
TiS_3	4.99	3.43	2.49	2.64	2.45	0.28 (1.15)
TiSe_3	5.33	3.55	2.64	2.80	2.60	0.05 (0.57)
TiTe_3	5.89	3.73	2.85	3.19	2.84	metal

etkileşimi ve tabakalar içindeki atomlar arasında da güçlü iyonik bağ vardır. Şekil 6.8'de iki boyutta tek tabaka TiX_3 yapılarının birim hücrelerinin üstten ve yandan görünüşleri, atomlar arasındaki eşit uzunluktaki bağlar ve onların isimlendirilmesi verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, tek tabaka TiX_3 yapıları dikdörtgen birim hücrede iki tane titanyum atomundan ve altı tane kalkojen atomundan oluşmaktadır. Geometrik optimizasyon sonucu elde edilen kararlı TiX_3 yapılarının örgü sabitleri, bağ uzunlukları ve yasak bant aralığı değerleri (HSE sonuçları parantez içerisinde verilmiştir.) Çizelge 6.4'de verilmiştir. Açıkça görülüyor ki kalkojen atomunun atomik yarıçapı arttıkça örgü sabiti ve bağ uzunlukları artmakta, bant aralığı azalmaktadır. Bader yük analizi sonuçlarına göre her bir titanyum atomundan sülfür atomlarına 1.21 elektron (e^-) geçmektedir. Bu yük akışı TiSe_3 için 1.07 e^- iken, TiTe_3 için 0.92 e^- olarak hesaplandı ki bu yük akışının azalması kalkojen atomlarının elektronegativite değerleri ile uyum içerisinde. TiX_3 tabakalı yapısının iç kısımlarında bulunan kalkojen atomları tabakanın üst ve alt kısmında bulunan kalkojen atomlarına göre iki, iki buçuk kat daha fazla elektron almaktadır. Örneğin, TiS_3 yapısının iç sülfür atomları 0.64 e^- elektron alırken, dış sülfür atomları 0.29 e^- almaktadır.

Tek tabaka titanyum trikalkojenlerin yapısal incelemesinin ardından elektronik bant yapıları incelendi. Bu inceleme için standart PBE hesaplarının yanısıra

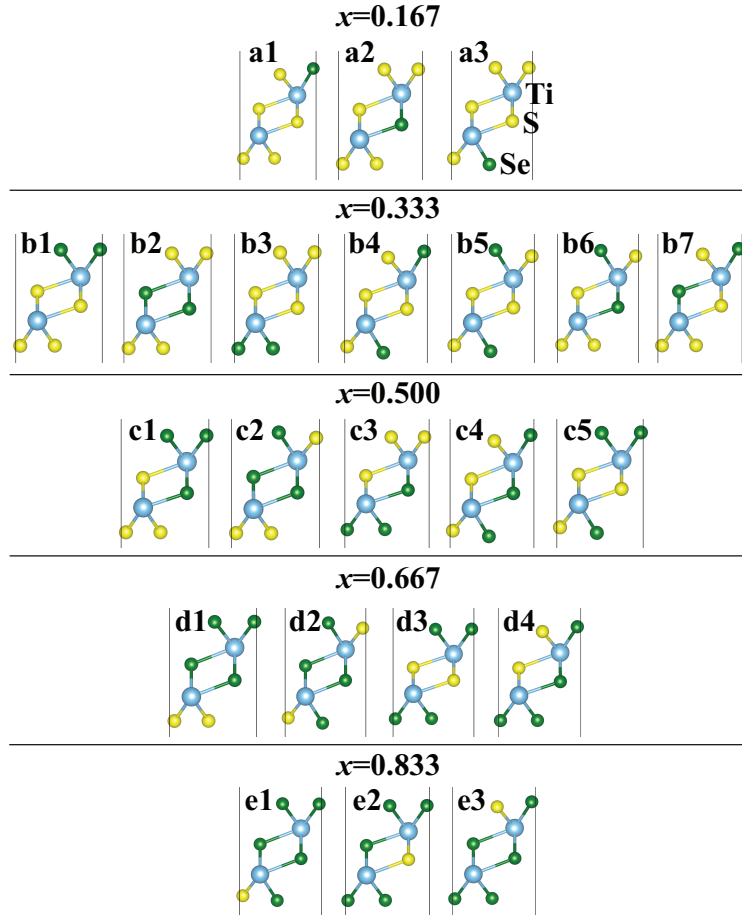
hibrit fonksiyon düzeltmesi (HSE) ve spin-orbit-çitlenimi (SOC) etkisi de göz önünde bulunduruldu. PBE hesaplamaları sonucunda TiS_3 için 0.28 eV doğrudan bant aralığı, TiSe_3 için 0.05 eV dolaylı bant aralığı bulundu. TiTe_3 ise Fermi seviyesini kesen pek çok banttan dolayı metalik özellik göstermektedir. PBE bant hesaplamalarına eklenen hibrit fonksiyon düzeltmesi sonucunda TiX_3 bant yapısında valans bantları aynı kalırken, iletkenlik bantları üst enerji seviyelerine doğru kaymıştır ve yeni bant aralıkları TiS_3 için 1.15 eV, TiSe_3 için ise 0.57 eV olarak bulunmuştur. TiTe_3 'ün bant yapısında HSE hesaplaması sonucunda herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. HSE düzeltmesinden sonra tüm yapılarda SOC etkisi incelenmiştir. Şekil 6.8'de görüldüğü gibi TiS_3 ve TiSe_3 'ün bant yapılarında SOC etkisinin olmadığı, sadece TiTe_3 'de Fermi seviyesi civarında Γ ve X simetri noktaları arasındaki bantlarda ayrılmaya neden olduğu bulunmuştur. Bu hesaplamalar ışığında bu tez çalışmasının devamında yapıya tellür atomu katkılандığında SOC etkisinde hesaplamalara dahil edilmiştir. Yapılar sadece sülfür ve selenyum kalkojen atomları ile oluşmuş ise, HSE düzeltmesi hesaplamalara eklenmiştir.

6.2.1. $\text{TiX}_{3(1-x)}\text{X}'_{3x}$ alaşımlarının yapısal, elektronik ve optik özelliklerinin incelenmesi

Yalın, tek tabakalı TiX_3 lerin yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesinden sonra, $\text{TiX}_{3(1-x)}\text{X}'_{3x}$ alaşımları $x=0.167, 0.333, 0.500, 0.667$ ve 0.833 oranları için (X ve $X' = \text{S, Se, Te}$) incelendi. Herbir x alaşım oranı için olası tüm konfigürasyonlar Şekil 6.9'da verilmiştir.

Ele alınan tüm x oranları ve konfigürasyonlar için yapılar hücre üzerindeki basınç 0.5 kbar'ın altına düşene kadar optimize edildi. Yapıların kararlılığına atom başına kohesif enerjilerinin kıyaslanması ile karar verildi. Kohesif enerji hesabı için;

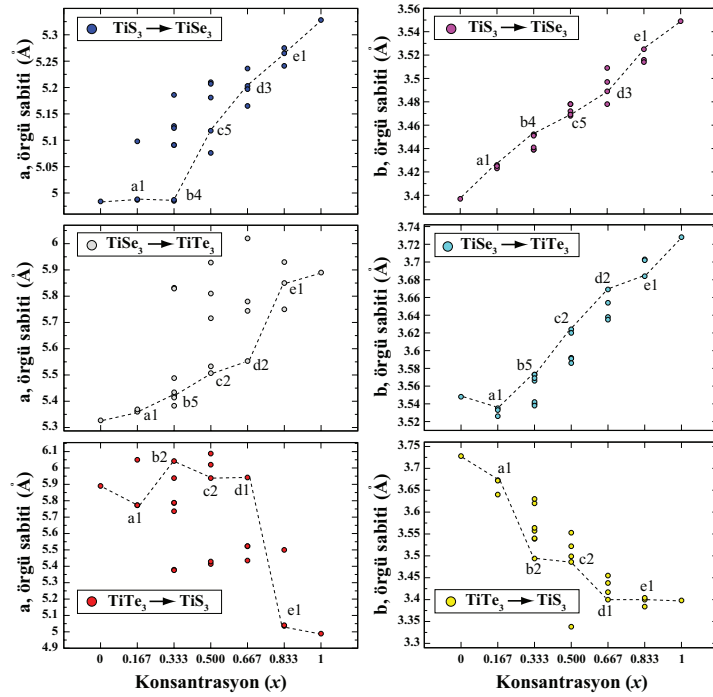
$$E_{\text{kohesif}} = n_{\text{Ti}}E_{\text{Ti}} + n_XE_X + n_{X'}E_{X'} - E_{\text{TiX}_{3(1-x)}\text{X}'_{3x}}/8 \quad (6.2)$$



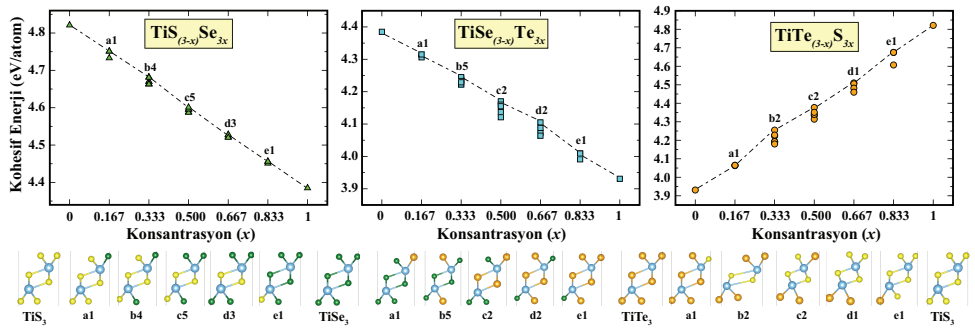
Şekil 6.9. Bu çalışmada göz önünde bulundurulan olası tüm $\text{TiX}_{3(1-x)}\text{X}'_{3x}$ tek tabakalarının kalkojen atomu konsantrasyonuna göre şekillenimleri $\text{TiS}_{3(1-x)}\text{Se}_{3x}$ alaşımları üzerinden gösterilmiştir.

eşitliği kullanıldı. Burada $E_{TiX_{3(1-x)}X'_{3x}}$, alaşımların toplam taban durum enerjisini, E_{Ti} , E_X , ve $E_{X'}$, izole edilmiş titanyum ve kalkojen atomlarının enerjilerini, n_{Ti} , n_X ve $n_{X'}$ de sırasıyla hücre içerisindeki titanyum ve kalkojen atomlarının sayılarını ifade etmektedir. Şekil 6.11'de TiS_3 'den $TiSe_3$ 'e, $TiSe_3$ 'den $TiTe_3$ 'e ve $TiTe_3$ 'den TiS_3 'e geçerken Şekil 6.9'da gösterildiği gibi ele alınan olası tüm yapılara ait kohesif enerjiler verilmiştir. Görüldüğü üzere herbir konsantrasyon için ele alınan olası yapılara ait atom başına düşen kohesif enerji dağılımı $TiS_{3(1-x)}Se'_{3x}$ alaşımları için birbirine oldukça yakın değerler iken diğer alaşımlarda ($TiSe_{3(1-x)}Te'_{3x}$ ve $TiTe_{3(1-x)}S'_{3x}$) enerji farkları daha fazladır. Bu durum yapıların elektronik bant yapıları ile açıklanabilir. Şekil 6.12'de görüldüğü üzere $TiS_{3(1-x)}Se'_{3x}$ alaşımları yarıiletken iken, $TiSe_{3(1-x)}Te'_{3x}$ ve $TiTe_{3(1-x)}S'_{3x}$ yapıları yarı metal ya da metaldir, böylece daha zayıf olan metalik bağa sahiptirler. Şekil 6.11 alt kısmında aynı zamanda kohesif enerjisi en büyük olan alaşımların optimizasyon sonrası geometrik biçimleri verilmiştir. Bu bize yapılarda kalkojen atomlarının değişiminin TiX_3 tabakalarının en dışından başlayacağını söylemektedir. Şekil 6.10'da örgü sabitlerinin konsantrasyona göre değişimi verilmiştir.

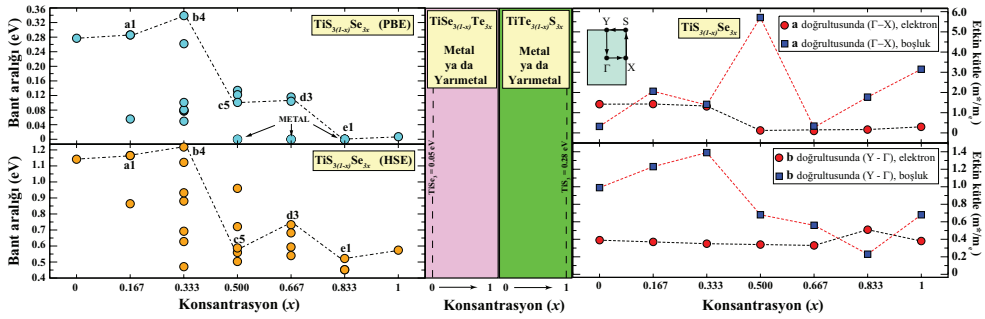
Enerjetik olarak daha kararlı olan yapılar için yapılan Bader yük analizi sonuçlarına göre, $TiS_{3(1-x)}Se'_{3x}$ alaşımlarında düşük selenyum katkısı için, selenyum atomu titanyumdan $\sim 0.10 e^-$ almaktadır ve bu oran selenyum katkısı artıkça 0.18 ile 0.25 elektrona kadar artmaktadır. $x=0.667$ oranı için sülfür atomu $0.71 e^-$ almaktadır ki bu değer yalın TiS_3 tabakasındaki sülfür atomlarının aldığı elektron sayısından daha fazladır. Bu da sülfür atomlarının daha negatif olmasına ve bunun sonucu olarak ta tabaka içindeki polarizasyonun artmasına sebep olur. $TiSe_{3(1-x)}Te'_{3x}$ alaşımlarında ise titanyumdan tellüre yük geçişi düşük Te konfigürasyonlarında $0.01-0.03 e^-$ iken tellür sayısı artıkça yük geçişi $0.10-0.40 e^-$ değerlerine ulaşmaktadır. $TiTe_{3(1-x)}S'_{3x}$ alaşımlarında ise daha önceki yük geçişlerinin tersine düşük sülfür konsantrasyonunda dahi sülfür atomları $0.70 e^-$ almaktadır, hatta yüksek sülfür oranlarında tellür atomunda sülfüre $0.15 e^-$ vermektedir. $TiX_{3(1-x)}X'_{3x}$



Şekil 6.10. Bu çalışmada göz önünde bulundurulan olası tüm $\text{TiX}_{3(1-x)}\text{X}'_{3x}$ tek tabakalarının kalkojen atomu konsantrasyonuna göre değişen a ve b örgü sabitleri.



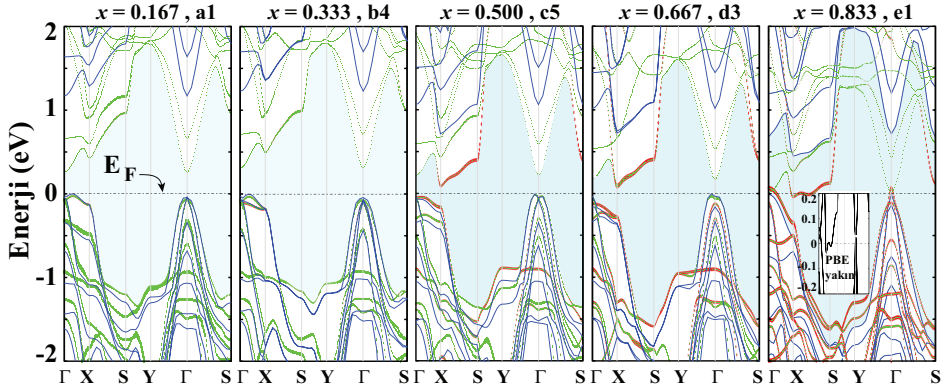
Şekil 6.11. Bu çalışmada göz önünde bulundurulan olası tüm $\text{TiX}_{3(1-x)}\text{X}'_{3x}$ tek tabakalarının kalkojen atomu konsantrasyonuna göre hesaplanan kohesif enerji değerleri verilmiştir. Kohesif enerjisi en büyük olan $\text{TiX}_{3(1-x)}\text{X}'_{3x}$ alaşımlarının optimizasyon sonrası elde edilen yapıları grafiklerin altında gösterilmiştir.



Şekil 6.12. $\text{TiS}_{3(1-x)}\text{Se}_{3x}$ tek tabakaları için PBE ve HSE metotları kullanılarak hesaplanan elektronik bant aralıkları kalkojen atomu konsantrasyonunun fonksiyonu olarak verilmiştir. Bu çalışmada göz önünde bulundurulmuş tüm $\text{TiSe}_{3(1-x)}\text{Te}_{3x}$ ve $\text{TiTe}_{3(1-x)}\text{S}_{3x}$ yapıları ($x=0$ ve $x=1$ hariç) metal ya da yarı metaldir. Kohesif enerji değerleri büyük olan $\text{TiS}_{3(1-x)}\text{Se}_{3x}$ tek tabakaları için hesaplanan etkin kütle değerleri sağ tarafta verilmiştir.

alaşımlarının yapısal incelenmesinden sonra, herbir alaşımların elektronik bant yapıları incelendi (Şekil 6.12). TiS_3 'den TiSe_3 'e geçişte bant aralığı sülfür ve selenyum atomlarının oranına ve yapı içerisindeki konumlarına son derece bağlıdır. Tek veya iki sülfür atomunun selenyum ile yerdeğiştirmesi sonucu oluşan en kararlı yapıların bant aralıkları TiS_3 'ün bant aralığından da büyük elde edilmiştir. Yapı içerisindeki selenyum atom sayısının artması ile bant aralığı azalarak TiSe_3 'ün bant aralığı değerine ulaşmaktadır. Bu trend HSE katkılı hesaplamalarda da benzer şekildedir. TiS_3 ya da TiSe_3 içerisine tellür katılanmasında ise alaşımlar metal ya da yarımetal özellik göstermekte, tellür yapının içerisinde nerede olursa olsun bant aralığı oluşmamaktadır.

Şekil 6.8'den görüldüğü üzere, elektronik bant yapısındaki eğriler **a** ve **b** örgü vektörleri yönünde farklı eğimlere sahiptirler. Açıkça görüldüğü üzere valans bant maksimumu (VBM) ve iletkenlik bant minimumunda (CBM) $\text{Y}-\Gamma$ arasındaki eğri $\Gamma-\text{X}$ arasındaki eğriden daha diktir. Dolayısı ile yapılar izotropik olmayan etkin kütle değerlerine sahiptirler. Yalın TiS_3 ve TiSe_3 için ve onların alaşımlarında enerjetik olarak en kararlı olan yapılar için etkin kütle hesabı VBM

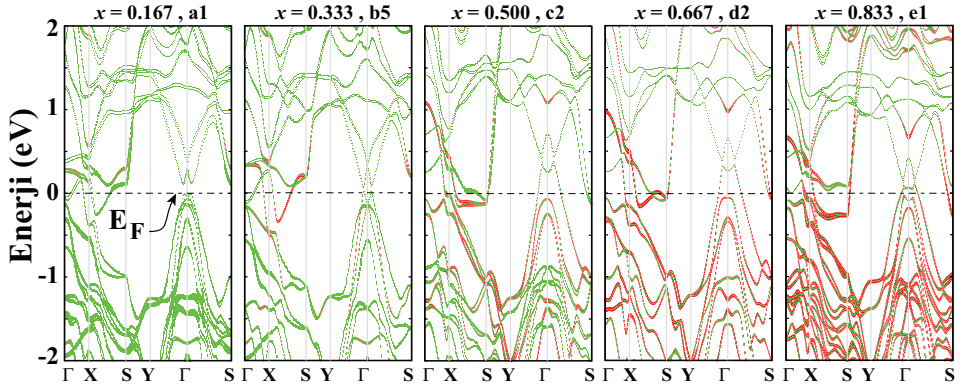


Şekil 6.13. Kohesif enerjisi büyük olan $\text{TiS}_{3(1-x)}\text{Se}'_{3x}$ tek tabakalarının PBE ve HSE metotları kullanılarak elde edilen elektronik bant yapıları, yeşil çizgiler S atomunun p orbitalinden gelen katkıları, kırmızı çizgiler ise Se atomunun p orbitalinden gelen katkıları göstermektedir. Fermi enerji seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir.

(boşluğun etkin kütlesi) ve CBM deki (elektronun etkin kütlesi) parabollerin ikinci dereceden polinoma fit edilmesi ile hesaplandı. Elde edilen değerler Şekil 6.12'de verilmiştir. Görüldüğü üzere elektronun etkin kütlesi, boşluğun etkin kütlesinden çok daha küçüktür ve elektron etkin kütlesi konsantrasyon ile önemli bir değişiklik göstermez iken boşluğun etkin kütlesinde konsantrasyona bağlı bir dalgalanma görülmektedir. TiS_3 ve TiSe_3 için hesaplanan etkin kütle değerleri literatür sonuçları ile uyumludur. [201] $\text{TiS}_{3(1-x)}\text{Se}'_{3x}$ alaşımları yapı içerisinde selenyum atom sayısı artıkça farklı bant aralıklarına sahiptirler. Şekil 6.13 kohesif enerjileri en büyük olan alaşımların bant grafikleri bantlara gelen orbital katkıları ile birlikte verilmiştir. Valans bant maksimumu ile iletkenlik bant minimumunun değişimine sebep olan orbitaller kalkojen atomlarının p -orbitalleridir, bu yüzden bantlarda sadece sülfür ve selenyum atomlarının p -orbitallerinin katkıları belirtilmiştir. p -orbitallerinin katkılarının az olduğu enerjilerde titanyum atomlarının d -orbitallerinin katkısı vardır. Şekil 6.13 görüldüğü üzere selenyum atomunun katkısı ile TiS_3 de doğrudan olan bant aralığı $\text{TiS}_{3(1-x)}\text{Se}'_{3x}$ alaşımlarında doğrudan olmayan bant aralığına dönmüştür. $x=0.167$

ve 0.333 için valans bant maksimumu Γ -X arasına doğru kaymıştır ve enerjetik olarak en kararlı yapıların bant aralıkları TiS_3 bant aralığından biraz daha büyüktür. Selenyumun p-orbitallerinin katkısı sülfüre göre daha fazla olduğu için iletkenlik bantları Fermi seviyesine yaklaşır, bant aralığı daralır ve doğrudan olmayan bant aralıkları oluşur. HSE katkısı ile bant aralıkları artar ve kohesif enerjileri en büyük olan alaşımların bant aralıkları 0.5 eV ile 1.2 eV arasında değişmektedir. PBE sonucuna göre $x=0.833$ için valans bant maksimumu ile iletkenlik bant minimumu Fermi seviyesini keserek yarı-metal davranış gösterir, fakat hibrit fonksiyonu düzeltmesi ile iletkenlik bantları üst enerji seviyelerine doğru kayar ve 0.49 eV'lik doğrudan olmayan bant aralığı oluşur. PBE hesabındaki bu hata selenyum katkısı ile dalga fonksiyonlarının örtüşmesinden kaynaklanmaktadır. $\text{MX}_{2(1-x)}\text{X}'_{2x}$ alaşımlarının bant yapılarına zıt olarak, $\text{TiS}_{3(1-x)}\text{Se}'_{3x}$ alaşımlarında bant aralığının değişiminde iletkenlik bant minimumu daha etkin rol oynamaktadır. Halbuki MX_2 yapılarındaki gibi TiX_3 yapılarında da valans bant maksimumu, iletkenlik bant minimumuna göre daha fazla anyon p-orbitali içermektedir. Bu fark TiSe_3 iletkenlik bandı minimumundaki selenyum atomunun p-orbitalinin X-S k noktaları arasındaki yoğun katkısından kaynaklanmaktadır. $\text{TiSe}_{3(1-x)}\text{Te}'_{3x}$ alaşımlarının elektronik bant yapıları tamamen farklı karakter göstermektedir. TiSe_3 bant yapısındaki selenyum atomunun p-orbitalleri gibi, TiTe_3 'de de tellür atomunun p-orbitalinin katkısı fazladır, bu yüzden düşük tellür katkısında bile en yakın birim hücreler arasında atomik orbitallerin örtüşmesi ile $\text{TiSe}_{3(1-x)}\text{Te}'_{3x}$ alaşımları yarı iletken değil metaldir. Bu durum Mott yalıtkan-metal geçişini anımsatmaktadır.

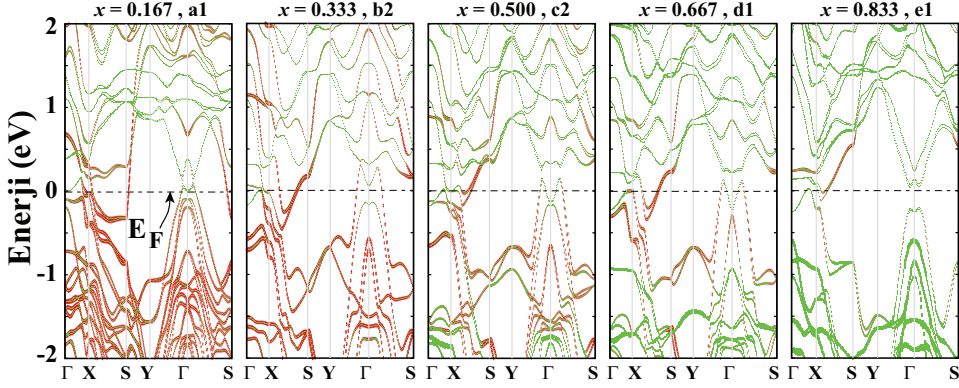
[90] Bu tez çalışmasında yapılan hesaplamalar $\text{TiSe}_{3(1-x)}\text{Te}'_{3x}$ alaşımlarının tellür atom ya da atomlarının yapı içerisindeki konum ve oranlarına göre metal veya yarı metal olduğunu göstermiştir. TiTe_3 yapısında metalik karakter baskın olduğu için, tek bir tellür atomunun selenyum atomu yerine katılanmasında bile Fermi seviyesi civarındaki bantlar birbiri ile birleşir. Şekil 6.8'den görüldüğü gibi PBE hesaplaması ile zaten çok küçük olan bant aralığı, tellür katkısı ile tamamen



Şekil 6.14. Kohesif enerjisi büyük olan $\text{TiSe}_{3(1-x)}\text{Te}'_{3x}$ tek tabakalarının PBE+SOC metodu kullanılarak elde edilen elektronik bant yapıları, yeşil çizgiler Se atomunun p orbitalinden gelen katkıları, kırmızı çizgiler ise Te atomunun p orbitalinden gelen katkıları göstermektedir. Fermi enerjisi sıfır enerjisine çekilmiştir.

kaybolmuş ve $x=0.167$ de dahi bant yapısı TiTe_3 bant yapısına dönmüştür ki HSE katkısında benzer durum elde edilmiştir. Tellür atomunun p -orbitalinin Fermi bölgesi civarındaki etkin rolü nedeni ile bant yapısı değişim göstermemiştir. Daha önce bahsedildiği gibi tüm tellür atomu içeren yapılara spin-orbit etkileşimi katkısı ilave edilmiştir ve spin-orbitsiz hesaplamalar da ayrıca yapılmıştır. Şekil 6.14'de spin-orbit katkısı eklenmiş $\text{TiSe}_{3(1-x)}\text{Te}'_{3x}$ alaşımlarının bant eğrileri vardır, ancak bu alaşımlarda spin-orbit katkısı çok etkin değildir, sadece Fermi civarındaki bantlarda küçük yarılmalar gözlenmiştir.

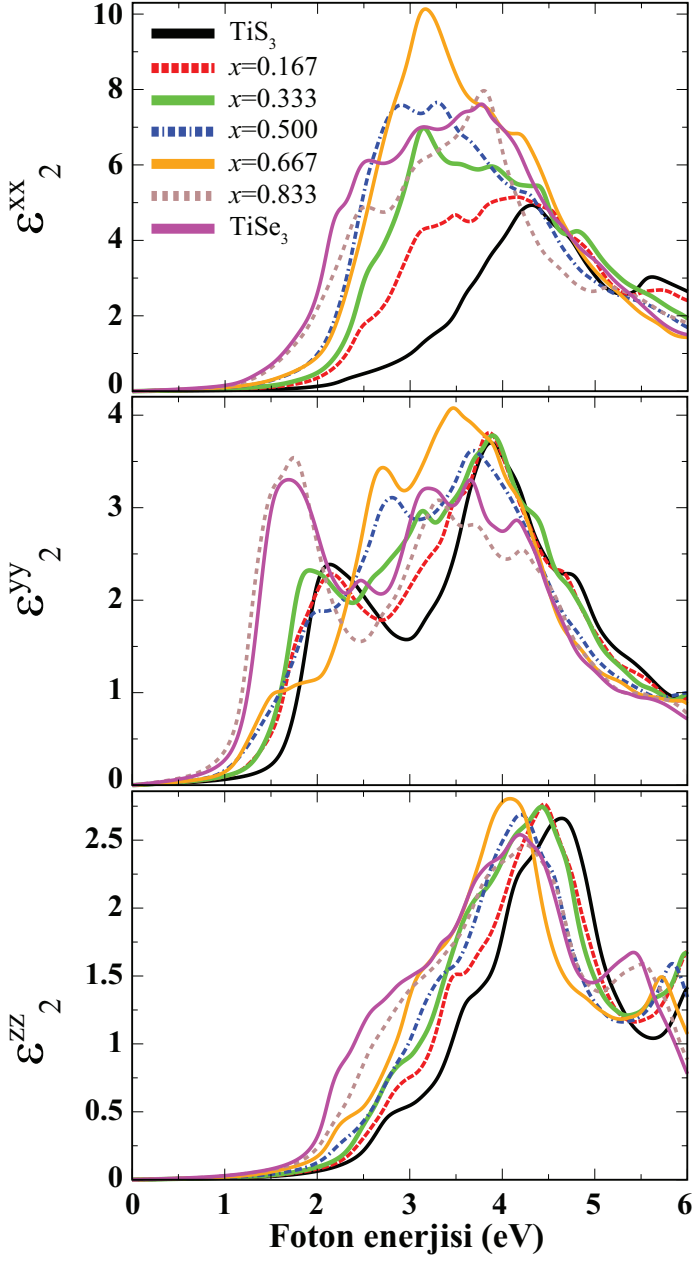
$\text{TiSe}_{3(1-x)}\text{Te}'_{3x}$ alaşımlarına benzer şekilde $\text{TiTe}_{3(1-x)}\text{Se}'_{3x}$ alaşımlarında da sülfür atomunun katkısı yapıların metalden yarıiletkenine geçişini sağlayamamıştır. $x=0.833$ sülfür katkısında bile tellür atomunun p -orbitalinin katkısı nedeni ile Fermi seviyesini kesen bantlar vardır. Ancak diğer alaşımlar ile kıyasladığımızda iletkenlik bantlarının üst enerji seviyelerine, valans bantlarının da alt enerji seviyelerine doğru kaydığı görülmektedir. Bu durumda sırasıyla valans bant maksimumu 30 meV, iletkenlik bant minimumu da 116 meV Fermi seviyesinin üstünde ve altında bulunmaktadır ki bu değerler yarı metal sınırları içerisinde



Şekil 6.15. Kohesif enerjisi büyük olan $\text{TiTe}_{3(1-x)}\text{Se}'_{3x}$ tek tabakalarının PBE+SOC metodu kullanılarak elde edilen elektronik bant yapıları, yeşil çizgiler Se atomunun p orbitalinden gelen katkıları, kırmızı çizgiler ise Te atomunun p orbitalinden gelen katkıları göstermektedir. Fermi enerjisi sıfır enerjisine çekilmiştir.

sayılmaktadır. Tek tabaka $\text{TiS}_{3(1-x)}\text{Se}'_{3x}$ alaşımları 1.2 eV ile 0.5 eV arasında sahip oldukları bant aralıkları nedeni ile kızıl ötesi bölgede çalışacak optik aygıtlarda kullanım için oldukça elverişli malzemelerdir. Bu yüzden $\text{TiS}_{3(1-x)}\text{Se}'_{3x}$ kristalleri içerisindeki bir elektronun gelen fotona verdiği tepkileri incelemek son derece önemlidir. Bunun için bu tez çalışmasında kohesif enerjileri en büyük olan $\text{TiS}_{3(1-x)}\text{Se}'_{3x}$ tek tabakalarının frekansa bağlı dielektrik fonksiyonları hesaplandı. Bu hesaplamalar için optimize olmuş yapılar kullanıldı. Dielektrik yanıt fonksiyonu ve onun bileşenlerinin bulunması ile ilgili gerekli teorik bilgi kuramsal temeller altında verilmiştir. Şekil 6.16'da $\text{TiS}_{3(1-x)}\text{Se}'_{3x}$ yapılarının sanal dielektrik fonksiyonlarının gelen foton enerjisine göre grafikleri verilmiştir. $\text{TiS}_{3(1-x)}\text{Se}'_{3x}$ tek tabakalarının örgü sabitlerinin a ve b bileşenleri birbirine eşit olmadığı için polarizasyon vektörü uygulanan dış elektrik alan ile paralel değildir. Bundan dolayı dielektrik fonksiyonunun sanal kısımları ($\epsilon_2^{xx} \neq \epsilon_2^{yy} \neq \epsilon_2^{zz}$) aynı foton enerjisi için aynı değere sahip değildirler. Şekil 6.16'dan görüldüğü üzere yalın TiSe_3 için ϵ_2^{xx} eşik enerjisi ~ 0.6 eV civarında başlar ve TiS_3 için 1.5 eV'ye kadar değişir. Bu enerji değerleri soğurmanın yakın kızılötesi bölgeden başladığını

göstermektedir. Buna rağmen ilk pikler TiSe_3 ve $x=0.833$ için 2.5 eV civarında iken yapıdaki selenyum katkısının azalması ile TiS_3 'e doğru 4.4 eV değerine doğru kaymaktadır. Bu enerji aralıkları görünür bölge ile ultraviyole bölgeye karşılık gelmektedir. Bu enerji büyüklüklerindeki elektron geçişleri, Şekil 6.8 ve Şekil 6.13'den anlaşılacağı üzere sülfür, selenyum atomlarının valans bantlarındaki bağlı p-orbitalerinden iletkenlik bandındaki titanyum atomlarının d-orbitallerine karşılık gelir. ϵ_2^{xx} dielektrik fonksiyonunun davranışına ters olarak ϵ_2^{yy} dielektrik fonksiyonu için eşik enerjisi tüm yapılar için 0.5 eV'den başlamaktadır. Burada ilk pikler yakın kızılötesi bölgeye yakın olarak TiSe_3 yapısı için ~ 1.7 eV'de, TiS_3 için ise ~ 2.1 eV'de görülmektedir. Yalnız TiS_3 ve TiSe_3 için elde edilen bu eğriler literatür ile de uyum içerisindedir. Şekil 6.16'dan görüldüğü üzere dielektrik fonksiyonunun tüm bileşenleri için en büyük değerler d3 isimlendirmesine sahip olan $x=0.667$ alaşımına aittir. Bunun sebebi Bader yük analizi sonuçlarında bahsedilen polarizasyondan kaynaklı olabilir. Bu alaşımda selenyum atomları yapı içerisindeki titanyum ve sülfür atomlarından oluşan dörtlüyü dışarıdan kaplamaktadır (Şekil 6.11'e bakınız), böylece pozitif ve negatif yük dağılımı diğer alaşımlara göre daha lokalize olarak dağılmıştır bu sebeple bu kristal dış bir elektromanyetik alan içerisine konulduğunda polarizasyon diğer tüm alaşımlara göre daha fazla olacaktır. Daha büyük polarizasyon daha büyük dielektrik fonksiyonun oluşmasına neden olacaktır. Anizotropik dielektrik fonksiyona sahip olan $\text{TiS}_{3(1-x)}\text{Se}'_{3x}$ alaşımları gelen ışığı tek bir polarizasyon yönünde geçirirken, diğer polarizasyon yönünde ışığı soğuracak ya da yansıtacaktır. Bu sebeple $\text{TiS}_{3(1-x)}\text{Se}'_{3x}$ alaşımları analizör, polarizör olarak kullanılmaya uygun malzemeledir, ayrıca eşik enerjilerinin yakın kızılötesi bölgede olmaları nedeni ile kızılötesi dedektör yapımında da kullanılabilirler.



Şekil 6.16. $\text{TiS}_{3(1-x)}\text{Se}_{3x}$ tek tabakalarının dielektrik fonksiyonunun sanal kısımlarının (ϵ_2^{xx} , ϵ_2^{yy} , and ϵ_2^{zz}) foton enerjisine göre değişimi.

7. Sonuç ve Tartışma

İki boyutlu tek tabaka grafinin 2004 yılında Novoselov ve Geim tarafından sentezlenmesi düşük boyutlu malzeme biliminde çığır açtı. Yapılan araştırmalar grafin ve silisenin iki boyutlu yapısının elektronik özelliklerinin kuantum etkilerinden dolayı üç boyutlu yapısından daha etkin olduğunu gösteriyor. Bu bilgi, araştırmacıları bu yapılara benzer başka malzemelerin var olup olmadığı sorusunun cevabını bulmaya itti. Yapılan çalışmalar III-V grubu elementlerinin de (BN, AlN, BSb, v.b) grafin benzeri hekzagonal yapıya sahip olduklarını gösterdi. Grup III-V bileşiklerinin sahip oldukları atomların birbirleri ile iyonik bağ yapması, bu malzemelerin yüksek sıcaklıklarda da verimli olarak çalışabileceklerinin göstergesidir. Ayrıca bu bileşikler çeşitli enerji bant aralıklarına sahip yarıiletken malzemelerdir. Öte yandan, platin (Pt) ve gümüş (Ag) atomlarının oluşturduğu yüzeyler veya nano parçacıklar yüksek katalitik aktivite göstermektedir. Yapılan çalışmalarda bunların birleşimi olan PtAg bimetalik nano yapıların katalitik aktivitelerinin aynı cins atom içeren nano yapılardan daha yüksek olduğu bulunmuştur. [129–131]

Tüm bu verilerden yola çıkarak yapılan bu tez çalışmasında (4×4) h-BN tek tabaka üzerinde, aralarındaki yük geçişleri sayesinde yapısal olarak kararlı, bükülmüş (2×2) PtAg tek tabakası elde edildi. PtAg yapısının tek başına iki boyutta tabakalı yapı oluşturamayacağı, BN tabakası üzerinden uzaklaştırıldıkça yapının bozulduğu bulundu. Yapılan hesaplamalar sonucunda PtAg/BN yapısının ferromanyetik durumunun antiferromanyetik durumdan enerjetik olarak daha kararlı olduğu, spin-yukarı için 0.55 eV, spin-aşağı için ise 0.73 eV enerji aralığına sahip, $3.70 \mu_B$ manyetik momenti olan yarıiletken bir sistem olduğu bulundu. Bu iki katmanlı yapının spintronik malzemelerin dizayn edilmesinde kullanılması öngörülmektedir. Platin ve platin oksit nano kümelerinin h-AlN tek tabakalı yapısı ile olan etkileşimlerinin incelenmesinde ise; Pt, O ve Pt_xO_y kümelerinin tek tabakalı AlN ye tutunma ve yerdeğiştirme işlemlerinin incelenen malzemenin elektronik ve

manyetik özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği görüldü. Örneğin Al yerine Pt konulması ile oluşturulan kusurlu yapı $1.0 \mu_B$ manyetik momente sahip yarı metal bir sistem iken, Al ile O yer değiştirildiğinde yine $1.0 \mu_B$ manyetik momente sahip yarıiletken malzeme elde edildi. Bu tez çalışmasında incelenen bir başka grup III-V bileşenlerinden olan BSb'nin boşluk kusuru ile manyetik özellik kazanmadığı, B ve Sb atomlarının sıra değiştirdiği noktasal kusur hariç incelenen tüm kusurlar ile iki boyutlu hekzagonal BSb'nin metalik özellik kazandığı gösterildi. BSb'den elde edilen farklı genişlikteki nano şeritlerin ve bu nano şeritlerin kenar atomlarının hidrojen ile doyurulmasının yapının elektronik bant aralığına doğrudan etki ettiği ve p bir tamsayı olmak üzere kenar atomları hidrojenlenmiş BSb nano şeritlerin bant aralıklarının $3p-1$, $3p$ ve $3p+1$ serilerine uyacak şekilde artıp azaldığı bulundu. Bu sonuçların kuantum dot malzemelerin yapımında önemli veriler olabileceği düşünülmektedir.

Grup IV elementlerinden silikonun, tek tabakalı iki boyutlu yapısı olan silisenin üzerinde gümüş atomu sayısının artması ile sıfır bant aralığına sahip silisenin metal ya da 0.11 eV bant aralığına sahip yarıiletken olduğu bulundu. Bu çalışma ile gümüş yüzeyi üzerinde büyütülen silisenin üzerine büyütme sırasında kaçması olası olan gümüş atomlarının yapının elektronik özelliğine olan etkisinin anlaşılmasına yardımcı olunacağı sanılmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında silisen yüzeyi üzerine yapılan diğer bir çalışmada, platin atomunun silisene tutunması veya silikon atomları ile yer değiştirmesi sonucu sırası ile 26 meV'lik bant aralığına sahip yarıiletken ya da metal sistemler elde edildi. Elde edilen sonuçlar gösterdi ki; yalın silisen yüzeyi kolayca oksitlenebilirken Pt atomu ile etkileşime giren silisen oksitlenmeye karşı daha dayanıklıdır. Silisen-Pt sistemleri CO_2 , CH_4 , O_2 ve H_2 molekülleri ile zayıf olarak bağlanır ve bu sebeple hidrojen depolamaya uygun malzemeler değildirler. Ayrıca yapılan bu çalışmada silisen-Pt yüzeylerinin LH mekanizması ile CO gazının oksitlenmesine uygun olmadığı fakat ER mekanizması ile CO ve O_2 moleküllerinden CO_2 gazının elde edilebileceği

gösterildi. Grup III-V bileşenlerinden olan BSb'nin aksine grup IV elementlerinin birleşimi ile oluşturulan GeC tek tabakasında oluşturulan noktasal boşluk kusurları ile 0.31 eV ile 1.74 eV bant aralıklarında değişen yarıiletken sistemler elde edildi. Ayrıca GeC yapısındaki tek Ge boşluğu sisteme $4 \mu_B$ 'lik bir manyetizasyon kazandırmıştır.

İki boyutta grup V elementlerinin sahip olduğu bükülmüş ve buruşuk yapılarına ek olarak bu tez çalışmasında nitrojen atomu hariç diğer tüm grup V atomları için geçerli olan yeni bir yapının varlığı ortaya kondu. Buna göre bükülmüş yapıda fakat altıgen yerine, sekizgen ve dörtgen halkaların birleşiminden oluşmuş s/o-X yapıları mekanik, dinamik ve termal olarak kararlılık göstermektedir ve 3 eV ile 0.15 eV arasında değişen bant aralıklarına sahip yarıiletken malzemelerdir. Hesaplanan oluşum enerjileri bu yapıların deneysel olarak elde edilebileceğini göstermektedir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarından bir tanesi olan lityum-iyon bataryalarının geliştirilmesi için yüksek sayıda lityum atomu depolayabilen, yapısal olarak kararlı, depolanan lityum atomunun yapı üzerinde kolay ve hızlıca hareket edebildiği, aynı zamanda hacimsel ağırlığı az olan yüksek verimli anot malzemelerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada MX_2 (M= Mo, W; X= O, S, Se, Te) geçiş metal dikalkojenlerinin lityum iyon bataryalarında kullanılabilirliği araştırıldı. Tek lityum atomunun yapılara en sıkı tutunduğu bölgeler belirlendi ve tek lityum atomu için 1.42 eV ile 3.10 eV arasında yüksek tutunma enerjileri elde edildi. 0.93 eV (MoO_2) ve 1.79 eV (WS_2) arasında değişen doğrudan bant aralıklarına sahip tüm MX_2 tek tabaka yarıiletkenleri tek lityum atomunun yapıya tutunması ile metalik özellik kazanmıştır. Lityum atomunun yapılar üzerinde difüz etmesi için gerekli minimum enerji değerleri NEB metodu ile belirlendi ve lityum-iyon bataryası olarak kullanılan pek çok malzemeden daha düşük olarak 0.15 eV ile 0.28 eV arasında bulundu. Ayrıca lityum atomunun

yapılar üzerindeki hareketinin hızını belirleyecek olan difüzyon katsayıları 10^{-7} ile 10^{-9} cm²/s mertebesinde oldukça yüksek olarak belirlendi. Yapılara tutunacak lityum sayısını tayin etmek için tek tabaka MX₂'lerin her iki yüzeyine de lityum atomu yerleştirildi ve lityum atomlarının oksijenli bileşenler hariç MX₂ deki aynı metal atomuna alttan ve üstten olacak şekilde bağlanmayı tercih ettiği bulundu. MoO₂ ve WO₂ de ise lityum atomunun çukur bölgesine en sıkı tutunduğu ve iki lityum atomunun çukur bölgesinde altlı üstlü olacak şekilde yerleştiği bulunmuştur. Lityum sayısı kademeli olarak artırıldığında, yapıların üzerindeki lityum sayısı onsekiz olduğunda dahi lityum başına düşen tutunma enerjisi değerinin yüksek olduğu ve lityum atomlarının yapı üzerinde kümelenmediği ortaya çıkarıldı. Ayrıca MoS_{2(x-1)}Se_{2x} (x=0.33, 0.67, 0.83) alaşımlarının lityum iyon bataryaları için uygun olup olmadığı araştırıldı. MoS_{2(x-1)}Se_{2x} alaşımlarının bant aralığının MoS₂'den MoSe₂'ye gidildikçe 1.62 eV'den 1.43 eV'ye lineer olarak azaldığı bulundu. MoS_{2(x-1)}Se_{2x} alaşımları da tek bir lityum atomunun tutunması ile yarıiletkenlerden metale dönmektedir. Tek tabaka MoS₂ ve MoSe₂ için lityum atomunun difüz etmesi için gerekli enerji bariyeri değeri 0.19 eV ile 0.24 eV iken MoS_{2(x-1)}Se_{2x} alaşımında x=0.33, 0.67 ve 0.83 için bu değerler sırası ile 0.32 eV, 0.54 eV ve 0.39 eV olmaktadır. Bu değerler her ne kadar büyük görünsede, Li₂FeP₂O₇ (pyrophosphate), Li₂M(SO₄)₂ (M=Fe, Mn, Co) (sulfate cathodes), veya 1T-MoS₂ gibi hali hazırda ticari olarak kullanılan pek çok elektrotun sahip olduğu enerji bariyeri değerlerinden düşük ya da yakındır. Ayrıca MoS_{2(x-1)}Se_{2x} alaşımlarında lityum atomunun yapıların üst bölgesinden alt bölgesine geçme olasılıkları araştırıldı ve MoS₂ için lityum atomunun çukur bölgesinden karşı tarafa geçmesi için gerekli olan enerji değeri 2.45 eV olarak hesaplandı. Bu değer yapıya selenyum atomunun katkısı artıkça azaldı ve MoSe₂ için 1.28 eV bulundu. Elde edilen bu enerji değerleri lityum atomunun ilk olarak MoS_{2(x-1)}Se_{2x} alaşımlarının üst yüzeylerine tutunacağını gösterdi. Bu tez çalışması ile metal

dikalkojenlerin lityum iyon bataryaları için uygun birer anot malzeme olacağı teorik olarak kanıtlandı ve deneysel çalışmalar için uygun veriler elde edildi.

Sahip oldukları bant aralıklarının çok geniş bir skalada olmasından dolayı metal kalkojenlerin ve/veya onların alaşımlarının kızılötesi dedektör yapımında kullanılması fikri pek çok araştırmacının ilgisini çekmektedir. Bu tez çalışmasında literatürde bilinen mevcut metal kalkojenlerin yerine hekzagonal ve tetragonal yapıda kararlı olmayan, Peierls distorsiyonu ile kararlı olan iki boyutlu tek tabaka RuS_2 ve RuSe_2 yapıları teorik olarak elde edildi. Sahip oldukları bant aralıkları PBE (HSE) hesaplamaları sonucunda sırası ile 0.75 eV (1.69 eV) ve 0.80 eV (1.68 eV) olarak tayin edildi. İki boyutta RuS_2 ve RuSe_2 yarıiletkenleri henüz deneysel olarak elde edilmediğinden, elektronik bant aralıklarını belirlemek için PBE0 ve B3LYP hibrit fonksiyonları da kullanıldı. Yapılar benzer elektronik bant yapısına sahip olsa da, bant aralıkları HSE değerlerine göre PBE0 için ~ 0.4 eV, B3LYP için ~ 0.7 eV daha geniş elde edildi. Elde edilen yapıların düzlem içi bükülme direnci RuS_2 için $C_x=C_y=99$ (J/m²) ve RuSe_2 için $C_x=C_y=85$ (J/m²) olarak hesaplandı ki bu değer tek tabaka olarak sentezlenebilen MoS_2 , MoSe_2 gibi malzemelerin bükülme dirençlerinden küçük olsa da pek çok grup III-V bileşeninden, silisenin veya germanenin bükülme direnci değerinden büyüktür. Bu bize elde edilen yapıların esnekliğinin iyi olduğunu söylemektedir. Yapılar sahip oldukları bant aralıkları nedeni ile görünür bölgede olmasından dolayı, kızılötesi dedektör yapımında kullanmaya uygun değildir. Ancak iki ve üç tabakalı RuS_2 ve RuSe_2 metal dikalkojenleri AA istiflenmesi türünde büyütürler ve bant aralıkları RuS_2 için iki tabakada 0.36 eV, üç tabakada 0.27 eV ye daralırken, RuSe_2 için ise iki tabakalı yapıda 0.42 eV, üç tabakalı yapıda 0.23 eV olur. Böylece yapılara herhangi bir yabancı atom katkısı olmadan sadece tabaka sayısını artırarak kızılötesi bölgede çalışabilecek termal ve dinamik olarak kararlı yeni yarıiletken metal dikalkojenler teorik olarak elde edildi. Hesaplanan optik spektrum eğrilerinin elektronik bant yapıları ile uyumlu olduğu ayrıca gösterildi.

Metal dikalkojenlerin iki boyutta göstermiş oldukları ilginç özellikler nedeni ile, üç boyutta tıpkı MX_2 'ler gibi tabakalı olarak büyüyen metal trikalkojenlerinde iki boyutta sahip oldukları özelliklerin incelenmesi gerekliliğini ortaya koymuştur. Özellikle TiS_3 nano şeritlerinin deneysel olarak elde edilmesi ile teorisyenler bu yeni MX_3 malzemelerine yönelmişlerdir. Literatürden bilindiği üzere MX_2 alaşımları yalın hallerinden çok farklı özellikler gösterebilmektedir ve MX_2 alaşımları ile ilgili sayısız araştırma var iken MX_3 alaşımları ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu tez çalışmasında $TiX_{3(1-x)}X'_{3x}$ ($X, X' = S, Se, Te$ ve $x=0.167, 0.333, 0.500, 0.667$ ve 0.833 olmak üzere) alaşımlarının yapısal kararlılıkları, elektronik ve optik özellikleri ayrıntılı olarak incelendi. Elde edilen sonuçlara göre alaşımların yapısal ve elektronik özellikleri kimyasal kompozisyona, katkılanan kalkojen sayısına ve türüne son derece bağlıdır. $TiS_{3(1-x)}Se'_{3x}$ alaşımları için selenyum atomunun yapı içerisindeki yeri ve sayısı değiştikçe alaşımların bant aralığı değişmekte ancak elde edilen yeni yapılar yarıiletken olarak kalmaktadır. $TiS_{3(1-x)}Se'_{3x}$ alaşımlarının bant aralıkları HSE hesap sonuçlarına göre kızılötesi bölgesinin içinde olan $\sim 0.5eV$ ile $1.2eV$ arasında değişmektedir. TiS_3 ya da $TiSe_3$ yapılarına tellür atomunun katkısı ise tellür atomunun sayısı ve yapı içindeki konumundan bağımsız olarak tüm alaşımlara metal ya da yarı metal özellik kazandırmaktadır. Tellür içeren alaşımlar yarıiletken hallerinden daha küçük öz direnç sahip olacakları için elektrot olarak kullanılabilirler. Ayrıca, $TiS_{3(1-x)}Se'_{3x}$ alaşımlarının sahip oldukları bant aralıkları, bu malzemelerin kızılötesi dedektör olarak kullanılmalarına imkan sağlayacak niteliktedir. Elde edilen veriler tezin istenilen amaca ulaştığını göstermektedir ve verilerin analizleri bilimsel çevreler ile paylaşılarak tezin literatüre önemli katkılarda bulunması sağlanmıştır. Elde edilen verilerin deneysel çalışmalara ışık tutacak nitelikte olması beklenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. ve Firsov, A.A. 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, 306: 666-669.
- [2] Lalmi, B., Oughaddou, H., Enriquez, H., Kara, A., Vizzini, S., Ealet, B. ve Aufray, B. 2010. Epitaxial growth of a silicene sheet. **Appl. Phys. Lett.**, 97: 223109.
- [3] Vogt, P., De Padova, P., Quaresima, C., Avila, J., Frantzeskakis, E., Asensio, M.C., Resta, A., Ealet, B., ve Le Lay, G. 2012. Silicene: compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon. **Phys. Rev. Lett.**, 108: 155501.
- [4] Cahangirov, S., Özcelik, V.O., Xian, L., Avila, J., Cho, S., Asensio, M.C., Ciraci, S. ve Rubio, A. 2014. Atomic structure of the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ phase of silicene on Ag(111). **Phys. Rev. B**, 90: 035448.
- [5] Feng, B., Ding, Z., Meng, S., Yao, Y., He, X., Cheng, P., Chen, L. ve Wu, K. 2012. Evidence of silicene in honeycomb structures of silicon on Ag(111). **Nano Lett.**, 12: 3507-3511.
- [6] Tarascon, J.M. 2010. Is lithium the new gold? **Nature Chemistry**, 2: 510.
- [7] Palacin, M.R. 2009. Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective. **Chemical Society Reviews**, 38.9: 2565-2575.
- [8] Cheng, F., Liang, J., Tao, Z. ve Chen, J. 2011. Functional materials for rechargeable batteries. **Advanced Materials**, 19.23(15): 1695-1715.
- [9] Peng, B. ve Chen, J. 2009. Functional materials with high-efficiency energy storage and conversion for batteries and fuel cells. **Coordination Chemistry Reviews**, 253(23-24): 2805-2813.
- [10] Goodenough, J.B. ve Kim, Y. 2010. Challenges for Rechargeable Li Batteries. **Chemistry of Materials**, 22(3): 587-603.
- [11] Xiong, R., He, H., Guo, H. ve Ding, Y. 2011. Modeling for Lithium-Ion Battery used in Electric Vehicles. **Procedia Engineering**, 15: 2869-2874.
- [12] Islam, M.S. 2010. Recent atomistic modelling studies of energy materials: batteries included. **Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, 368(1923): 3255-3267.

- [13] Scrosati, B. ve Garche, J. 2010. Lithium batteries: Status, prospects and future. **Journal of Power Sources**, 195: 2419-2430.
- [14] Nandi, D.K., Sen, U.K., Choudhury, D., Mitra, S. ve Sarkar, S.K. 2014. Atomic Layer Deposited MoS₂ as a Carbon and Binder Free Anode in Li-ion Battery. **Electrochimica Acta**, 146, 706-713.
- [15] Wu, H. ve Cui, Y. 2012. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries. **Nano Today**, 7: 414-429.
- [16] Yu, D.Y.W., Lee, R.L., Yi, R., Chiam, S.Y. ve Tran, P.D. 2014. Electrochemical characterization of novel layered Cu₂MS₄ materials for Li-ion batteries (M=Mo). **Electrochimica Acta**, 115: 337-343.
- [17] Kucinskis, G., Bajars, G. ve Kleperis, J. 2013. Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review. **Journal of Power Sources**, 240: 66-79.
- [18] Mukherjee, R., Thomas, A.V., Krishnamurthy, A. ve Koratkar, N. 2012. Photothermally Reduced Graphene as High-Power Anodes for Lithium-Ion Batteries. **ACS Nano**, 6(9): 7867-7878.
- [19] Yang, S., Feng, X., Zhi, L., Cao, Q., Maier, J. ve Müllen, K. 2010. Nanographene-Constructed Hollow Carbon Spheres and Their Favorable Electroactivity with Respect to Lithium Storage. **Adv Mater.**, 22: 838-842.
- [20] Chen, Y., Lu, Z., Zhou, L., Mai, Y.W. ve Huang, H. 2012. Triple-coaxial electrospun amorphous carbon nanotubes with hollow graphitic carbon nanospheres for high-performance Li ion batteries. **Energy Environ Sci.**, 5: 7898-7902.
- [21] Zaghib, K., Nadeau, G. ve Kinoshita, K. 2000. Effect of Graphite Particle Size on Irreversible Capacity Loss. **J. Electrochem Soc.**, 147(6): 2110-2115.
- [22] Liang, C., Gao, M., Pan, H., Liu, Y. ve Yan, M. 2013. Lithium alloys and metal oxides as high-capacity anode materials for lithium-ion batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, 575: 246-256.
- [23] Subramanian, V., Karki, A., Gnanasekar, K.I., Eddy, F.P. ve Rambabu, B. 2006. Nanocrystalline TiO₂ (anatase) for Li-ion batteries. **Journal of Power Sources**, 159: 186-192.
- [24] Liu, Z., Andreev, Y.G., Armstrong, A.R., Brutti, S., Renc, Y. ve Bruce, P.G. 2013. Nanostructured TiO₂(B): the effect of size and shape on anode properties for Li-ion batteries. **Progress in Natural Science: Materials International**, 23(3): 235-244.

- [25] Xu, X., Liu, W., Kim, Y. ve Cho, J. 2014. Nanostructured transition metal sulfides for lithium ion batteries: Progress and challenges. **Nano Today**, 9(5): 604-630.
- [26] Huang, S., Liu, X., Yu, L.Q. ve Chen, J. 2009. Pyrite film synthesized for lithium-ion batteries. **J. Alloys Compd.**, 472: L9-L12.
- [27] Zhang, D., Mai, Y.J., Xiang, J.Y., Xia, X.H., Qiao, Y.Q. ve Tu, J.P. 2012. FeS₂/C composite as an anode for lithium ion batteries with enhanced reversible capacity. **J. Power Sources**, 217: 229-235.
- [28] Liu, L., Yuan, Z.Z., Qiu, C.X. ve Liu, J.C. 2013. A novel FeS₂/CNT micro-spherical cathode material with enhanced electrochemical characteristics for lithium-ion batteries. **Solid State Ionics**, 241: 25-29.
- [29] Wang, Q., Jiao, L., Han, Y., Du, H., Peng, W., Huan, Q., Song, D., Si, Y., Wang, Y. ve Yuan, H. 2011. CoS₂ Hollow Spheres: Fabrication and Their Application in Lithium-Ion Batteries. **J.Phys. Chem. C**, 115(16): 8300-8304.
- [30] Shi, W., Zhu, J., Rui, X., Cao, X., Chen, C., Zhang, H., Hng, H.H. ve Yan, Q. 2012. Controlled synthesis of carbon-coated cobalt sulfide nanostructures in oil phase with enhanced li storage performances. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 4(6): 2999-3006.
- [31] Xie, J., Liu, S., Cao, G., Zhu, T. ve Zhao, X. 2013. Self-assembly of CoS₂/graphene nanoarchitecture by a facile one-pot route and its improved electrochemical Li-storage properties. **Nano Energy**, 2(1): 49-56.
- [32] Huang, G.C., Chen, T., Wang, Z., Chang, K. ve Chen, W.X. 2013. Synthesis and electro-chemical performances of cobalt sulfides/grapheme nanocomposite as anode material of Li-ion battery. **J. Power Sources**, 235: 122-128.
- [33] Qiu, B., Zhao, X.Y. ve Xia, D.G. 2013. In situ synthesis of CoS₂/RGO nanocomposites with enhanced electrode performance for lithium-ion batteries. **J. Alloys Compd.**, 579: 372-376.
- [34] Liu, X.J., Xu, Z.Z., Ahn, H.J., Lyu, S.K. ve Ahn, I.S. 2012. Electrochemical characteristics of cathode materials NiS₂ and Fe-doped NiS₂ synthesized by mechanical alloying for lithium-ion batteries. **Powder Technol.**, 229: 24-29.
- [35] Mahmood, N., Zhang, C. ve Hou, Y. 2013. Nickel Sulfide/Nitrogen-Doped Graphene Composites: Phase-Controlled Synthesis and High

Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries. **Small**, 9: 1321-1328.

- [36] Liu, Y., Qiao, Y., Zhang, W.X., Li, Z., Hu, X.L., Yuan, L.X. ve Huang, Y.H. 2012. Coral-like α -MnS composites with N-doped carbon as anode materials for high-performance lithium-ion batteries. **J. Mater. Chem.**, 22: 24026-24033.
- [37] Joensen, P., Frindt, R.F. ve Morrison, S.R. 1986. Single-layer MoS₂. **Mater. Res. Bull.** 21: 457-461.
- [38] Santa-Ana, M.A., Sanchez, V. ve Gonzalez, G. 1995. Temperature effects on the diffusion of lithium in MoS₂ **Electrochim. Acta**, 40(11): 1773-1775.
- [39] Yang, D. ve Frindt, R.F. 1996. Li-intercalation and exfoliation of WS₂. **J. Phys. Chem. Solids**, 57: 1113-1116.
- [40] Gordon, R., Yang, D., Crozier, E., Jiang, D. ve Frindt, R.F. 2002. Structures of exfoliated single layers of WS₂, MoS₂, and MoSe₂ in aqueous suspension. **Phys. Rev. B**, 65: 125407.
- [41] Yin, Z., Li, H., Li, H., Jiang, L., Shi, Y., Sun, Y. ve Lu, G. 2012. Single-layer MoS₂ phototransistors. **ACS Nano**, 6(1): 74-80.
- [42] Bollinger, M.V., Jacobsen, K.W. ve Norskov, J.K. 2003. Atomic and electronic structure of MoS₂ nanoparticles. **Phys. Rev. B**, 67: 085410.
- [43] Şahin, H. ve Senger, R.T. 2008. First-principles calculations of spin-dependent conductance of graphene flakes. **Phys. Rev. B**, 78: 205423.
- [44] Şahin, H., Senger, R.T. ve Ciraci, S. 2010. Spintronic properties of zigzag-edged triangular graphene flakes. **J. of App. Phys.**, 108: 074301.
- [45] Wang, Y. Zhen Ou, J., Balendhran, S., Chrimes, A.F., Mortazavi, M., Yao, D.D., Field, M.R., Latham, K., Bansal, V., Friend, J.R., Zhuiykov, S., Medhekar, N.V., Strano, M.S. ve Kalantar-zadeh, K. 2013. Electrochemical control of photoluminescence in two-dimensional MoS₂ nanoflakes. **ACS Nano**, 7(11): 10083-10093.
- [46] Beuvier, T., Richard-Plouet, M., Mancini-Le Granvalet, M., Brousse, T., Crosnier, O. ve Brohan, L. 2010. TiO₂(B) Nanoribbons As Negative Electrode Material for Lithium Ion Batteries with High Rate Performance. **Inorg. Chem.** 49(18): 8457-8464.

- [47] Li, Y., Wu, D., Zhou, Z., Cabrera, C.R. ve Chen, Z. 2012. Enhanced Li Adsorption and Diffusion on MoS₂ Zigzag Nanoribbons by Edge Effects: A Computational Study. **J. Phys. Chem. Lett.**, 3(16): 2221-2227.
- [48] Yang, S., Li, D., Zhang, T., Tao, Z. ve Chen, J. 2012. First-Principles Study of Zigzag MoS₂ Nanoribbon As a Promising Cathode Material for Rechargeable Mg Batteries. **J. Phys. Chem. C**, 116(1): 1307-1312.
- [49] Liu, S., Yin, H., Wang, H. ve He, J. 2013. Electrochemical performance of WO₂ modified LiFePO₄/C cathode material for lithium-ion batteries. **J. of Alloys and Compounds**, 561: 129-134.
- [50] Fang, X., Yu, X., Liao, S., Shi, Y., Hu, Y.S., Wang, Z. ve Stucky, G.D. 2012. Lithium storage performance in ordered mesoporous MoS₂ electrode material. **Microporous and Mesoporous Materials**, 151: 418-423.
- [51] Morales, J., Santos, J. ve Tirado, J.L. 1996. Electrochemical studies of lithium and sodium intercalation in MoSe₂. **Solid State Ionics**, 83: 57-64.
- [52] Chen, F., Wang, J., Li, B., Yao, C., Bao, H. ve Shi, Y. 2014. Nanocasting synthesis of ordered mesoporous crystalline WSe₂ as anode material for Li-ion batteries. **Materials Letters**, 136: 191-194.
- [53] Chen, H.J., Huang, J., Lei, X.L., Wu, M.S., Liu, G., Ouyang, C.Y. ve Xu, B. 2013. Adsorption and Diffusion of Lithium on MoS₂ Monolayer: The Role of Strain and Concentration. **Int. J. Electrochem. Sci.**, 8: 2196-2203.
- [54] Ersan, F., Ozaydin, H.D., Göçlü, G. ve Akturk, E. 2017. Theoretical investigation of lithium adsorption, diffusion and coverage on MX₂ (M= Mo, W; X= O, S, Se, Te) monolayers. **Appl. Surf. Sci.**,
- [55] Xu, B., Wang, L., Chen, H.J., Zhao, J., Liu, G. ve Wu, M.S. 2014. Adsorption and diffusion of lithium on 1T-MoS₂ monolayer. **Computational Materials Science**, 93: 86-90.
- [56] Shi, Y., Guo, B., Corr, S.A., Shi, Q., Hu, Y.S., Heier, K.R., Chen, L., Seshadri, R. ve Stucky, G.D. 2009. Ordered Mesoporous Metallic MoO₂ Materials with Highly Reversible Lithium Storage Capacity. **Nano Letters**, 9(12): 4215-4220.
- [57] Lach-hab, M., Papaconstantopoulos, D.A. ve Mehl, M.J. 2002. Electronic structure calculations of lead chalcogenides PbS, PbSe, PbTe. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 63(5): 833-841.

- [58] Albanesi, E.A., Peltzer y Blanca, E.L. ve Petukhov, A.G. 2005. Calculated optical spectra of IV-VI semiconductors PbS, PbSe and PbTe. **Computational Materials Science**, 32(1): 85-95.
- [59] Metzger, W.K., Wanlass, M.W., Ellingson, R.J., Ahrenkiel, R.K. ve Carapella, J.J. 2001. Auger recombination in low-band-gap n-type InGaAs. **Appl. Phys. Lett.**, 79: 3272.
- [60] Maruyama, T., Garwin, E.L., Prepost, R., Zapalac, G.H., Smith, J.S. ve Walker J.D. 1991. Observation of strain-enhanced electron-spin polarization in photoemission from InGaAs. **Phys. Rev. Lett.**, 66: 2376.
- [61] Massidda, S., Continenza, A., Freeman, A.J., de Pascale, T.M., Meloni, F. ve Serra M. 1990. Structural and electronic properties of narrow-band-gap semiconductors: InP, InAs, and InSb. **Phys. Rev. B**, 41: 12079.
- [62] Schulman, J.N. ve McGill, T.C. 1979. The CdTe/HgTe superlattice: Proposal for a new infrared material. **Appl. Phys. Lett.**, 34: 663.
- [63] Smith, D.L., McGill, T.C. ve Schulman, J.N. 1983. Advantages of the HgTe-CdTe superlattice as an infrared detector material. **Appl. Phys. Lett.**, 43: 180.
- [64] Triboulet, R., Lasbley, A., Toulouse, B. ve Granger, R. 1986. Growth and characterization of bulk HgZnTe crystals. **Journal of Crystal Growth**, 79(2): 695-700.
- [65] Schall, M., Helm, H. ve Keiding, S.R. 1999. Far Infrared Properties of Electro-Optic Crystals Measured by THz Time-Domain Spectroscopy. **International Journal of Infrared and Millimeter Waves**, 20(4): 595-604.
- [66] Barker Jr, A.S. ve Tinkham, M. 1963. Far-Infrared Dielectric Measurements on Potassium Dihydrogen Phosphate, Triglycine Sulfate, and Rutile. **J. Chem. Phys.**, 38, 2257.
- [67] Li, Y., Tongay, S., Yue, Q., Kang, J., Wu, J. ve Li, J. 2013. Metal to semiconductor transition in metallic transition metal dichalcogenides. **J. Appl. Phys.**, 114: 174307.
- [68] Yang, S., Tongay, S., Li, Y., Yue, Q., Xia, J.B., Li, S.S., Li J. ve Wei, S.H. 2014. Layer-dependent electrical and optoelectronic responses of ReSe₂ nanosheet transistors **Nanoscale**, 6: 7226-7231.
- [69] Şahin, H., Tongay, S., Horzum, S., Fan, W., Zhou, J., Li, J., Wu, J. ve Peeters, F.M. 2013. Anomalous Raman spectra and thickness-dependent electronic properties of WSe₂ **Phys. Rev. B**, 87: 165409.

- [70] Yang, S., Tongay, S., Yue, Q., Li, Y., Li, B. ve Lu, F. 2014. High-Performance Few-layer Mo-doped ReSe₂ Nanosheet Photodetectors **Scientific Reports**, 4: 5442.
- [71] Kocer, H., Butun, S., Palacios, E., Liu, Z., Tongay, S., Fu, D., Wang, K., Wu, J. ve Aydin, K. 2015. Intensity tunable infrared broadband absorbers based on VO₂ phase transition using planar layered thin films. **Scientific Reports**, 5: 13384.
- [72] Chitara, B., Panchakarla, L.S., Krupanidhi, S.B. ve Rao, C.N.R. 2011. Infrared Photodetectors Based on Reduced Graphene Oxide and Graphene Nanoribbons. **Adv. Mater.**, 23: 5419-5424.
- [73] Horzum, S., Sahin, H., Cahangirov, S., Cudazzo, P., Rubio, A., Serin, T. ve Peeters, F.M. 2013. Phonon softening and direct to indirect band gap crossover in strained single-layer MoSe₂ **Phys. Rev. B**, 87: 125415.
- [74] Kaxiras, E. 2003. Atomic and Electronic Structure of Solids. **Cambridge University Press**.
- [75] Born, M. ve Oppenheimer, R. 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, 389(20): 457-484.
- [76] Kohanoff, J. 2006. Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules, Theory and Computational Methods. **Cambridge University Press**.
- [77] Hartree, D.R. 1928. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, 24: 89-110.
- [78] Fock, V. 1930. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik**, 61: 126.
- [79] Dirac, P.A.M. 1930. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. **Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.**, 26: 376.
- [80] Slater, J.C. 1928. The Self Consistent Field and the Structure of Atoms. **Phys.Rev.**, 32: 339.
- [81] Slater, J.C. 1951. A Simplification of the Hartree-Fock Method. **Phys. Rev.**, 81: 385.
- [82] Thomas, L.H. 1927. The calculation of atomic fields. **Proc. Cambridge Phil. Soc.**, 23(5): 542-548.

- [83] Fermi, E. 1928. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. **Zeitschrift für Physik**, 48(1): 73-79.
- [84] Plaskett, J.S. 1952. The Theory of the Thomas-Fermi Electron Density. **Proceedings of the Physical Society. Section A**, 66(2): 178.
- [85] Parr, R.G. ve Ghosh, S.K. 1986. Thomas-Fermi theory for atomic systems. **Proc. Nati. Acad. Sci.**, 83: 3577-3579.
- [86] Hohenberg, P. ve Kohn, W. 1964. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev. B**, 136: 864-871.
- [87] Martin, R.M. 2004. Electronic Strucuture Basic Theory and Practical Methods. **Cambridge University press**.
- [88] Kohn, W. ve Sham, L.J. 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev. A**, 140: 1133-1138.
- [89] Becke, A.D. 1993. A new mixing of hartreefock and local density-functional theories. **The Journal of Chemical Physics**, 98(2): 1372.
- [90] Kittel, C. 1996. Introduction to solid state physics. 6th edition. **John Wiley & Sons, Inc.**
- [91] Feynman. R.P. 1939. Forces in Molecules. **Phys. Rev.**, 56: 340.
- [92] Gajdoš, M., Hummer, K., Kresse, G., Furthmüller, J. ve Bechstedt, F. 2006. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. **Phys. Rev. B**, 73: 045112.
- [93] Perdew, J.P., Burke, K. ve Ernzerhof, M. 1996. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, 77: 3865.
- [94] Monkhorst, H.J. ve Pack, J.D. 1976. On special points for brillouin zone integrations. **Phys. Rev. B**, 13: 5188.
- [95] Broyden, C.G. 1970. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms 1. General considerations. **J. Inst. Math. Appl.**, 6: 76-90.
- [96] Teter, M.P., Payne, M.C. ve Allan, D.C. 1989. Solution of Schrödinger's equation for large systems. **Phys. Rev. B**, 40:
- [97] Bylander, D.M., Kleinman, L. ve Lee, S. Self-consistent calculations of the energy bands and bonding properties of $B_{12}C_3$. 1990. **Phys. Rev. B**, 42: 1394.

- [98] Henkelman, G., Arnaldsson, A., ve Jonsson, H. 2006. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. **Comput. Mater. Sci.**, 36(3): 354-360.
- [99] Lowdin, P.O. 1950. On the nonorthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals. **J. Chem. Phys.**, 18: 365.
- [100] Grimme, S. 2006. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **Journal of Computational Chemistry**, 27(15): 1787-1799.
- [101] Berland, K., Cooper, V.R., Lee, K., Schröder, E., Thonhauser, T., Hyldgaard, P. ve Lundqvist, B.I. 2015. van der Waals forces in density functional theory: a review of the vdW-DF method. **Rep. Prog. Phys.**, 78: 066501.
- [102] Heyd, J., Scuseria, G.E. ve Ernzerhof, M. 2003. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. **J. Chem. Phys.**, 118: 8207.
- [103] Krukau, A.V., Vydrov, O.A., Izmaylov, A.F. ve Scuseria, G.E. 2006. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. **J. Chem. Phys.**, 125: 224106.
- [104] Mori-Sánchez, P., Cohen, A.J. ve Yang, W. 2008. Localization and Delocalization Errors in Density Functional Theory and Implications for Band-Gap Prediction. **Phys. Rev. Lett.**, 100: 146401.
- [105] Henkelman, G., Uberuaga, B.P. ve Jonsson, H.A. 2000. Climbing Image Nudged Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths. **J. Chem. Phys.**, 113: 9901.
- [106] Togo, A. ve Tanaka, I. 2015. First principles phonon calculations in materials science. **Scr. Mater.** 108: 1-5.
- [107] Topsakal, M., Cahangirov, S. ve Ciraci, S. 2010. The response of mechanical and electronic properties of graphane to the elastic strain. **Appl. Phys. Lett.**, 96: 091912.
- [108] Geim, A.K. ve Novoselov, K.S. 2007. The rise of graphene. **Nat. Mater.**, 6: 183.
- [109] Martinez, J.C., Jalil, M.B.A. ve Tan, S.G. 2010. Klein tunneling and zitterbewegung and the formation of a polarized pân junction in graphene. **Appl. Phys. Lett.**, 97: 062111.

- [110] Tian, J.F., Jauregui, L.A., Lopez, G., Cao, H. ve Chen, Y.P. 2010. Ambipolar graphene field effect transistors by local metal side gates. **Appl. Phys. Lett.**, 96: 263110.
- [111] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigorieva, I.V., Dubonos, S.V. ve Firsov, A.A. 2005. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. **Nature** 438: 197.
- [112] Ostrovsky, P.M., Gornyi, I.V. ve Mirlin, A.D. 2008. Theory of anomalous quantum hall effects in graphene. **Phys. Rev. B**, 77: 195430.
- [113] Dávila, M.E. ve Le Lay, G. Few layer epitaxial germanene: a novel two-dimensional Dirac material. **Scientific Reports**, 6: 20714.
- [114] Zhang, L., Bampoulis, P., Rudenko, A.N., Yao, Q., van Houselt, A., Poelsema, B., Katsnelson, M.I. ve Zandvliet, H.J.W. 2016. Structural and Electronic Properties of Germanene on MoS₂. **Phys. Rev. Lett.**, 116: 256804, Erratum: **Phys. Rev. Lett.**, 117, 059902 (2016).
- [115] Feng-feng, Z., Wei-jiong, C., Yong, X., Chun-lei, G., Dan-dan, G., Can-hua, L., Dong, Q., Shou-Cheng, Z. ve Jin-feng, J. 2015. Epitaxial growth of two-dimensional stanene. **Nature Materials** 14: 1020-1025.
- [116] Kadioglu, Y., Ersan, F., Gökoğlu, G., Aktürk, O.Ü. ve Aktürk, E. 2016. Adsorption of alkali and alkaline-earth metal atoms on stanene: A first-principles study. **Materials Chemistry and Physics**, 180: 326-331.
- [117] Cahangirov, S., Topsakal, M., Aktürk, E., Sahin, H. ve Ciraci, S. 2009. Two- and one- dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. **Phys. Rev. Lett.**, 102: 236804.
- [118] Lü, T.Y., Liao, X.X., Wang, H.Q. ve Zheng, J.C. 2012. Tuning the indirect→direct band gap transition of SiC, GeC and SnC monolayer in a graphene-like honeycomb structure by strain engineering: a quasiparticle GW study. **J. Mater. Chem.**, 22: 10062-10068.
- [119] Mannix, A.J., Zhou, X.F., Kiraly, B., Wood, J.D., Alducin, D., Myers, B.D., Liu, X., Fisher, B.L., Santiago, U., Guest, J.R., Yacaman, M.J., Ponce, A., Oganov, A.R., Hersam, M.C. ve Guisinger, N.P. 2015. Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs. **Nanomaterials**, 350(6267): 1513-1516.
- [120] Xie, Q., Yuan, J., Yu, N., Wang, L. ve Wang, J. 2017. Prediction of new group IV-V-VI monolayer semiconductors based on first principle calculation. **Computational Materials Science**, 135: 160-164.

- [121] Li, P., Zhou, R. ve Zeng, X.C. 2014. The search for the most stable structures of silicon-carbon monolayer compounds. **Nanoscale**, 6: 11685-11691.
- [122] Wang, J., Dong, B., Guo, H., Yang, T., Zhu, Z., Hu, G., Saito, R. ve Zhang, Z. 2017. Stability and electronic properties of two-dimensional indium iodide. **Phys. Rev. B**, 95: 045404.
- [123] Sahin, H., Cahangirov, S., Topsakal, M., Bekaroglu, E., Akturk, E., Senger, R.T. ve Ciraci, S. 2009. Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: first-principles calculations. **Phys. Rev. B**, 80: 155453.
- [124] Ataca, C. ve Ciraci, S. 2010. Functionalization of BN honeycomb structure by adsorption and substitution of foreign atoms. **Phys. Rev. B**, 82: 165402.
- [125] Zhou, Y.G., Jiang, X.D., Duan, G., Gao, F. ve Zu, X.T. 2010. Spin and band-gap engineering in copper-doped BN sheet. **Chem. Phys. Lett.**, 491: 203.
- [126] Azevedo, S., Kaschny, J.R., de Castilho, C.M.C. ve de Brito Mota, F. 2009. Electronic structure of defects in a boron nitride monolayer. **Eur. Phys. J. B**, 67: 507-512.
- [127] Zhou, Y.G., Yang, P., Sun, X., Wang, Z.G., Zu, X.T. ve Gao, F. 2011. First-principles study of the noble metal-doped BN layer. **J. Appl. Phys.**, 109: 084308.
- [128] Thomas, J.M. ve Thomas, W.J. 1997. Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, **VCH-Wiley**, Weinheim.
- [129] Matczak, P. 2011. Computational study of the adsorption of molecular hydrogen on PdAg, PdAu, PtAg, and PtAu dimers. **Reac. Kinet. Mech. Cat.**, 102: 1-20.
- [130] Schaal, M.T., Hyman, M.P., Rangan, M., Ma, S., Williams, C.T., Monnier, J.R. ve Medlin, J.W. 2009. Theoretical and experimental studies of Ag-Pt interactions for supported Ag-Pt bimetallic catalysts. **Surf. Sci.**, 603: 690-696.
- [131] Temgire, M.K., Bellare, J. ve Joshi, S.S. 2011. Gamma radiolytic formation of alloyed Ag-Pt nanocolloids. **Adv. Phys. Chem.**, 2011: 249097.
- [132] Ersan, F., Gökoğlu, G. ve Aktürk, E. 2014. Bimetallic two-dimensional PtAg coverage on h-BN substrate: First-principles calculations. **Appl. Surf. Sci.**, 303: 306-311.

- [133] Lau, D.S.P. ve Ji, X.H. 2011. Synthesis and Properties of Aluminum Nitride Nanostructures. **Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices**, Bölüm4 103-136.
- [134] Ambacher, O. 1998. Growth and applications of Group III-nitrides. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 31(20): 2653.
- [135] Ersan, F., Akcay, A., Gökoğlu, G. ve Aktürk, E. 2015. Interactions of h-AlN monolayer with platinum, oxygen, and their clusters. **Chem. Phys.**, 455: 73-80.
- [136] Zaoui, A. ve Ferhat, M. 2001. High-Pressure Structural Phase Transition of BSb. **Phys. Status Solidi b**, 225: 15-9.
- [137] Bağcı, S., Duman, S., Tütüncü, H.M., Srivastava, G.P. 2008. Ab initio calculations of the structure, electronic states and phonon dispersion of the BSb(110) surface. **J. Phys.: Conf. Ser.**, 100(7): 072013.
- [138] Murnaghan, F.D. 1944. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. **Proc. Natl Acad. Sci.**, 30: 244-7.
- [139] Ersan, F., Gökoğlu, G. ve Aktürk, E. 2014. Electronic structure of BSb defective monolayers and nanoribbons. **J. Phys.: Condens. Matter**, 26: 325303 (8sayfa).
- [140] Meng, L., Wang, Y., Zhang, L., Du, S., Wu, R., Li, L., Zhang, Y., Li, G., Zhou, H., Hofer, W.A. ve Gao, H.J. 2013. Buckled silicene formation on Ir(111). **Nano Lett.**, 13(2): 685.
- [141] Fleurence, A., Friedlein, R., Ozaki, T., Kawai, H., Wang, Y. ve Yamada-Takamura, Y. 2012. Experimental evidence for epitaxial silicene on diboride thin films. **Phys. Rev. Lett.**, 108: 245501.
- [142] Le Lay, G., De Padova, P., Resta, A., Bruhn, T. ve Vogt, P. 2012. Epitaxial silicene: can it be strongly strained? **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 45: 392001.
- [143] Moras, P., Montes, T.O., Sheverdyaeva, P.M., Locatelli, A. ve Carbone, C. 2014. Coexistence of multiple silicene phases in silicon grown on Ag(111). **J. Phys. Condens. Matter**, 26: 185001.
- [144] Ersan, F., Arslanalp, Ö., Gökoğlu, G. ve Aktürk, E. 2014. Effects of silver adatoms on the electronic structure of silicene. **Appl. Surf. Sci.**, 311: 9-13.
- [145] Ni, Z., Zhong, H., Jiang, X., Quhe, R., Wang, Y., Shi, J. ve Lu, J. 2014. Tunable Band Gap and Doping Type in Silicene by Surface Adsorption: towards Tunneling Transistors. **Nanoscale**, 6: 7609-7618.

- [146] Ersan, F., Arslanalp, Ö., Gökoğlu, G. ve Aktürk, E. 2016. Effect of adatoms and molecules on the physical properties of platinum-doped and -substituted silicene: A first-principles investigation. **Appl. Surf. Sci.**, 371: 314-321.
- [147] Li, C., Yang, S., Li, S.S., Xia, J.B. ve Li, J. 2013. Au-decorated silicene: design of a high-activity catalyst toward CO oxidation. **J. Phys. Chem. C**, 117: 483-488.
- [148] Tang, Y., Yang, Z. ve Dai, X. 2012. A theoretical simulation on the catalytic oxidation of CO on Pt/graphene. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 14: 16566-16572.
- [149] Li, Y., Zhou, Z., Yu, G., Chen, W. ve Chen, Z. 2010. CO catalytic oxidation on iron-embedded graphene: computational quest for low-cost nanocatalysts. **J. Phys. Chem. C**, 114: 6250-6254.
- [150] Liu, X., Duan, T., Sui, Y., Menga, C. ve Han, Y. 2014. Copper atoms embedded in hexagonal boron nitride as potential catalysts for CO oxidation: a first-principles investigation. **RSC Adv.**, 4: 38750-38760.
- [151] Lu, Y.H., Zhou, M., Zhang, C. ve Feng, Y.P. 2009. Metal-embedded graphene: a possible catalyst with high activity. **J. Phys. Chem. C**, 113: 20156-20160.
- [152] Lim, S.H., Phonthammachai, N., Zhong, Z.Y., Teo, J. ve White, T.J. 2009. Robust gold-decorated silica-titania pebbles for low-temperature CO catalytic oxidation. **Langmuir**, 25(16): 9480-9486.
- [153] An, W., Pei, Y. ve Zeng, X.C. 2008. CO oxidation catalyzed by single-walled helical gold nanotube. **Nano Lett.**, 8: 195-202.
- [154] Ersan, F., Gökçe, A.G. ve Aktürk, E. 2016. Point defects in hexagonal germanium carbide monolayer: A first-principles calculation. **Appl. Surf. Sci.**, 389: 1-6.
- [155] Ersan, F., Aktürk, E. ve Ciraci, S. 2016. Stable single-layer structure of group-V elements. **Phys. Rev. B**, 94: 245417 (9 sayfa).
- [156] Li, L., Yu, Y., Ye, G.J., Ge, Q., Ou, X., Wu, H., Feng, D., Chen, X.H. ve Zhang, Y. 2014. Black phosphorus field-effect transistors. **Nat. Nanotechnol.**, 9: 372.
- [157] Özçelik, V.O., Aktürk, O.Ü., Durgun, E. ve Ciraci, S. 2015. Prediction of a two-dimensional crystalline structure of nitrogen atoms. **Phys. Rev B**, 92: 125420.

- [158] Zhu, Z. ve Tománek, D. 2014. Semiconducting Layered Blue Phosphorus: A Computational Study. **Phys. Rev. Lett.**, 112: 176802.
- [159] Guan, J., Zhu, Z. ve Tománek, D. 2014. Tiling Phosphorene. **ACS Nano**, 8: 12763-12768.
- [160] Wu, M., Fu, H., Zhou, L., Yao, K. ve Zeng, X.C. 2015. Nine New Phosphorene Polymorphs with Non-Honeycomb Structures: A Much Extended Family. **Nano Lett.**, 15: 3557-3562.
- [161] Kamal, C. ve Ezawa, M. 2015. Arsenene: Two-dimensional buckled and puckered honeycomb arsenic systems. **Phys. Rev. B**, 91: 085423.
- [162] Zhang, Z., Xie, J., Yang, D., Wang, Y., Si, M. ve Xue, D. 2015. Manifestation of unexpected semiconducting properties in few-layer orthorhombic arsenene. **Appl. Phys. Express**, 8: 055201.
- [163] Kecik, D., Durgun, E., ve Ciraci, S. 2016. Stability of single-layer and multilayer arsenene and their mechanical and electronic properties. **Phys. Rev. B**, 94: 205409.
- [164] Kecik, D., Durgun, E., ve Ciraci, S. 2016. Optical properties of single-layer and bilayer arsenene phases. **Phys. Rev. B**, 94: 205410.
- [165] Ersan, F., Aktürk, E. ve Ciraci, S. 2016. Interaction of Adatoms and Molecules with Single-Layer Arsenene Phases. **J. Phys. Chem. C**, 120: 14345.
- [166] Aktürk, O.Ü., Özçelik, V.O. ve Ciraci, S. 2015. Single-layer crystalline phases of antimony: Antimonenes. **Phys. Rev. B**, 91: 235446.
- [167] Aktürk, O.Ü., Aktürk, E. ve Ciraci, S. Effects of adatoms and physisorbed molecules on the physical properties of antimonene. **Phys. Rev. B**, 93: 035450.
- [168] Zhang, S., Yan, Z., Li, Y., Chen, Z. ve Zeng, H. 2015. Atomically thin arsenene and antimonene: semimetal-semiconductor and indirect-direct band-gap transitions.. **Angew. Chem.**, 127: 3155-3158.
- [169] Zhang, S., Xie, M., Li, F., Yan, Z., Li, Y., Kan, E., Liu, W., Chen, Z. ve Zeng, H. 2016. Semiconducting Group 15 Monolayers: A Broad Range of Band Gaps and High Carrier Mobilities. **Angew. Chem.** 128: 1698-1701.
- [170] Wang, G., Pandey, R. ve Karna, S.P. 2015. Atomically thin group v elemental films: theoretical investigations of antimonene allotropes.. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 7: 11490-11496.

- [171] Cheng, L., Liu, H., Tan, X., Zhang, J., Wei, J., Lv, H., Shi, J. ve Tang, X. 2014. Thermoelectric properties of a monolayer bismuth. **J. Phys. Chem. C**, 118: 904-910.
- [172] Díaz-Sánchez, L.E., Romero, A.H., Cardona, M., Kremer, R.K. ve Gonze, X. 2007. Effect of the Spin-Orbit Interaction on the Thermodynamic Properties of Crystals: Specific Heat of Bismuth. **Phys. Rev. Lett.**, 99: 165504.
- [173] Iwasaki, H. ve Kikegawa, T. 1997. Structural Systematics of the High-Pressure Phases of Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth. **Acta Crystallogr. Sect. B**, 53: 353-357
- [174] Aktürk, E., Aktürk, O.Ü. ve Ciraci, S. 2016. Single and bilayer bismuthene: Stability at high temperature and mechanical and electronic properties. **Phys. Rev. B**, 94: 014115.
- [175] Yu, W., Niu, C.Y., Zhu, Z., Wang, X. ve Zhang, W.B. 2016. Atomically thin binary VâV compound semiconductor: a first-principles study. **J. Mater. Chem. C**, 4: 6581-6587
- [176] Kou, L., Tan, X., Ma, Y., Tahini, H., Zhou, L., Sun, Z., Du, A., Chen, C. ve Smith, S.C. 2015. Tetragonal bismuth bilayer: a stable and robust quantum spin hall insulator. **2D Mater.**, 2: 045010.
- [177] Ataca, C., Sahin, H. ve Ciraci, S. 2012. Stable, Single-Layer MX₂ Transition-Metal Oxides and Dichalcogenides in a Honeycomb-Like Structure. **J. Phys. Chem. C**, 116: 8983-8999.
- [178] Ersan, F., Ozaydin, H.D., Gökoğlu, G. ve Aktürk, E. 2017. Theoretical investigation of lithium adsorption, diffusion and coverage on MX₂ (M= Mo, W; X= O, S, Se, Te) monolayers. **Appl. Surf. Sci.**, 425: 301-306.
- [179] Zhou, L.J., Hou, Z.F. ve Wu, L.M. 2012. First-Principles Study of Lithium Adsorption and Diffusion on Graphene with Point Defects. **J. Phys. Chem. C**, 116: 21780-21787.
- [180] Setiadi, J., Arnold, M.D. ve Ford, M.J. 2013. Li-Ion Adsorption and Diffusion on Two-Dimensional Silicon with Defects: A First Principles Study. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 5: 10690-10695.
- [181] Tritsarlis, G.A., Kaxiras, E., Meng, S. ve Wang, E. 2013. Adsorption and Diffusion of Lithium on Layered Silicon for Li-Ion Storage. **Nano Lett.**, 13: 2258-2263.

- [182] Deng, S., Wang, L., Hou, T. ve Li, Y. 2015. Two-Dimensional MnO_2 as a Better Cathode Material for Lithium Ion Batteries. **J. Phys. Chem. C**, 119: 28783-28788.
- [183] Wang, H., Wang, X., Wang, L., Wang, J., Jiang, D., Li, G., Zhang, Y., Zhong, H. ve Jiang, Y. 2015. Phase Transition Mechanism and Electrochemical Properties of Nanocrystalline MoSe_2 as Anode Materials for High Performance Lithium-Ion Battery. **J. Phys. Chem. C**, 119: 10197-10205.
- [184] Pan, H., Lu, X., Yu, X., Hu, Y.S., Li, H., Yang, X.Q. ve Chen, L. 2013. Sodium Storage and Transport Properties in Layered $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries. **Adv. Energy Mater.**, 3: 1186-1194.
- [185] Yu, P., Popov, B.N., Ritter, J.A. ve White, R.E. 1999. Determination of the Lithium Ion Diffusion Coefficient in Graphite. **Journal of The Electrochemical Society**, 146: 8-14.
- [186] Kang, J., Tongay, S., Li, J. ve Wu, J. 2013. Monolayer Semiconducting Transition Metal Dichalcogenide Alloys: Stability and Band Bowing. **J. Appl. Phys.**, 113: 143703.
- [187] Ersan, F., Gökoğlu, G. ve Aktürk, E. 2015. Adsorption and Diffusion of Lithium on Monolayer Transition Metal Dichalcogenides $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ Alloys. **J. Phys. Chem. C**, 119: 28648-28653.
- [188] Kang, J., Tongay, S., Li, J. ve Wu, J. 2013. Monolayer Semiconducting Transition Metal Dichalcogenide Alloys: Stability and Band Bowing. **J. Appl. Phys.**, 113: 143703.
- [189] Clark, J.M., Nishimura, S.I., Yamada, A. ve Islam, M.S. 2012. High Voltage Pyrophosphate Cathode: Insights into Local Structure and Lithium-Diffusion Pathways. **Angew. Chem., Int. Ed.**, 51: 13149-13153.
- [190] Clark, J.M., Eames, C., Reynaud, M., Rousse, G., Chotard, J.N., Tarascon, J.M. ve Islam, M.S. 2014. High Voltage Sulphate Cathodes $\text{Li}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2$ (M=Fe, Mn, Co): Atomic-Scale Studies of Lithium Diffusion. **J. Mater. Chem. A**, 2: 7446.
- [191] Xu, B., Wang, L., Chen, H., Zhao, J., Liu, G. ve Wu, M. 2014. Adsorption and Diffusion of Lithium on 1T- MoS_2 Monolayer. **Comput. Mater. Sci.**, 93: 86-90.

- [192] Vaterlaus, H.P., Bichsel, R., Lévy, F. ve Berger, H. 1985. RuS₂ and RuSe₂ single crystals: a study of phonons, optical absorption and electronic properties. **J. Phys. C Solid State Phys.**, 18: 6063-6074.
- [193] Ersan, F., Cahangirov, S., Gökoğlu, G., Rubio, A. ve Aktürk, E. 2016. Stable monolayer honeycomb-like structures of RuX₂ (X= S, Se). **Phys. Rev. B**, 94: 155415 (8 sayfa).
- [194] Calandra, M. 2013. Chemically exfoliated single-layer MoS₂: Stability, lattice dynamics, and catalytic adsorption from first principles. **Phys. Rev. B**, 88: 245428.
- [195] Tongay, S., Sahin, H., Ko, C., Luce, A., Fan, W., Liu, K., Zhou, J., Huang, Y.S., Ho, C.H., Yan, J., Ogletree, D.F., Aloni, S., Ji, J., Li, S., Li, J., Peeters, F.M., Wu, J. 2014. Monolayer behaviour in bulk ReS₂ due to electronic and vibrational decoupling. **Nat Commun.**, 5: 3252.
- [196] Keum, D.H., Cho, S., Kim, J.H., Choe, D.H., Sung, H.J., Kan, M., Kang, H., Hwang, J.Y., Kim, S.W., Yang, H., Chang, K.J. ve Lee, Y.H. 2015. Bandgap opening in few-layered monoclinic MoTe₂. **Nature Physics**, 11: 482-486.
- [197] Yu, Z.G., Cai, Y. ve Zhang, Y.W. 2015. Robust Direct Bandgap Characteristics of One- and Two-Dimensional ReS₂. **Sci. Rep.**, 5: 13783.
- [198] Ghorbani-Asl, M., Kuc, A., Mirò, P. ve Heine, T. 2016. A SingleâMaterial Logical Junction Based on 2D Crystal PdS₂. **Adv. Mater.**, 28: 853.
- [199] Island, J.O., Buscema, M., Barawi, M., Clamagirand, J.M., Ares, J.R., Sánchez, C., Ferrer, I.J., Steele, G.A., van der Zant, H.S.J. ve Castellanos-Gomez, A. 2014. Ultrahigh Photoresponse of Few-Layer TiS₃ Nanoribbon Transistors. **Advanced Optical Materials**, 2: 641-645.
- [200] Island, J.O., Barawi, M., Biele, R., Almazán, A., Clamagirand, J.M., Ares, J.R., Sánchez, C., van der Zant, H.S., Álvarez, J.V., D'Agosta, R., Ferrer, I.J. ve Castellanos-Gomez A. 2015. TiS₃ transistors with tailored morphology and electrical properties. **Adv Mater.**, 27(16): 2595-601.
- [201] Dai, J. ve Zeng, X.C. 2015. Titanium Trisulfide Monolayer: Theoretical Prediction of a New Direct-Gap Semiconductor with High and Anisotropic Carrier Mobility. **Angewandte Chemie**, 127(26): 7682-7686.
- [202] Island, J.O., Biele, R., Barawi, M., Clamagirand, J.M., Ares, J.R., Sánchez, C., van der Zant, H.S.J., Ferrer, I.J., D'Agosta, R. ve Castellanos-Gomez,

A. 2016. Titanium trisulfide (TiS_3): a 2D semiconductor with quasi-1D optical and electronic properties. **Scientific Reports**, 6: 22214.

ÖZ GEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Fatih ERSAN
Doğum Yeri ve Tarihi : Aydın, 07.10.1982

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Ege Üniversitesi
Fen Fak., Fizik Böl.
Yüksek Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fak., Fizik Böl.
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar
-SCI :

Ersan F., Gökoğlu G., Aktürk E., 2014. Bimetallic two-dimensional PtAg coverage on h-BN substrate: First-principles calculations, **Appl. Surf. Sci.**, 303, pp.306-311.

Ersan F., Arslanalp Ö., Gökoğlu G., Aktürk E., 2014. Effects of silver adatoms on the electronic structure of silicene, **Appl. Surf. Sci.**, 311, pp.9-13.

Ersan F., Gökoğlu G., Aktürk E., 2014. Electronic structure of BSb defective monolayers and nanoribbons, **J. Phys.: Condens. Matter**, 26(325303) (8pp).

Ersan F., Akçay A., Gökoğlu G., Aktürk E., 2015. Interactions of h-AlN monolayer with platinum, oxygen, and their clusters, **Chem. Phys.**, 455, pp.73-80.

Ersan F., Gökoğlu G., Aktürk E., 2015. Adsorption and Diffusion of Lithium on Monolayer Transition Metal Dichalcogenides ($\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$) Alloys, **J. Phys. Chem. C** 119, pp.28648-28653.

Ersan F., Arslanalp Ö., Gökoğlu G., Aktürk E., 2016. Effect of adatoms and molecules on the physical properties of platinum-doped and -substituted silicene: A first-principles investigation, **Appl. Surf. Sci.**

371, pp.314-321.

Ersan F., Aktürk E., Çıracı S., 2016. Interaction of Adatoms and Molecules with Single-Layer Arsenene Phases, **J. Phys. Chem. C** 120, pp.14345-14355.

Ersan F., Kadioğlu Y., Gökoğlu G., Aktürk O. Ü., Aktürk E., 2016. T-ZrS₂ nanoribbons: structure and electronic properties, **Philosophical Magazine**, 96(20), pp.2074-2087.

Kadioğlu Y., Ersan F., Gökoğlu G., Aktürk O. Ü., Aktürk E., 2016. Adsorption of alkali and alkaline-earth metal atoms on stanene: A first-principles study, **Mater. Chem. Phys.** 180, pp.326-331.

Ersan F., Cahangirov S., Gökoğlu G., Rubio A., Aktürk E., 2016. Stable monolayer honeycomb-like structures of RuX₂ (X = S, Se), **Phys. Rev. B** 94, 155415.

Ersan F., Aktürk E., Çıracı S., 2016. Stable single-layer structure of group-V elements, **Phys. Rev. B** 94, 245417.

Ersan F., Gökçe A. G., Aktürk E., 2016. Point defects in hexagonal germanium carbide monolayer: A first-principles calculation, **Appl. Surf. Sci.** 389, pp.1-6.

Gökçe A. G., Ersan F., 2017. Adsorption of alkali and alkaline earth metal atoms and dimers on monolayer germanium carbide, **Philosophical Magazine** 97(3), pp.155-167.

Ersan, F., Ozaydin, H.D., Gökoğlu, G. ve Aktürk, E. 2017. Theoretical investigation of lithium adsorption, diffusion and coverage on MX₂ (M= Mo, W; X= O, S, Se, Te) monolayers. **Appl. Surf. Sci.**, 425: 301-306.

-Diğer :

Ersan F., Derin H., 2013. Effect of substrate temperature on structural and optical properties of copper sulphide thin films, **Balkan Phys. Lett.**, 21, 211025: 234-244.

b) Bildiriler

-Uluslararası :

Ersan F., Derin H., 2012. Cu₂S ince filmlerin yapısal ve optik özellikleri üzerine taşıyıcı sıcaklığının etkisi., Turkish Physical Society 29th International Physics Congress.

-Ulusal :

Ersan F., Aktürk E., 2012. Pt Nanokümelerle modifiye edilmiş tek tabaka GaN yapısı gaz sensörü olarak kullanılabilir mi?, GEFİK 2012.

Ersan F., Aktürk E., 2013. Tek tabaka hegzagonal Boron Nitrit ile desteklenmiş hegzagonal PtAg. GEFİK 2013.

Akçay A., Ersan F., Aktürk E., 2014. Platin, Oksijen ve Pt_xO_y kümelerinin tek tabaka Alüminyum Nitrat'a etkisinin incelenmesi. GEFİK 2014.

Ersan F., Aktürk E., 2015. Peierls distorsiyonu yardımıyla iki boyutlu kararlı RuX₂ (X=O, S, Se) yapılarının elde edilmesi. 4. İzmir Yoğun Madde Fiziği Toplantısı.

Ersan F., Aktürk E., 2016. Grup V elementlerinin kararlı tek tabakalı yapıları. GEFİK 2016.

c) Katıldığı Projeler

Vakumda Buharlaştırma Yöntemiyle Hazırlanan Cu₂S İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Elipsometrik İncelenmesi, BAP (Proje No: FBE-08007), Araştırmacı, 2007-2009.

Metal Kalkojenlerin Kızılötesi Dedektörlerde ve Lityum-iyon Bataryalarında Kullanılabilirliğinin Araştırılması, BAP (Proje No: FEF-16016), Araştırmacı, 2015-2017.

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl

: Adnan Menderes Üniversitesi,
Fen-Edebiyat Fak. Fizik Böl.
(2008 - ...)

İLETİŞİM

E-posta Adresi

: fatih.ersan@adu.edu.tr

Tarih

: 28.07.2017